

27213 - Química física II

Temas 1 -7

Curso 2026-2027

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

Química Cuántica (Fundamentos y Estructura atómica)

TEMA 1. Los orígenes de la Mecánica Cuántica

Los orígenes de la Mecánica Cuántica. Radiación y materia: el cuerpo negro. Efecto fotoeléctrico. Hipótesis de De Broglie. El espectro del átomo de hidrógeno y el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno. Principio de incertidumbre de Heisenberg.

Índice de contenidos:

1.1. Los orígenes de la Mecánica Cuántica	4
1.2. Radiación del cuerpo negro.	6
1.3. Efecto fotoeléctrico y fotones.....	9
1.4. Espectros atómicos	12
1.5. Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno	14
1.5.1. Postulados de la teoría de Bohr para el átomo de hidrógeno.....	14
1.6. Hipótesis de Luis de Broglie (1923):.....	17
1.6.1. Contradicción aparente de la dualidad onda partícula de la materia y de la luz...	18
1.7. Principio de incertidumbre de Heisenberg, 1927:	20
1.7.1. Mecánica cuántica	20
ANEXO 1: Unidades	21
ANEXO 2: Números complejos	22
ANEXO 3: Probabilidad y estadística	22
ANEXO 4: Coordenadas Polares Esféricas	25

1.1. Los orígenes de la Mecánica Cuántica

La mecánica cuántica estudia las leyes que gobiernan el comportamiento de las partículas microscópicas como electrones, núcleos, átomos y moléculas.

La mecánica clásica no es válida para explicar el comportamiento de los sistemas microscópicos. Los sistemas microscópicos no se comportan como nada de lo que tengamos experiencia directa. Los entes microscópicos no se comportan como bolas o como piedras, ni como pesas, péndulos o muelles, ni como nubes, ni como ondas, ni como nada que hayamos visto alguna vez.

Toda la experiencia humana directa y la intuición humana proceden de la observación del mundo macroscópico. Sabemos, incluso de forma intuitiva, cómo se comportan los objetos grandes. Pero los sistemas microscópicos no actúan de la misma forma ni tienen las mismas propiedades que los macroscópicos.

Por tanto, nuestra forma de aprender acerca del mundo microscópico deberá ser abstracta, y no por conexión con nuestra experiencia directa. La formulación de la mecánica cuántica es matemática y abstracta.

La física clásica es la física desarrollada antes de 1900. Comprende:

- La mecánica clásica o newtoniana
- La teoría de Maxwell sobre la electricidad, el magnetismo y la radiación electromagnética
- La termodinámica
- La teoría cinética de los gases

En el siglo XIX, después de que Maxwell enunciara sus leyes que unificaban la electricidad, el magnetismo y la radiación electromagnética (1860), muchos físicos creyeron que la estructura teórica de la física estaba completa. Sin embargo, en el último cuarto del siglo XIX se obtuvieron varios resultados experimentales que no podían ser explicados por la física clásica. Estos resultados condujeron al desarrollo de la teoría cuántica y la teoría de la relatividad. La comprensión de la estructura atómica, el enlace químico y la espectroscopía debe basarse en la teoría cuántica. En los sistemas estudiados en esta asignatura, no es necesario tener en cuenta de forma explícita la teoría relativista, ya que los electrones de valencia de los átomos y moléculas se mueven con velocidades mucho menores que la de la luz.

Veremos a continuación los fallos más importantes de la mecánica clásica en su aplicación a los sistemas microscópicos, así como los descubrimientos más relevantes que llevaron al desarrollo de la mecánica cuántica, y al consiguiente abandono de la mecánica clásica para la descripción de estos sistemas.

Hitos históricos

1801. Young demostró experimentalmente que la luz exhibía fenómenos de difracción e interferencia, lo que se asocia con un comportamiento ondulatorio.
1860. Maxwell: Leyes de Maxwell que unifican electricidad y magnetismo.
1885. Balmer: relación de la frecuencia con las líneas espectrales del átomo de H.
- 1886/7. Hertz: descubrimiento del efecto fotoeléctrico.
- 1887/8. Hertz: pareció que demostraba que la luz se comportaba como una onda. Detectó ondas de radio producidas por cargas eléctricas aceleradas en una chispa/bujía.
1895. Joseph J. Thomson: el electrón como partícula subatómica.
1900. Planck: Mecánica Cuántica (explicación de la relación intensidad-frecuencia de la radiación emitida por un cuerpo negro).
1904. Modelo atómico de Thomson.
1905. Einstein explicó el efecto fotoeléctrico extendiendo la hipótesis de Planck.
1907. Einstein aplicó la cuantización de la energía a las vibraciones de los átomos en un sólido y mostró que C_v de un sólido tiende a 0 cuando T tiende a 0K, en concordancia con las observaciones experimentales.
1909. Rutherford: dispersión de partículas alfa. Geiger, Marsden.
1911. Rutherford: Modelo planetario del átomo.
1913. Bohr: Cuantización de la energía al átomo de H: modelo atómico.
1923. De Broglie: aspecto ondulatorio de los electrones y otras partículas.
1925. Heisenberg, Born, Jordan: formulación de la Mecánica Cuántica usando matrices.
1926. Schrödinger: formulación de la Mecánica Cuántica usando ecuaciones diferenciales.
1927. Davisson y Germer: observación difracción de electrones.
- 1927: Heisenberg: principio de incertidumbre.
1932. Searm: fenómenos de difracción con haces de átomos de He y la molécula de H_2 .

1.2. Radiación del cuerpo negro

Según la física clásica, la luz (radiación electromagnética) es una onda formada por un campo eléctrico y otro magnético oscilantes, perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dirección de propagación de la onda. El ojo humano es sensible a radiaciones electromagnéticas cuyas frecuencias caen en el intervalo entre 4×10^{14} y $8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (longitudes de onda entre 780 y 380 nm), que es la llamada luz visible. Sin embargo, la radiación electromagnética puede tener cualquier frecuencia. Usaremos el término luz como sinónimo de radiación electromagnética, no restringido a la luz visible.

λ (lambda): longitud de onda (m, cm...)

ν (nu): frecuencia, (s^{-1} = Hertzios (Hz) = ciclos/s)

c : velocidad de la luz, velocidad de propagación de la onda (m/s, cm/s...).

$\bar{\nu}$ (número de ondas) = $1/\lambda$ (m^{-1} , cm^{-1} , ...).

$$\nu = c \frac{1}{\lambda}, \text{ o bien: } \lambda = c \frac{1}{\nu}$$

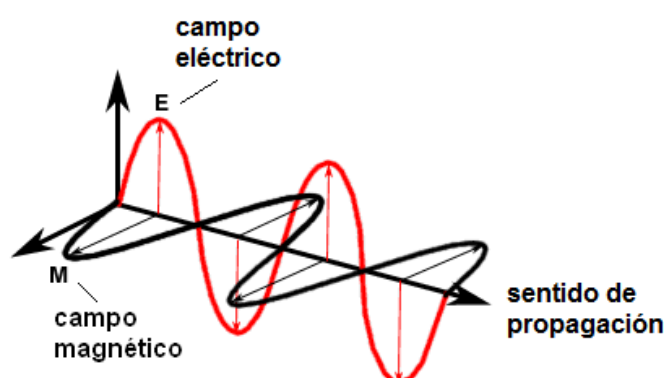


Figura 1. Oscilación de los campos eléctrico y magnético en una onda electromagnética.¹

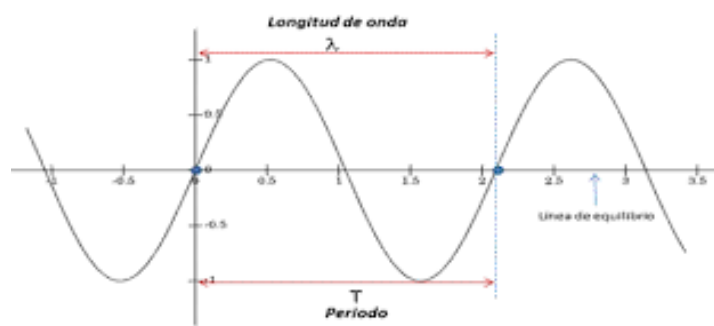


Figura 2. Onda sinusoidal.²

¹ Imagen extraída de: <https://www.newtoncbraga.com.mx/index.php/component/content/article?id=1822:curso-de-electronica-09>

² Imagen extraída de: <https://elbibliote.com/resources/Temas/html/632.php>

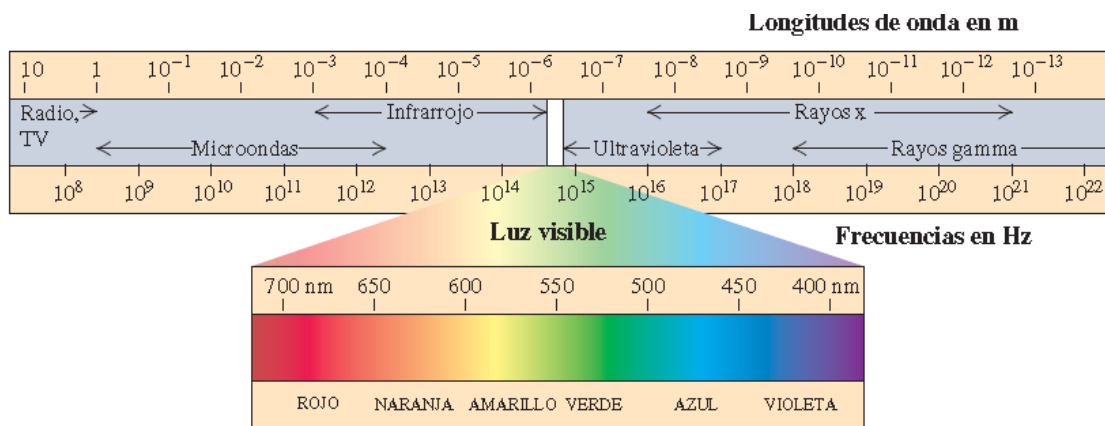


Figura 3. El espectro electromagnético. La escala es logarítmica.³

Al calentar un sólido, éste emite luz (ejemplo: un quemador de una estufa eléctrica, o el hilo de una bombilla incandescente). Las frecuencias e intensidades de la radiación emitida varían de un cuerpo a otro y con la temperatura. Un “*cuerpo ideal*” que absorbe y emite radiación de todas las frecuencias se llama “*cuerpo negro*” (ya que absorbe toda la radiación electromagnética que incide sobre él, sin reflejar ni transmitir nada) y sirve como idealización de cualquier material radiante. Una buena aproximación es una cavidad con un orificio minúsculo; la radiación que entra por el orificio se refleja repetidamente en el interior, y cada vez el cuerpo absorbe una fracción de ella, hasta que la absorbe por completo. Cuando la cavidad se calienta las paredes emiten luz, una porción de la cual escapa por el poro.

El cuerpo negro emite luz, igual que la absorbía, en todas las frecuencias. La velocidad de emisión de radiación por unidad de superficie de un cuerpo negro es función sólo de la temperatura y es independiente del material de que esté hecho. A cada temperatura, hay frecuencias en las que se emite preferentemente.

Describiremos la distribución de frecuencias de la radiación emitida por el cuerpo negro por la función $R(\nu)$, donde $R(\nu)d\nu$ es la energía con frecuencias en el rango de ν a $\nu+d\nu$ que es radiada por unidad de tiempo y por unidad de área superficial. Es decir, $R(\nu)$ representa cómo se reparte la energía radiada por un cuerpo negro entre las diferentes frecuencias. Por ejemplo, un cuerpo negro a 2000 K emite más radiación en el infrarrojo cercano que en el visible, y casi nada en el ultravioleta. La figura 4 muestra las curvas experimentales observadas a dos temperaturas. Al aumentar, el máximo se desplaza a frecuencias más altas.

³ Imagen extraída de: <https://edbar01.wordpress.com/segundo-corte/espectro-electromagnetico/>

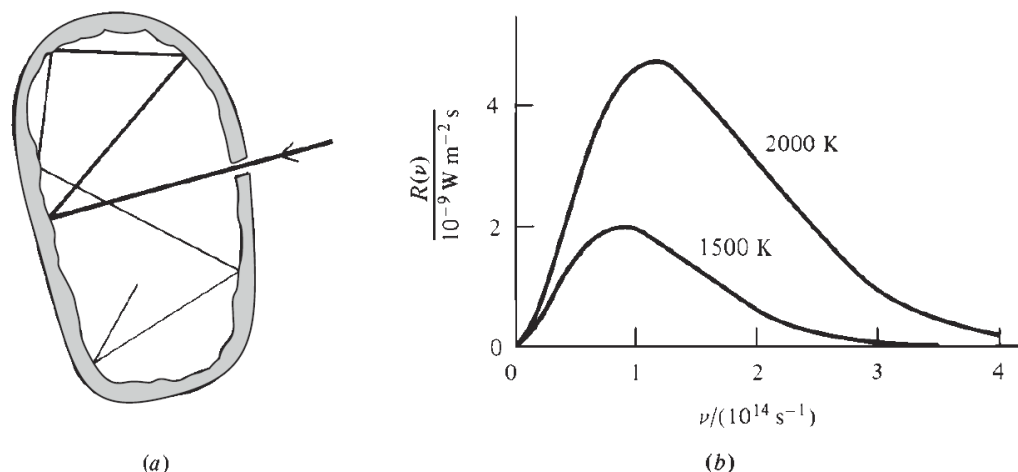


Figura 4. (a) Una cavidad que actúa como un cuerpo negro. (b) distribución de frecuencias de la radiación del cuerpo negro a dos temperaturas. (La región visible es de 4×10^{14} a $7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$).⁴

En junio de 1900, Lord Rayleigh desarrolló la expresión teórica para la radiación del cuerpo negro según la física clásica:

$$R(\nu) = \frac{2\pi kT}{c^2} \nu^2 \quad (1)$$

Siendo k la constante de Boltzmann $= 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ y c la velocidad de la luz $= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (en el vacío).

Este resultado predice que la radiación crece indefinidamente con la frecuencia, lo que implica que a frecuencias altas (ultravioleta), la energía sería infinita, lo cual carece de sentido físico. Por ello, esta predicción también se conoce como “*catástrofe ultravioleta*”. Realmente, la radiación emitida alcanza un máximo y luego decae hacia cero al aumentar ν .

Así, la física clásica fracasa al predecir la radiación de un cuerpo negro. La razón del fallo radica, en términos generales, en que la física clásica asume que la radiación en una cavidad podía tener cualquier valor continuo de energía. Además, la distribución de energía en física clásica es equiparticionada (es decir, cada modo de vibración tiene, en promedio, la misma energía), y el número de modos de vibración crece muchísimo con la frecuencia. Esto lleva a que los modos de alta frecuencia (muy abundantes) acumulen energía ilimitada, lo cual no concuerda con la realidad.

El 19 de octubre 1900 Max Planck anunció el descubrimiento de una fórmula empírica que se ajusta con gran exactitud a las curvas experimentales:

$$R(\nu) = \frac{a \nu^3}{e^{b\nu/T} - 1} \quad (2)$$

⁴ Imagen extraída de: Physical Chemistry, 6th Edition, Ira N. Levine, Mc Graw Hill. ISBN 978-0-07-253862-5

Siendo a y b constantes.

Planck obtuvo esta fórmula por ajuste, y en ese tiempo no existía ninguna teoría capaz de explicarla. Poco después, el 14 de diciembre de 1900, presentó una teoría que conducía a la fórmula empírica que había obtenido unos meses antes. La teoría identificó las constantes como:

$$a = \frac{2\pi h}{c^2} \quad \text{y} \quad b = \frac{h}{k}$$

Siendo h una nueva constante física, la constante de Planck

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

La expresión para la distribución de frecuencias del cuerpo negro quedaba:

$$R(\nu) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3)$$

Para obtener esta expresión, Planck introdujo la hipótesis de que los átomos o moléculas radiantes del cuerpo negro podían emitir o absorber energía electromagnética de frecuencia ν sólo en cantidades enteras de $h\nu$. Así, si ΔE es el cambio de energía de un átomo del cuerpo negro debido a la emisión de radiación electromagnética de frecuencia ν , entonces $\Delta E = h\nu$.

Esto contrasta con la física clásica, según la cual la energía toma un rango continuo de valores y un sistema puede perder o ganar cualquier cantidad de energía. Según la hipótesis de Planck, un átomo de un cuerpo negro que emita radiación de frecuencia ν está restringido a emitir una cantidad de energía dada por $h\nu$. Planck llamó a esta cantidad de energía *quantum* (cuanto).

De este modo, a bajas frecuencias el valor de $h\nu$ es mucho menor que la energía térmica promedio (kT), lo que permite que los modos se exciten con facilidad y que la fórmula de Planck reproduzca la predicción clásica. En cambio, a frecuencias altas los cuantos de energía resultan muy grandes en comparación con kT ; excitar dichos modos requiere demasiada energía, por lo que la probabilidad de que estén ocupados disminuye de manera exponencial —recuerda que la energía térmica determina una distribución probabilística de ocupación de niveles energéticos, y no una energía única. Como consecuencia, los modos de alta frecuencia no acumulan energía ilimitada, lo que resuelve el problema planteado por la física clásica.

En física clásica la energía es una variable continua; en mecánica cuántica la energía está cuantizada, lo que significa que puede tomar sólo determinados valores.

En los años 1900-1926 el concepto de cuantización de la energía se extendió a todos los sistemas microscópicos.

1.3. Efecto fotoeléctrico y fotones

El efecto fotoeléctrico es uno de los procedimientos por los que pueden emitirse electrones de la superficie de un metal, entre los que se incluyen:

- Calentando lo suficiente el metal para que la energía térmica permita que los electrones salgan de la superficie (emisión termoiónica).
- Mediante un campo eléctrico lo suficientemente fuerte (emisión por campo).
- Bombardeando la superficie del metal con partículas, de modo que la energía cinética de éstas sea transferida a los electrones, lo que les permite abandonar la superficie (emisión secundaria).
- Haciendo incidir luz de frecuencia adecuada sobre la superficie del metal (emisión fotoeléctrica o **efecto fotoeléctrico**).

En todos los casos es necesario proporcionar al electrón energía suficiente para que pueda abandonar el metal. El trabajo experimental de Lenard y otros, alrededor de 1900, había demostrado que:

- Los electrones eran emitidos solamente cuando la frecuencia de la luz incidente era igual o superior a una frecuencia mínima denominada frecuencia umbral, ν_0 , cuyo valor difiere para distintos metales y cae en el ultravioleta para la mayoría de ellos.
- Aumentando la intensidad de la luz aumenta el número de electrones emitidos, pero no cambia su energía cinética.
- Aumentando la frecuencia de la radiación aumenta la energía cinética de los electrones emitidos.

Estas observaciones sobre el efecto fotoeléctrico no pueden explicarse según la imagen clásica de la luz como una onda. En física clásica, la energía de una onda es proporcional a su intensidad, pero independiente de su frecuencia. Debería esperarse que la energía de los electrones emitidos aumentara al aumentar la intensidad y fuera independiente de la frecuencia, y que luz de cualquier frecuencia arrancara electrones del metal si era suficientemente intensa.

En 1905 Einstein explicó el efecto fotoeléctrico extendiendo a la radiación electromagnética el concepto de cuantización de la energía introducido por Planck. (Planck había aplicado la cuantización de la energía a los procesos de emisión, pero seguía considerando la radiación electromagnética como una onda). Einstein propuso que, además de sus propiedades ondulatorias, la luz podía considerarse como constituida por “partículas de luz” (cuantos de luz), a los que llamó fotones. Cada fotón tiene una energía:

$$E_{\text{fotón}} = h\nu \quad (4)$$

La energía de cada fotón depende de su frecuencia, no de la intensidad de la radiación. La energía total de un haz de luz es la suma de las energías de los fotones que lo forman, y está, por tanto, cuantizada, no puede adquirir cualquier valor. La intensidad de un haz de luz depende del número de fotones que lo forman, y, por tanto, la energía del haz es mayor cuanto mayor es su intensidad, lo que no afecta a la energía de cada fotón.

Cuando se hace incidir la luz sobre la superficie de un metal, los fotones (partículas) chocan con los electrones del metal. En el choque el fotón desaparece y le transfiere su energía ($h\nu$) al electrón. Si esta energía es suficiente, el electrón sale del metal; si es

excesiva, el exceso se invierte en comunicarle al electrón arrancado una energía cinética; si la energía no es suficiente, el efecto fotoeléctrico no se produce. Según esto,

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2 = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (5)$$

Donde W es la llamada función trabajo, que representa la energía mínima necesaria para arrancar un electrón al metal, y es igual al producto de h por ν_0 , la frecuencia umbral. La función trabajo difiere para los distintos metales, siendo la más baja la de los alcalinos, m y v son la masa y la velocidad del electrón emitido, y por tanto $mv^2/2$ es su energía cinética. A mayor intensidad, mayor número de fotones absorbidos y mayor número de electrones emitidos.

Así, la luz parece mostrar una naturaleza dual, según cuál sea el fenómeno que se estudia: corpuscular (fotones, efecto fotoeléctrico) y ondulatoria (difracción, interferencia, etc.). En la propia ecuación de Einstein el concepto de $E_{\text{fotón}}$ es corpuscular pero la frecuencia ν es un concepto ondulatorio.

1.4. Espectros atómicos

Un cuerpo negro emite radiación en todas las frecuencias, emite un espectro amplio y continuo.

Un gas formado por un conjunto de átomos de un elemento (o de moléculas de una sustancia) emite radiación en unas frecuencias determinadas, características de la sustancia (las mismas en las que se absorbe), se dice que el espectro es discontinuo y está formado por las líneas espectrales.

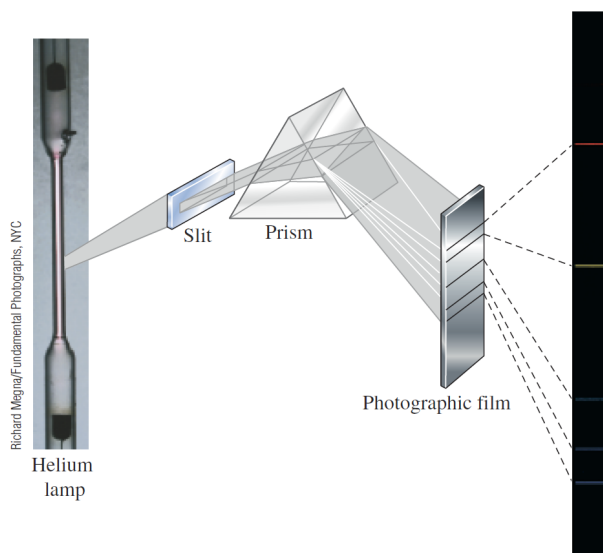


Figura 5. Espectro atómico del He.⁵

Estas frecuencias a las que aparecen las líneas espectrales corresponden a frecuencias a las cuales los átomos de ese elemento absorben o emiten energía (en el caso de moléculas las frecuencias a las que las moléculas absorben o emiten energía). Por tanto, la energía de los átomos y las moléculas deber estar restringida a ciertos valores porque vemos que la energía solo la pueden absorber en ciertas cantidades.

Desde 1885 a 1910 Balmer, Rydberg y otros investigadores encontraron que la siguiente fórmula empírica reproducía correctamente las frecuencias espectrales encontradas para el átomo de hidrógeno, que aparecen agrupadas en varias series:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (6)$$

Siendo $n_1 = 1, 2, 3, \dots$; $n_2 = 1, 2, 3, \dots$; con la condición $n_2 > n_1$. R es la constante de Rydberg $= 1.096667 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

⁵ Imagen extraída de: General Chemistry. Principles and Modern Applications, 11th Edition, Ralph H. Petrucci, Pearson. ISBN 978-0-13-293128-1.

Serie de	n_1	n_2	Zona del espectro
Lyman	1	2, 3, 4, ...	Ultravioleta lejano
Balmer	2	3, 4, 5, ...	Visible y UV próximo
Paschen	3	4, 5, 6, ...	Infrarrojo próximo
Bracket	4	5, 6, 7, ...	Infrarrojo
Pfund	5	6, 7, 8, ...	Infrarrojo

Cada serie tiene su límite correspondiente cuando $n_2 \rightarrow \infty$

$$\bar{\nu}_{lim} = \frac{R}{n_1^2} \quad (7)$$

No hubo explicación de esta fórmula hasta el trabajo posterior de Bohr, 1913.

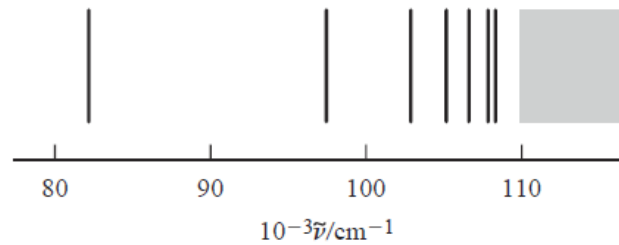


Figura 6. Representación esquemática de la serie de Lyman del átomo de hidrógeno.⁴

1.5. Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno

Previamente al trabajo de Bohr ya se habían emitido algunas teorías modernas sobre la estructura de los átomos:

Modelo de Kelvin-Thomson (1892): propone que el átomo está formado por una esfera de una “sustancia” con carga positiva uniforme, dentro de la cual se encuentran inmersos los electrones (negativos), de manera que el átomo es neutro. Los electrones se disponen en anillos concéntricos, y varios anillos con varios electrones (según el átomo) giran uno dentro de otro.

Modelo de Rutherford (1911): en 1909-10 Geiger y Marsden bombardearon con partículas alfa una fina lámina de oro, observando que la mayoría de las partículas se desviaba muy poco al atravesar la lámina, pero que algunas de ellas “rebotaban”. Basándose en estos resultados, Rutherford propone un nuevo modelo “planetario” del átomo, según el cual la carga positiva y prácticamente toda la masa del átomo se encuentra situada en el centro (nace el concepto de núcleo atómico). Alrededor del núcleo, girando en órbitas, se encuentran los electrones. Propone que el núcleo es mucho más pequeño que el total del átomo (unas 10000 veces), de modo que la mayor parte del átomo es espacio vacío. Sin embargo, este modelo es inestable: según la física clásica, una carga eléctrica acelerada emite energía en forma de radiación electromagnética; por tanto, los electrones irían perdiendo energía y sus órbitas serían cada vez más cercanas al núcleo, describiendo una espiral que acabaría por precipitarlos sobre el núcleo. Entre 1911 y 1913 no se encontró la explicación del fallo de este modelo.

Bohr, en 1913, propuso que las frecuencias de las líneas espectrales de una sustancia corresponden a las frecuencias a las cuales los átomos de esa sustancia absorben o emiten energía. Así, la energía de los átomos o moléculas no puede tomar cualquier valor, sino que debe estar restringida a ciertos valores: debe estar cuantizada.

1.5.1. Postulados de la teoría de Bohr para el átomo de hidrógeno

1º Un átomo en un estado estacionario solo puede tomar valores discretos de energía E_1 , E_2 , E_3 , ... Bohr denomina estado estacionario a un estado de energía constante, no significa en absoluto que el átomo o el electrón estén en reposo.

2º Un átomo en un estado estacionario no emite radiación electromagnética.

3º Cuando un átomo sufre una transición de un estado estacionario de energía E_a a otro estado estacionario de energía menor E_b , emite un fotón de luz. Dado que la energía del fotón es $h\nu$, la conservación de la energía indica:

$$E_a - E_b = h\nu \quad (8)$$

Un átomo también puede pasar de un estado de energía menor E_b a un estado de energía mayor E_a , absorbiendo un fotón de frecuencia ν .

Comparando con la fórmula de Rydberg para el átomo de hidrogeno:

$$E_a - E_b = E_2 - E_1 = h\nu = hc \frac{1}{\lambda} = hcR \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \left(-\frac{hcR}{n_2^2} \right) - \left(-\frac{hcR}{n_1^2} \right) \quad (9)$$

$$E = -\frac{hcR}{n^2} \quad (10)$$

La energía del átomo esta cuantizada, siendo n el número cuántico.

Bohr introdujo otros dos postulados con objeto de obtener una expresión teórica para la constante de Rydberg, y así poder comparar con el valor experimental y contrastar la validez de su teoría:

4º El electrón, en un estado estacionario del átomo de hidrógeno, se mueve en círculo en torno al núcleo, y obedece las leyes de la mecánica clásica.

$$F_{\text{centrípeta}} = F_{\text{electrostática electrón-núcleo}} \quad (11)$$

$$E_{\text{átomo}} = E_{\text{cinética del electrón}} + E_{\text{potencial electrostática electrón-núcleo}} \quad (12)$$

Sustituyendo términos en (11) se obtiene el valor de r , radio de la órbita del electrón para el átomo (de hidrógeno) en estado estacionario (trabajando en el SI):

$$\frac{mv^2}{r} = \left| \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right| \quad (13)$$

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad (14)$$

Sustituyendo términos en (12) se obtiene el valor de E , energía del átomo con el electrón en la órbita de radio r (estado estacionario):

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (15)$$

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (16)$$

Siendo m la masa del electrón, v la velocidad del electrón, e la carga del electrón, r el radio de la órbita y ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{m}^{-2}\text{N}^{-1}$).

5º Solo están permitidas las órbitas en las que el momento angular del electrón es un múltiplo entero de la constante de Planck reducida (el momento angular del electrón está cuantizado). Estas órbitas permitidas corresponden a los estados estacionarios, en los cuales el electrón no emite energía (contradictorio con la física clásica).

$$l = mrv = n\hbar \quad (17)$$

$$r = \frac{n\hbar}{mv} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad (18)$$

$$v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar} \quad (19)$$

Las velocidades, así como los radios y las energías, permitidas para el electrón en los estados estacionarios están cuantizadas.

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{me^2} \quad (20)$$

$$E = \frac{-me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = \frac{-hcR}{n^2} \quad (21)$$

Despejando la constante de Rydberg (R) se obtiene un valor teórico obtenido por el modelo de Bohr que coincide con el experimental, por tanto, su modelo da los valores correctos para la energía del átomo de hidrógeno.

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \quad (22)$$

Sin embargo, cuando se intentó aplicar el modelo de Bohr a átomos de más de un electrón no se lograron reproducir los resultados experimentales. La razón es que los postulados 4º y 5º de la teoría, basados en la mecánica clásica, son totalmente falsos. De este modo, la teoría de Bohr fue reemplazada en 1926 por la ecuación de Schrödinger, que proporciona una imagen correcta del comportamiento electrónico en átomos y moléculas. Los postulados 1º 2º y 3º sí que son consistentes con la mecánica cuántica.

1.6. Hipótesis de Luis de Broglie (1923)

Basándose en los descubrimientos y hechos:

- Planck: la energía emitida por un cuerpo negro está cuantizada.
- Einstein: la energía de la luz está cuantizada en los fotones y existe la dualidad onda partícula.
- Bohr: la energía de los átomos y las moléculas esta cuantizada.
- En la mecánica clásica la energía de las partículas no está cuantizada, sin embargo, en la física clásica la cuantización existe únicamente en el movimiento ondulatorio.



Figura 7. Una cuerda tensa, fijada en los extremos, tiene modos de vibración cuantizados. La cuerda puede vibrar a su frecuencia fundamental ν , a la de su primer sobretono, 2ν , a la de su segundo sobretono, 3ν , etc. Las frecuencias intermedias no son permitidas.⁴

De Broglie postula que, por consiguiente, así como la luz presenta naturaleza dual onda-partícula, la materia debe tener igualmente naturaleza dual.

Un electrón (considerado hasta entonces como partícula) debería mostrar también un comportamiento ondulatorio que se manifestase en los niveles de energía cuantizados de los electrones en átomos y moléculas. Fijando los extremos de la cuerda se cuantizan sus frecuencias vibracionales. De manera análoga, confinando al electrón en un átomo se cuantiza su energía.

De Broglie obtuvo una ecuación para la longitud de onda asociada a una partícula material razonando por analogía con los fotones.

$$E_{\text{fotón}} = h\nu \text{ (Einstein, efecto fotoeléctrico)} \quad (23)$$

$$E_{\text{fotón}} = mc^2 \text{ (Einstein, Teoría especial de la relatividad)} \quad (23)$$

Siendo c la velocidad de la luz y m la masa relativista del fotón. Igualando ambas ecuaciones obtuvo la longitud de onda del fotón:

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = mc^2; \lambda = \frac{h}{mc} \quad (24)$$

Por analogía, de Broglie propuso que una partícula material de masa m y velocidad v debería tener una longitud de onda λ dada por

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (25)$$

Siendo p el momento lineal de la partícula. Para un electrón con $v = 1.0 \times 10^6$ m/s, el valor del λ es 7×10^{-10} m, 7 Å. La longitud onda del electrón es del orden de dimensiones moleculares. Los efectos ondulatorios son importantes en los movimientos electrónicos en átomos y moléculas.

Para una partícula macroscópica de $m=1.0$ g con $v = 1.0$ cm/s, λ es 7×10^{-29} m. El efecto cuántico es inobservable para el movimiento de objetos macroscópicos (por la pequeña magnitud de su λ).

En 1927, Davisson y Germer observaron efectos de difracción cuando un haz de electrones se reflejaba en un cristal de Ni y es la comprobación experimental de la hipótesis de De Broglie. Thomson observó efectos de difracción cuando un haz de electrones atravesaba una fina lámina de metal. Posteriormente, se han observado efectos de difracción similares con neutrones, protones, átomos de helio y moléculas de hidrógeno. La hipótesis de De Broglie se aplica a todas las partículas materiales no solo a los electrones.

1.6.1. Contradicción aparente de la dualidad onda partícula de la materia y de la luz

Los electrones y otras “partículas” tienen un comportamiento corpuscular demostrado mediante experimentos con rayos catódicos mientras que la luz ha demostrado ese mismo comportamiento en el efecto fotoeléctrico. Tanto los electrones como la luz han probado tener un comportamiento ondulatorio en el fenómeno de la difracción y los patrones de interferencia.

Los modelos ondulatorio y corpuscular son incompatibles mutuamente. Un ente no puede ser a la vez una onda (entidad deslocalizada) y una partícula (entidad localizada). Considerar la luz o el electrón como una onda o como una partícula nos lleva a contradicciones insalvables, pues eliminando uno de los dos modelos no podemos explicar satisfactoriamente su comportamiento. Pero la contradicción no está en la naturaleza de los entes microscópicos, sino en nuestra forma de interpretar su comportamiento. El lenguaje ordinario está establecido para comunicar experiencias comunes de nuestra vida, pero el mundo microscópico se comporta de forma totalmente diferente a lo que estamos acostumbrados. Tendemos a identificar el comportamiento de los entes microscópicos como de los macroscópicos, que son los que entran dentro de nuestra experiencia, y por eso decimos que un electrón se comporta a veces como una onda y a veces como una partícula. En realidad, el electrón no es ni una onda ni una partícula (conceptos macroscópicos), sino un ente material con unas determinadas propiedades que se manifiestan en los experimentos. Algunas de estas propiedades pueden recordar a las de las ondas macroscópicas o a las de las partículas macroscópicas, pero el electrón no es ni lo uno ni lo otro. No se «comporta como» o «se transforma» en onda o partícula según las ocasiones, sino que se comporta siempre simplemente como lo

que es: un electrón. Al hablar de “dualidad” onda corpúsculo tratamos de expresar con palabras comunes algo que realmente no acepta vocablos usuales para su descripción.

Lo mismo ocurre con la luz. La luz tiene su origen en el mundo microscópico de los átomos y las moléculas (paso de átomos o moléculas de unos niveles de energía a otros más bajos emitiendo la energía sobrante en forma de luz). Por tanto, no puede ser totalmente comprendida en términos de modelos macroscópicos, *visualizables* por la mente humana. La luz no es onda ni partícula, sino un ente material con propiedades características, no asimilable a los entes macroscópicos, aunque pueda presentar en determinadas condiciones propiedades similares. La luz no se comporta a veces como una onda y a veces como una partícula, sino siempre como lo que es: luz.

Aunque tanto la luz como las partículas (electrones, protones, núcleos, átomos...) presentan esta aparente dualidad onda-corpúsculo, hay diferencias significativas entre estos entes.

Luz:	viaja a la velocidad c en el vacío
	los fotones tienen masa nula en reposo
“partículas”:	viajan siempre a velocidades inferiores a c
	tienen masa no nula en reposo

1.7. Principio de incertidumbre (o indeterminación) de Heisenberg, 1927

La aparente "*dualidad*" onda corpúsculo de la materia y de la radiación impone limitaciones sobre la información que podemos obtener de un sistema microscópico. Si conocemos la posición de un electrón respecto al eje X con una incertidumbre (posible error), habrá una incertidumbre respecto al momento lineal del electrón en el eje X tal que:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h \quad (26)$$

Lo mismo sucede con los ejes Y y Z. Cuanto más exactamente conozcamos la posición, más incertidumbre tendremos respecto al momento lineal (velocidad), y viceversa. El principio de incertidumbre parece ser un principio fundamental de la naturaleza, que afecta no solo a la posición y al momento lineal, sino también a otras parejas de magnitudes. Veremos una formulación más general a partir de los postulados de la mecánica cuántica

Así, el principio de incertidumbre tiene consecuencias muy importantes para el estudio de los sistemas microscópicos y debido al pequeño valor de h , no tiene consecuencias para los sistemas macroscópicos.

1.7.1. Mecánica cuántica

Los sistemas microscópicos no obedecen la mecánica clásica. Para su estudio hay que utilizar la mecánica cuántica, que se basa en la cuantización de la energía y en la "*dualidad*" onda corpúsculo de la materia y de la radiación electromagnética.

A escala macroscópica, los efectos cuánticos son indetectables; solo a escala microscópica son de importancia fundamental. Esta es la razón de que no se descubrirán hasta finales del siglo XIX, cuando los medios técnicos fueron lo suficientemente sofisticados como para investigar el mundo microscópico.

Las leyes de la mecánica cuántica fueron descubiertas por Heisenberg, Bohr y Jordan (1925) y Schrödinger (1926). Heisenberg formuló su mecánica cuántica utilizando matrices, y Schrödinger usando ecuaciones diferenciales. Posteriormente, se comprobó que ambas formulaciones eran perfectamente equivalentes y que cada una de ellas podía ser deducida de la otra. Estudiaremos a continuación las leyes o postulados de la mecánica cuántica y sus consecuencias más importantes, pero antes introduciremos una herramienta de trabajo que vamos a necesitar para su formulación: los operadores.

ANEXO 1: Unidades

Sistema Cegesimal de Unidades (CGS) Gaussiano:

Longitud: cm; masa: gramos; tiempo: segundos; fuerza: dinas; energía: ergios

La magnitud de la fuerza culombiana entre las cargas q'_1 y q'_2 , en unidades electrostáticas de carga (ues), separadas una distancia r en el vacío viene dada por:

$$F = \frac{q'_1 \cdot q'_2}{r^2}$$

En el sistema internacional (SI)

Longitud: metros; masa: kg; tiempo; segundos; fuerza: Newton; energía: Julio (J)

La ley de Coulomb se escribe:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

Dónde q_1 y q_2 son las cargas en culombios, ϵ_0 es una constante (la permitividad del vacío) cuyo valor experimental es $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$.

En el SI la carga es una unidad fundamental pues no se puede expresar en términos de unidades métricas (metros, kilos, segundos). El Sistema Internacional es el recomendado, pero la forma tan sencilla que tiene la ley de Coulomb en unidades gaussianas hace que éstas sean relativamente populares en química cuántica.

Cuando veamos:

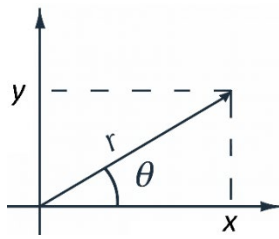
$$F = \frac{q'_1 \cdot q'_2}{r^2}$$

podemos pensar que q'_1 y q'_2 son las cargas en ues, r viene en centímetros y F en dinas. También podemos verla en el SI r en metros, F en newton, y q'_1 y q'_2 como la abreviatura de $q_1/(4\pi \epsilon_0)^{1/2}$ y $q_2/(4\pi \epsilon_0)^{1/2}$ dónde q_1 y q_2 son las cargas en culombios.

ANEXO 2: Números complejos

$i = \sqrt{-1}$; $z = x + i y$; $x = \text{Re}(z)$; $y = \text{Im}(z)$. Tanto x como y son números reales.

Representación de un número complejo:



$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \Rightarrow |z| = r \text{ (valor absoluto o módulo de } z \text{)}$$

$$x = r \cdot \cos \theta, \quad y = r \cdot \sin \theta, \quad \theta = \text{fase de } z$$

$$z = r \cdot \cos \theta + i r \cdot \sin \theta = r (\cos \theta + i \sin \theta) = r \cdot e^{i\theta}$$

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

Número complejo conjugado (z^*) de un complejo dado (z): $z^* = x - i y = r e^{-i\theta}$

Número real si: $\text{Im}(z) = 0 \Leftrightarrow z = z^*$

$$z \cdot z^* = (x + i y)(x - i y) = x^2 - (i y)^2 = x^2 + y^2 = |z|^2$$

$$\text{De forma equivalente: } z \cdot z^* = r e^{i\theta} \cdot r e^{-i\theta} = r^2 e^{i\theta - i\theta} = r^2 = x^2 + y^2$$

Suma y diferencia de números complejos:

$$(a + i b) + (c + i d) = (a + c) + i (b + d)$$

$$(a + i b) - (c + i d) = (a - c) + i (b - d)$$

Producto de números complejos:

$$(a + i b) \cdot (c + i d) = ac + i ad + i bc + i^2 bd = (ac - bd) + i(ad + bc)$$

Cociente de números complejos:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{(a + i b)}{(c + i d)} = \frac{(a + i b) \cdot (c - i d)}{(c + i d) \cdot (c - i d)} = \frac{(ac + bd) + i(bc - ad)}{(c^2 + d^2)}$$

También puede obtenerse como:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{r_1 e^{i\theta_1}}{r_2 e^{i\theta_2}} = \frac{r_1}{r_2} e^{i(\theta_1 - \theta_2)}$$

El complejo conjugado de un producto es el producto de los complejos conjugados:

$$(z_1 \cdot z_2)^* = z_1^* \cdot z_2^*$$

Demostración:

$$(z_1 \cdot z_2)^* = (r_1 e^{i\theta_1} \cdot r_2 e^{i\theta_2})^* = (r_1 r_2 e^{i(\theta_1 + \theta_2)})^* = r_1 r_2 \cdot e^{-i(\theta_1 + \theta_2)} = r_1 r_2 e^{-i\theta_1} \cdot e^{-i\theta_2} = z_1^* \cdot z_2^*$$

De forma semejante:

$$\left(\frac{z_1}{z_2}\right)^* = \frac{z_1^*}{z_2^*}$$

$$(z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*; \quad (z_1 - z_2)^* = z_1^* - z_2^*$$

Para los valores absolutos:

$$|z_1 \cdot z_2| = |z_1| \cdot |z_2|; \quad \left|\frac{z_1}{z_2}\right| = \frac{|z_1|}{|z_2|}$$

ANEXO 3: Probabilidad y estadística

Una forma de determinar la probabilidad de un determinado suceso se basa en llevar a cabo un experimento muchas veces. Supongamos que se realiza el experimento N veces y que en N_j de estos intentos se produjo el suceso j . la probabilidad de que j ocurra se define como:

$$P_j = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{N_j}{N} \right)$$

Como $0 \leq N_j \leq N$, debe cumplirse que $0 \leq P_j \leq 1$.

Si $P_j = 1$, se dice que j es el suceso seguro, y si $P_j = 0$, se dice que j es imposible.

Si representamos por i a los distintos sucesos posibles, $i=1, 2, \dots, n$, debe cumplirse que:

$$\sum_{i=1}^n N_i = N \Rightarrow \sum_{i=1}^n P_i = 1$$

Esta última condición se llama condición de normalización.

Supongamos que cierta cantidad x_i esté asociada con el resultado P_i . La media de x o el valor medio de x será:

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot P_i = \sum_{i=1}^n x_i \cdot p(x_i)$$

En la última expresión se usa $p(x_i)$ para indicar la probabilidad de que sea x_i .

La desviación estándar se define como:

$$\sigma_x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 \cdot P_i \right]^{1/2}$$

Hasta aquí nos hemos referido a probabilidades y distribuciones de variables discretas. En Química Física hay que trabajar con variables continuas, por ejemplo, la probabilidad de encontrar una partícula a lo largo de la coordenada X . No tiene sentido hablar de la probabilidad de encontrar la partícula en un determinado punto como $x=0.5000\dots$, puesto que hay un número infinito de puntos sobre el eje X y para cualquier número finito de medidas que hagamos, la probabilidad de tener exactamente $x=0.5$ es infinitesimal. En vez de ello hablamos de la probabilidad de encontrar la partícula en un pequeño intervalo del eje X entre x y $x+dx$, siendo dx un elemento infinitesimal de longitud. Esta probabilidad será naturalmente proporcional a la longitud del pequeño intervalo, dx , y cambiará para las distintas partes del eje X . Por tanto, la probabilidad de que se encuentre la partícula entre x y $x+dx$ será igual a:

$$\frac{dN_x}{N} = g(x) \cdot dx = \text{Prob}(x, x+dx)$$

donde $g(x)$ es una función que indica cómo varía la probabilidad a lo largo del eje X . N es el número de sistemas idénticos sobre los que hemos realizado la medida (una medida a cada sistema) y dN_x denota el número de medidas para las cuales la partícula se halló entre x y $x+dx$. La función $g(x)$ se denomina **densidad de probabilidad** puesto que es una probabilidad por unidad de longitud en nuestro ejemplo. Puesto que las

probabilidades son números reales no negativos, la función $g(x)$ debe ser una función real que no toma valores negativos:

$$g(x) = \frac{dN_x}{Ndx} \equiv \text{densidad de probabilidad}$$

¿Cuál es la probabilidad de que la partícula esté en una región finita del eje X, por ejemplo, $a \leq x \leq b$? Para hallarlo sumamos las probabilidades $g(x)dx$ de encontrar la partícula en todas las regiones infinitesimales entre a y b, pero esto no es otra cosa que la definición de integral definida:

$$\text{Prob} (a \leq x \leq b) = \int_a^b g(x)dx$$

La condición de normalización será: $1 = \int_{TE} \frac{dN_x}{N}$, donde TE representa “*todo el espacio*”.

Esto también puede interpretarse como: $N = \int_{TE} dN_x = \int_{TE} N \cdot g(x)dx$.

Así, podemos emplear la densidad de probabilidad para calcular valores medios:

$$\langle x \rangle = \int_{TE} x \cdot g(x)dx$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{TE} x^2 \cdot g(x)dx$$

ANEXO 4: Coordenadas Polares Esféricas

Aunque las coordenadas cartesianas (x,y,z) son adecuadas para muchos problemas, hay otros en los que es más conveniente utilizar coordenadas polares. En vez de localizar un punto en el espacio especificando sus coordenadas cartesianas (x,y,z) se utilizan r , θ y ϕ . r es la distancia del origen al punto; θ es el ángulo que el vector r forma con la parte positiva del eje Z (el ángulo que forma el vector r con el eje que une el centro-origen con el polo norte) y, por tanto $0 \leq \theta \leq \pi$; el ángulo que forma la proyección de r sobre el plano XY con la parte positiva del eje X es ϕ , por tanto $0 \leq \phi \leq 2\pi$, véase figura 8.

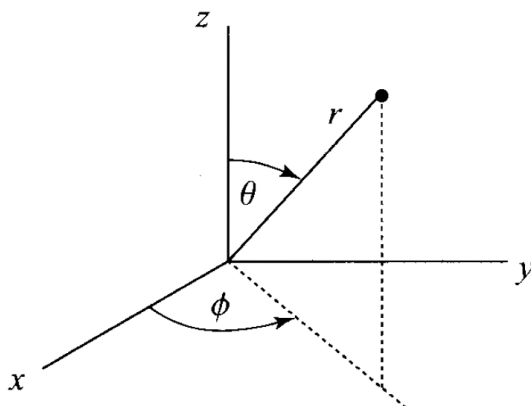


Figura 8. Coordenadas cartesianas y esféricas.⁶

Puede verse la relación entre ambos conjuntos de coordenadas:

$$x = r \sin(\theta) \cdot \cos(\phi) \quad (1) \quad y = r \sin(\theta) \cdot \sin(\phi) \quad (2) \quad z = r \cos(\theta) \quad (3)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (4) \quad \cos(\theta) = z / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (5) \quad \tan(\phi) = y/x \quad (6)$$

El elemento diferencial de volumen en coordenadas cartesianas es $d\tau = dx dy dz$. La figura 9 muestra un elemento diferencial de volumen en coordenadas esféricas. Realizando el cambio de variable se obtiene que:

$$d\tau = (r \sin(\theta) \cdot d\phi) \cdot (r d\theta) \cdot dr = r^2 \sin(\theta) \cdot dr d\theta d\phi$$

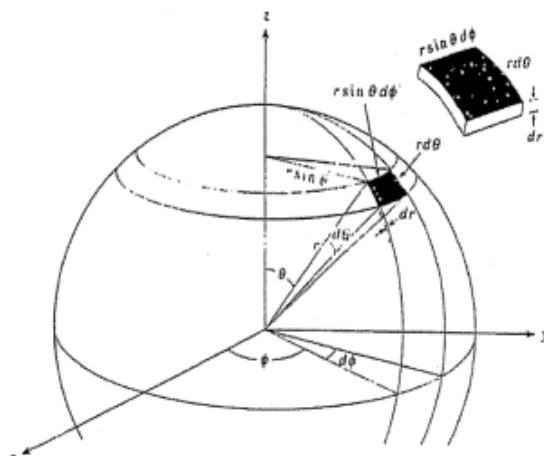


Figura 9. Superficie de una esfera en coordenadas esféricas.

⁶ Imagen extraída de: Química Cuántica, 5ª Edición, Ira N. Levine, MacGrawHill, ISBN: 84-205-3096-4.

Ejemplo: Si queremos calcular el volumen de una esfera de radio a :

$$0 \leq r \leq a; \quad 0 \leq \theta \leq \pi; \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

$$V = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi = \int_0^a r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{a^3}{3} \cdot 2 \cdot 2\pi = \frac{4\pi}{3} \cdot a^3$$

Ejemplo: el volumen de una capa esférica de radio interior r y espesor dr (ver figura 10).

Al tener un espesor infinitesimal no hay que integrar r :

$$dV = r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi r^2 dr$$

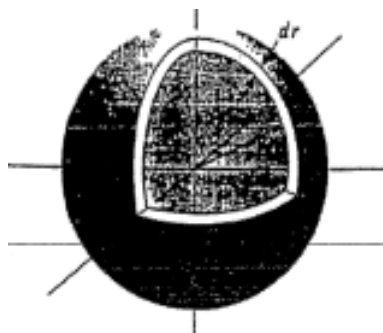


Figura 10. Espesor de una esfera en coordenadas esféricas.

Volviendo a la figura 9, podemos ver que en coordenadas polares el diferencial de área sobre la superficie de una esfera de radio R es:

$$dA = dS = r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi$$

Ejemplo: para evaluar la superficie de una esfera de radio R :

$$S = r^2 \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi r^2$$

A menudo la integral que hay que evaluar es del tipo:

$$I = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} F(r, \theta, \phi) \cdot r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$$

que puede escribirse como:

$$I = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} F(r, \theta, \phi) d\phi$$

Dónde en ambos casos cada integral "actúa" sobre todo lo que tiene a la derecha. O sea, primero se integra $F(r, \theta, \phi)$ sobre θ entre 0 y 2π ; el resultado se multiplica por $\sin \theta$ y se integra sobre θ que varía entre 0 y π ; el resultado obtenido se multiplica por r^2 y se integra en r que varía entre 0 e infinito. La ventaja de las dos últimas notaciones es que los límites asociados a cada variable no son ambiguos.

Si el integrando, $F(r, \theta, \phi)$, sólo depende de r y no depende ni de θ ni de ϕ se dice que el integrando es esféricamente simétrico; en tal caso:

$$F(r, \theta, \phi) = f(r)$$

$$I = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} f(r) d\phi = \int_0^\infty f(r) r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr$$

En ocasiones se necesitan las derivadas parciales de una función $f(r, \theta, \phi)$, con respecto a las coordenadas cartesianas. Para obtenerlas se emplea la regla de la cadena.

Se tiene $f(r, \theta, \phi)$, con $r = r(x, y, z)$, $\theta = \theta(x, y, z)$, y $\phi = \phi(x, y, z)$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} &= \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} &= \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} \\ \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} &= \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \end{aligned}$$

Y de forma equivalente para la derivada de f respecto de y (con xz constante) y de z (con xy constantes).

Para obtener las derivadas de r respecto de x, y, z habrá que utilizar las ecuaciones 1-6.

Tomando la derivada parcial respecto de x en (4) manteniendo yz constantes:

$$\begin{aligned} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 &\Rightarrow \left(\frac{\partial r^2}{\partial x}\right)_{y,z} = 2r \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = 2x \\ 2r \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} &= 2x = 2r \sin\theta \cos\theta \Rightarrow \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \sin\theta \cos\theta \end{aligned}$$

De forma semejante para y y z :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial r^2}{\partial y}\right)_{x,z} &= 2r \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} = 2y = 2r \sin\theta \cos\phi \Rightarrow \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} = \sin\theta \cos\phi \\ \left(\frac{\partial r^2}{\partial z}\right)_{x,y} &= 2r \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} = 2z = 2r \cos\theta \Rightarrow \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} = \cos\theta \end{aligned}$$

Con la ecuación (5), obtenemos las derivadas respecto a θ :

$$\begin{aligned} \cos(\theta) &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Rightarrow \\ \left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial x}\right)_{y,z} &= -\sin\theta \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-z \cdot \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \cdot 2x}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{-x \cdot z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{-x \cdot z}{r^3} \\ \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} &= \frac{x \cdot z}{r^3 \sin\theta} = \frac{r \sin\theta \cos\phi \cdot r \cos\theta}{r^3 \sin\theta} = \frac{\cos\theta \cos\phi}{r} \end{aligned}$$

De forma semejante:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos\theta \operatorname{sen}\phi}{r}$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{-\operatorname{sen}\theta}{r}$$

Con la ecuación (6), obtenemos las derivadas respecto a ϕ :

$$\operatorname{tg}(\phi) = \frac{y}{x} \Rightarrow \left(\frac{\partial \operatorname{tg} \phi}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{1}{\cos^2 \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-y}{x^2} = \frac{-r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi}{r^2 \cos^2 \phi \operatorname{sen}^2 \theta} \Rightarrow \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{-\operatorname{sen}\phi}{r \operatorname{sen}\theta}$$

De forma semejante:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos\phi}{r \operatorname{sen}\theta}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} = 0$$

TEMA 2. Mecánica Cuántica, introducción.

Contenidos:

Operadores. Funciones propias y valores propios. Postulados de la Mecánica Cuántica. Formas de trabajo con sistemas conservativos en Mecánica Cuántica. Consecuencias de los postulados de la Mecánica Cuántica. Desarrollo en serie de la función de estado como combinación de funciones propias: medida y superposición de estados. Sistemas de partículas independientes y separación de variables. Funciones propias de dos operadores: conocimiento simultáneo y exacto de dos propiedades físicas. Principio de incertidumbre.

Índice:

2.1. Operadores	30
2.2. Funciones propias y valores propios:.....	32
2.3. Postulados de la mecánica cuántica	33
2.3.1. Primer postulado	33
2.3.2. Segundo postulado	35
2.3.3. Tercer postulado.....	36
2.3.4. Cuarto Postulado.....	37
2.3.5. Quinto postulado	38
2.3.6. Sexto postulado	39
2.4. Estados Ψ_q , t de un sistema conservativo con separación de variables tiempo y posición	40
2.5. Estados estacionarios y no estacionarios de sistemas conservativos	42
2.5.1. Forma de trabajo con sistemas conservativos en MC.....	45
2.6. Consecuencias de los postulados	47
2.7. Desarrollo en serie de la función Ψ	51
2.8. Sistema de partículas independientes y separación de variables	53
2.9. Funciones propias de dos operadores.....	55

2.1. Operadores

Un operador es una "regla" que indica una serie de operaciones matemáticas a realizar con una función, que se escribe a la derecha del operador. Al aplicar el operador a una función f , esta se transforma, en general, en otra función g .

Ejemplos:

Si $\hat{D}$ es un operador que diferencia una función respecto de la variable x (^ indica que es un operador), entonces:

$$\hat{D}f(x) = \frac{d}{dx}f(x) = f'(x) \quad (1)$$

$$\hat{D}(3x+2e^x) = \frac{d}{dx}(3x+2e^x) = 3+2e^x \quad (2)$$

El operador $\hat{3}$, será "multiplicar por 3 una función": $\hat{3}f(x) = 3f(x)$

El operador $\hat{x}$, será "multiplicar por x una función": $\hat{x}f(x) = x \cdot f(x)$

El operador $\widehat{\cos}$, será "hacer el coseno de la función".

Suma y diferencia de operadores:

$$(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f \quad (3)$$

$$(\hat{A} - \hat{B})f = \hat{A}f - \hat{B}f \quad (4)$$

Producto de operadores:

$$\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}[\hat{B}f] \quad (5)$$

por ejemplo

$$\hat{3}\hat{D}f = \hat{3}[\hat{D}f] = \hat{3}f' = 3f'$$

Dos operadores son iguales si:

$$\hat{A}f = \hat{B}f \quad \forall f \quad (6)$$

El operador unidad es $\hat{1}$, el operador nulo es $\hat{0}$.

Propiedad asociativa de la multiplicación:

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} \quad (7)$$

Potencia n de un operador:

$$(\hat{A})^n = \hat{A}\hat{A}\hat{A}\hat{A}\dots n \text{ veces} \dots \hat{A} \quad (8)$$

Los operadores cumplen la propiedad conmutativa:

$$(\hat{A}+\hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C} \quad (9)$$

$$\hat{A}(\hat{B}+\hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C} \quad (10)$$

Ejemplo:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + x\right)^2 f = \left(\frac{\partial}{\partial x} + x\right) \left[\left(\frac{\partial}{\partial x} + x\right)f\right] = \left(\frac{\partial}{\partial x} + x\right) \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} + xf\right)\right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} + xf \right) + x \left(\frac{\partial f}{\partial x} + xf \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 1 \cdot f + x \frac{\partial f}{\partial x} + x \frac{\partial f}{\partial x} + x^2 f \\
&= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 1 + 2x \frac{\partial}{\partial x} + x^2 \right) f \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} + x \right)^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 1 + 2x \frac{\partial}{\partial x} + x^2 \right)
\end{aligned}$$

Conmutador de dos operadores:

$\hat{A}\hat{B}$ y $\hat{B}\hat{A}$ son, en general, operadores distintos (no conmutan).

Por ejemplo, $\hat{D}$ y $\hat{x}$:

$$\hat{D}\hat{x}f(x) = \hat{D}[\hat{x}f(x)] = \frac{d}{dx}[xf(x)] = f(x) + xf'(x) \quad (11)$$

$$\hat{x}\hat{D}f(x) = \hat{x}[\hat{D}f(x)] = \hat{x}\left[\frac{d}{dx}f(x)\right] = xf'(x) \quad (12)$$

Se llama conmutador $[\hat{A}, \hat{B}]$ de los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ a la diferencia:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (13)$$

Por ejemplo, $[\hat{D}, \hat{x}] = \hat{1}$

Si $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, se dice que $\hat{A}$ y $\hat{B}$ **conmutan**.

Si $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, se dice que $\hat{A}$ y $\hat{B}$ **no conmutan**.

Operadores lineales

Se dice que un operador es **lineal** si y solo si cumple las dos condiciones siguientes, $\forall f, g$:

$$\hat{A}(f + g) = \hat{A}f + \hat{A}g \quad (14)$$

$$\hat{A}(c \cdot f) = c\hat{A}f \quad (15)$$

Siendo f y g dos funciones cualesquiera y c una constante arbitraria, no necesariamente real.

Ejemplos de operadores lineales: x , d/dx , d^2/dx^2

Ejemplos de operadores no lineales: $\cos$, $\sin$, $\exp$, elevar a $n \neq 1$.

Los operadores que intervienen en la mecánica cuántica son lineales.

Operadores hermíticos

Un operador lineal se dice que es **hermítico** si, para todas las funciones f y g que “se comporten bien”, se cumple:

$$\int_{T.E.} f^* (\hat{A}g) d\tau = \int_{T.E.} g (\hat{A}f)^* d\tau \quad (16)$$

Siendo T.E. integración en todo el espacio y $*$ la función compleja conjugada.

También se puede definir la condición:

$$\int_{T.E.} f^* (\hat{A}f) d\tau = \int_{T.E.} f (\hat{A}f)^* d\tau \quad (17)$$

Se puede demostrar que ambas son equivalentes.

En mecánica cuántica que una función “se comporte bien” significa que pueda representar un estado físico del sistema.

Los operadores utilizados en mecánica cuántica son hermíticos.

2.2. Funciones propias y valores propios

Si el resultado de aplicar un operador $\hat{A}$ sobre una función f es esa misma función f multiplicada por una constante k , se dice que f es una función propia (f.p.) de $\hat{A}$ con valor propio (v.p.) k .

Por ejemplo: e^{2x} es función propia del operador $\frac{\partial}{\partial x}$ y el valor propio es 2.

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{2x} = 2(e^{2x})$$

Ejercicio: Hallar las funciones propias del operador d/dx .

Para ello expresamos la ecuación de función propia

$$\frac{d}{dx}f = kf,$$

separamos variables $\frac{1}{f}df = kdx$;

integramos $\int \frac{1}{f}df = \int kdx$ y obtengamos $\log f = kx + \text{cte}$, despejamos f y obtenemos $f = ce^{kx}$

Llamaremos ecuación de valores propios (o de autovalores):

$$\hat{A}f = k \cdot f \tag{18}$$

Siendo f una función propia del operador $\hat{A}$ y k el valor propio de la función propia del operador $\hat{A}$.

Un requisito para f es que no sea idénticamente nula.

Ejercicio: ¿es $\sin x$ una función propia del operador d/dx ? ¿y del operador d^2/dx^2 ?

2.3. Postulados de la mecánica cuántica

2.3.1. Primer postulado

El estado de un sistema viene descrito por una función

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, t) = \Psi(q, t) \quad (19)$$

Ψ se llama función de estado o función de onda dependiente del tiempo y contiene toda la información que puede determinarse sobre el sistema.

Las x_i, y_i, z_i son las coordenadas espaciales de todas las partículas del sistema, desde $i = 1$ hasta $i = n$ (en un sistema de n partículas), las llamaremos q ; t es el tiempo.

Ψ debe ser: a) unívoca, b) continua, ella y sus derivadas, c) de cuadrado integrable. Estas tres condiciones se resumen en “*acceptable*” o que “*se comporta bien*”.

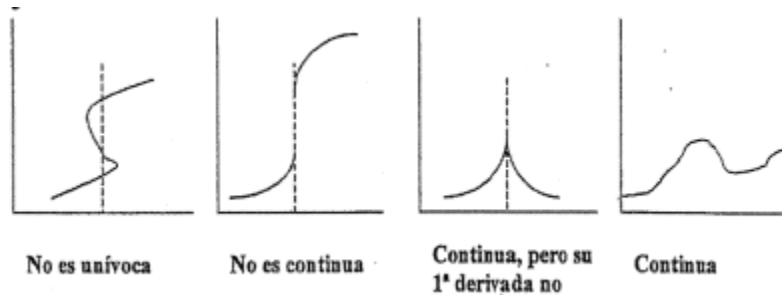


Figura 1. Ejemplo de propiedades de funciones.

De cuadrado integrable significa:

$$\int_{T.E.} \Psi^* \Psi d\tau = \int_{T.E.} |\Psi|^2 d\tau \quad \text{sea igual a un valor finito} \quad (20)$$

Por ejemplo: $\Psi = e^{-x/2}$ no es aceptable entre $-\infty$ y $+\infty$ porque es divergente para $x \rightarrow -\infty$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x/2} e^{-x/2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x} dx = \left[\frac{e^{-x}}{-1} \right]_{-\infty}^{\infty} = \frac{0 - e^{\infty}}{-1} = \infty$$

Ψ no tiene significado físico en sí misma, no es, a pesar de su nombre, la ecuación de ningún tipo de onda. Lo que tiene significado físico es su módulo al cuadrado; Born postuló en 1926 que:

$\Psi^* \Psi = |\Psi|^2$ da la densidad de probabilidad (probabilidad/volumen) de encontrar las partículas en un determinado lugar del espacio. (21)

Ejemplo: sea un sistema de una sola partícula en tres dimensiones; las coordenadas espaciales en el sistema son (x, y, z) .

$|\Psi(x, y, z, t)|^2$ nos da la densidad de probabilidad de encontrar la partícula en distintas posiciones del espacio.

$|\Psi(x_1, y_1, z_1, t)|^2 dx dy dz = |\Psi(x_1, y_1, z_1, t)|^2 d\tau$ es la probabilidad de encontrar la partícula entre x_1 y $x_1 + dx$, y_1 e $y_1 + dy$, z_1 y $z_1 + dz$. O de otra forma: es la probabilidad de encontrar la partícula en un paralelepípedo diferencial situado en la posición (x_1, y_1, z_1) , de lados dx, dy, dz . (Debemos notar que $dx dy dz$ es el diferencial de volumen, y que el subíndice 1 se refiere aquí a una posición, no a una partícula).

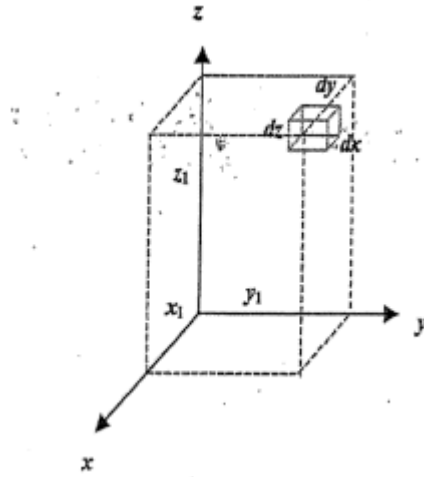


Figura 2. Paralelepípedo formado por dx , dy y dz y situado en la posición (x_1, y_1, z_1) .

La probabilidad de que la posición de la partícula esté comprendida entre dos valores, 1 y 2, de las coordenadas se obtiene integrando el cuadrado del módulo de la función de onda:

$$\text{Pr.} \left(\begin{matrix} x_1 \leq x \leq x_2 \\ y_1 \leq y \leq y_2 \\ z_1 \leq z \leq z_2 \end{matrix} \right) = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} |\Psi|^2 d\tau = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} \Psi^* \Psi d\tau \quad (21)$$

La partícula debe estar en el espacio, luego la suma de las probabilidades de encontrarla en todos los puntos debe ser la unidad (el suceso seguro). Esto es, la probabilidad de encontrar la partícula en cualquier punto del espacio debe ser igual a 1, por lo tanto

$$\int_{\text{T.E.}} \Psi^* \Psi d\tau = \int_{\text{T.E.}} |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (22)$$

Cuando se obtiene una función de onda para un sistema esto no siempre se cumple, pero puede conseguirse multiplicando la función obtenida por el factor adecuado. Esta operación se llama normalización, y cuando la función cumple la condición anterior se dice que está normalizada. En mecánica cuántica se trabaja generalmente con funciones normalizadas.

Ejercicio: comprobar si $\Psi(x) = 3e^{ix}$, definida entre $x = 0$ y $x = 10$ está normalizada. En caso contrario, normalizarla:

$$\int_{\text{T.E.}} \Psi^* \Psi d\tau = \int_0^{10} 3e^{-ix} 3e^{ix} dx = 9 \int_0^{10} dx = 9 \cdot 10 = 90$$

La función normalizada tendrá una constante de $1/(90)^{1/2}$ y será:

$$\Psi_{\text{normalizada}}(x) = \frac{1}{\sqrt{90}} 3e^{ix}$$

En realidad, el trabajo de Born es más general que esto. Todo lo que puede conocerse del sistema en un estado dado está contenido en la función de estado, y Born establece que Ψ da información sobre el resultado de una medida de cualquier propiedad del sistema, y no solo de la posición. La información proporcionada por Ψ son las probabilidades para los posibles resultados de medidas de propiedades físicas del sistema, tal como se irá desarrollando a continuación.

2.3.2. Segundo postulado

A cada propiedad física observable experimentalmente le corresponde un **operador lineal y hermítico**, de manera que las propiedades observables del sistema pueden deducirse de las propiedades matemáticas del operador correspondiente.

Por poner un ejemplo en el mundo macroscópico o clásico, un operador sería una especie de aparato de medida de una propiedad determinada. Así, la propiedad física llamada “peso”, tendría como operador de medida una “balanza”, la variable “longitud”, tendría como operador de medida una regla, la propiedad “tiempo” se mediría con el operador “reloj”, etc.

Para hallar este operador se escribe la expresión de la mecánica clásica para el observable físico en función de las coordenadas cartesianas y de las componentes del momento lineal, y se sustituyen por los correspondientes operadores mecanocuánticos.

Operadores mecanocuánticos para las coordenadas cartesianas:

$$x \rightarrow \hat{x} = x \quad y \rightarrow \hat{y} = y \quad z \rightarrow \hat{z} = z \quad (23)$$

operadores mecanocuánticos para las componentes del momento lineal:

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad p_y \rightarrow \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad p_z \rightarrow \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (24)$$

Dónde

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad i = \sqrt{-1}$$

Ejemplos: operador posición, operador velocidad, operador momento lineal, operador energía cinética $\hat{T}$, operador energía total del sistema (operador Hamiltoniano, $\hat{H}$)...

Ejercicio: Se pide obtener el operador energía total (este operador se denomina Hamiltoniano $\hat{H}$) para una partícula de masa m que se desplaza en un espacio tridimensional con una velocidad v y no está sometida a ningún potencial.

$$E = E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2} \frac{m^2}{m} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (25)$$

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{1}{2m} \frac{\hbar}{i} \frac{\hbar}{i} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (26)$$

Ejercicio: Obtener el operador Hamiltoniano de una partícula que se mueve en un espacio tridimensional y está sometida a una fuerza $F = -kx$ donde k es una constante.

En este caso además de energía cinética hay energía potencial:

$$F = -kx \quad (27)$$

como

$$F = -\frac{dV}{dx} \quad (28)$$

tenemos

$$-kx = -\frac{dV}{dx} \quad (29)$$

separando variables e integrando obtenemos la expresión para la energía potencial:

$$-kx dx = -dV; k \int x dx = \int dV; V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (30)$$

En este sentido, hemos elegido que la constante de integración sea igual a 0, porque el origen de la energía potencial es arbitrario.

Por tanto, en este caso:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} kx^2 \quad (31)$$

2.3.3. Tercer postulado

Los únicos valores posibles que pueden resultar de la medida experimental de una propiedad física observable B son los valores propios, b_i , de la ecuación de autovalores:

$$\hat{B}g_i = b_i g_i \quad (32)$$

$\hat{B}$ es el operador correspondiente a la propiedad observable físicamente llamada B , según el segundo postulado. g_i son las funciones propias del operador $\hat{B}$, es decir las funciones que cumplen la ecuación (32). Estas funciones g_i deben ser obligatoriamente “*acceptables*”, deben cumplir con las condiciones del primer postulado. Los valores b_i obtenidos se llaman los valores propios correspondientes a cada función propia g_i .

$$B \text{ (observable físico)} \rightarrow \hat{B} \text{ (operador)} \rightarrow \hat{B}g_i = b_i g_i \text{ (ec. de v.p.)} \rightarrow b_i \text{ (v.p.)}$$

Así, b_i son los resultados de las medidas experimentales de la propiedad B .

Siguiendo con la analogía anterior del mundo macroscópico, el valor propio sería la cantidad obtenida resultante de realizar la operación de medida (aplicar el operador) a un objeto (a una función propia). Por ejemplo, si aplicamos pesamos a una persona en una balanza, la balanza sería el operador, la persona sería la función propia y el peso resultante sería el valor propio.

Por ejemplo: ¿Cuáles son los posibles valores de la energía del sistema? Los únicos valores posibles son los que encontremos al resolver la ecuación de autovalores del operador hamiltoniano. Si ψ_i son las funciones propias del operador hamiltoniano, los únicos valores posibles de la energía serán los que se obtengan al resolver la ecuación

$$\hat{H}\psi_i = E_i \psi_i \quad (33)$$

La ecuación de autovalores para el operador hamiltoniano (ecuación 33) se llama ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Todo operador tiene un conjunto de funciones propias y valores propios. Por ejemplo, para el operador d/dx : las funciones propias son $g = c \cdot e^{kx}$ y k son los valores propios.

- Si la función Ψ que representa el estado del sistema es función propia del operador $\hat{B}$, esto es, al aplicar el operador $\hat{B}$ a la función de estado Ψ resulta la misma función multiplicada por una constante

b , significa que al medir la propiedad B en el sistema que está en ese estado Ψ se obtendrá siempre el valor b . Si el estado del sistema Ψ no es función propia del operador $\hat{B}$, al medir la propiedad se sigue obteniendo uno de los valores propios (b_i) del operador $\hat{B}$, aunque no podemos decir cuál de dichos valores se va a obtener.

Si la propiedad es, por ejemplo, la energía de un sistema, el resultado de la medida será un valor propio del operador Hamiltoniano, como hemos visto en el ejemplo.

Ejercicio: Escribe la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de una partícula que se mueve en un espacio monodimensional a lo largo del eje X , bajo una energía potencial $V(x)$:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (34)$$

queda

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_i + V(x)\psi_i = E\psi_i \quad (35)$$

Ejercicio: Escribe la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema conservativo de n partículas que se mueven en un espacio tridimensional. Nota: un sistema sea conservativo significa que su energía potencial no depende de la variable tiempo.

2.3.4. Cuarto Postulado

Si $\hat{B}$ es un operador lineal y hermítico que representa una propiedad física observable del sistema, sus funciones propias g_i forman un conjunto completo.

Conjunto completo: un conjunto de funciones $g_1, g_2, g_3, \dots$ se dice que forman un conjunto completo cuando cualquier función f que "se comporta bien" y cumple las mismas condiciones de contorno que las de g_i , puede expresarse como combinación lineal de las g_i :

$$f = \sum_i a_i g_i \quad (36)$$

Aplicado a nuestro caso: cualquier función Ψ que represente un estado cualquiera del sistema puede escribirse como combinación lineal de las funciones propias de cualquier operador mecanocuántico (no sólo del operador Hamiltoniano):

$$\hat{B}g_i = b_i g_i, \quad (37)$$

siendo $\hat{B}$ hermítico y lineal.

Las funciones g_i forman un conjunto completo.

Cualquier estado Ψ se puede escribir:

$$\Psi = \sum_i a_i g_i \quad (38)$$

Nótese que una combinación lineal de funciones propias de un operador no es, en general, función propia del citado operador, por tanto, la función Ψ que representa el estado del sistema puede no ser función propia del operador de la propiedad que se quiere estudiar.

Ejercicio: Demostrar que una combinación lineal de funciones propias de un operador solo es función propia del operador si todas las funciones que se combinan tienen el mismo valor propio (funciones

degeneradas). Para más sencillez puedes comprobarlo primero combinando solo dos funciones propias.

2.3.5. Quinto postulado

Supongamos que $\Psi(q,t)$ es la función de estado que representa el estado del sistema, y que no es función propia del operador $\hat{B}$ correspondiente a una determinada propiedad B , esto es: $\hat{B}\Psi \neq b\Psi$.

¿Cómo puede proporcionar Ψ información acerca de la propiedad observable B ? Según el tercer postulado, una medida de B nos dará uno de los valores propios del operador $\hat{B}$ (uno de los b_i de $\hat{B}g_i = b_i g_i$), pero no sabemos cuál de ellos.

Enunciado del quinto postulado:

Dada una serie de sistemas idénticos e independientes, todos ellos en el mismo estado $\Psi(q,t)$, que no es función propia del operador $\hat{B}$ considerado, las medidas experimentales de la propiedad B en los distintos sistemas no conducen a un mismo valor, sino a una distribución de valores (cada uno con una determinada probabilidad) cuyo valor medio $\langle B \rangle = \bar{B}$, es:

$$\langle B \rangle = \bar{B} = \frac{\int_{T.E.} \Psi^* \hat{B} \Psi d\tau}{\int_{T.E.} \Psi^* \Psi d\tau} \quad (39)$$

donde $\Psi(q,t)$ es la función de estado del sistema en el tiempo t .

Si Ψ está normalizada, que es lo más frecuente, el denominador es igual a 1.

Si la función Ψ es función propia del operador $\hat{B}$, el valor de la propiedad B puede determinarse mediante su ecuación de autovalores, y la medida experimental conduce siempre al mismo resultado, b ; ver postulado 3.

En este caso vamos a considerar la siguiente pregunta, ¿cuál es la velocidad de un coche que hace el trayecto Zaragoza-Madrid? La función sería el coche y la propiedad velocidad se mide con el operador velocímetro y el valor propio obtenido puede ser distinto para cada punto del camino. Por lo tanto, la propiedad velocidad no tendrá un único valor propio en el trayecto realizado, tendremos una distribución de valores propios caracterizados por un valor promedio, la velocidad media del trayecto.

Ejercicio: Demuestra a qué es igual $\langle B \rangle$ si la función Ψ es función propia del operador $\hat{B}$ con valor propio b_k .

Ejercicio: sea la función de estado normalizada $\Psi(x) = e^{-iAx} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ (40)

definida para $-\infty < x < +\infty$ con A y α constantes. Calcular el valor medio del momento lineal.

$$\begin{aligned}\langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{p}_x \Psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iA} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{-iA} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right] dx \\ &= \frac{\hbar}{i} (\text{cte})^2 \int_{-\infty}^{+\infty} -e^{-\alpha x^2} \alpha x dx = \frac{\hbar}{i} (\text{cte})^2 \frac{1}{2} e^{-\alpha x^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0\end{aligned}$$

2.3.6. Sexto postulado

La evolución temporal de un estado de un sistema mecanocuántico no perturbado viene dada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (41)$$

donde $\hat{H}$ es el Hamiltoniano del sistema (operador de la energía total del sistema) y $\Psi(q,t)$ es la función de estado del sistema.

Para un sistema de n partículas:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \right] - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_n^2} \right] + V \Psi \quad (42)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \Psi + V \Psi \quad (43)$$

Si $V=V(q,t)$, se dice que **el sistema es no conservativo**. Por ejemplo: sistemas expuestos a radiaciones o campos variables con el tiempo.

Si $V=V(q)$, diremos que es **un sistema conservativo**. Son los sistemas que nos interesan en esta asignatura, por ejemplo, átomos y moléculas aisladas, donde las fuerzas presentes son las fuerzas entre cargas (independientes del tiempo). **Algunos** de los estados de estos sistemas (solamente algunos) tienen energía constante y definida, los llamaremos estados **estacionarios**.

2.4. Estados $\Psi(q,t)$ de un sistema conservativo con separación de variables tiempo y posición

Para un sistema conservativo, esto es, en el que potencial V no depende del tiempo:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \Psi(q,t) + V(q) \Psi(q,t) \quad (44)$$

Se buscan las soluciones que tengan la variable de tiempo y las de posición separadas, esto es, que puedan escribirse como:

$$\Psi(q,t) = \phi(t) \cdot \psi(q) \quad (45)$$

Buscamos cómo tienen que ser, qué tienen que cumplir, $\phi(t)$ y $\psi(q)$.

Deben cumplir el postulado n° 6:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial [\phi(t)\psi(q)]}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 [\phi(t)\psi(q)] + V(q) [\phi(t)\psi(q)] \quad (46)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \psi(q) \frac{d[\phi(t)]}{dt} = \phi(t) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 [\psi(q)] + V(q) [\psi(q)] \right\} \quad (47)$$

Dividimos en ambos miembros entre $\phi(t)\psi(q)$ y simplificamos

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\phi(t)} \frac{d[\phi(t)]}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\psi(q)} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 [\psi(q)] + V(q) \quad (48)$$

El primer miembro (izda.) de la ecuación (36) es independiente de q , y el segundo miembro (dcha.) es independiente de t . Al ser iguales, ambos deben ser independientes de q y de t , es decir, deben ser igual a una constante para estos estados con las variables t y q separadas. Esta constante se postula que es la energía total del sistema, E . Así del segundo miembro tenemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\psi(q)} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 [\psi(q)] + V(q) = E \quad (49)$$

Multiplicando por $\psi(q)$ ambos miembros

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 [\psi(q)] + V(q) \psi(q) = E \psi(q) \quad (50)$$

Y vemos que $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V(q)$ es el operador Hamiltoniano del sistema. Con lo que queda:

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q) \quad (51)$$

Que es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Por otra parte, con el primer miembro de la ecuación 43

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\phi(t)} \frac{d[\phi(t)]}{dt} = E \quad (52)$$

Separando variables e integrando

$$\begin{aligned} \int \frac{d[\phi(t)]}{\phi(t)} &= -\frac{i}{\hbar} E \int dt \\ \ln \phi(t) &= -\frac{iEt}{\hbar} \\ \phi(t) &= e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \end{aligned} \quad (53)$$

No se ha considerado la constante de integración en la ecuación (53) porque se eligen las funciones $\phi(t)$ y $\psi(q)$ de modo que $\Psi(q,t)$ esté normalizada. Así, la constante de normalización se incluirá en $\psi(q)$. Luego en estos estados $\Psi(q,t) = \phi(t) \cdot \psi(q)$, la función $\psi(q)$ es función propia del operador hamiltoniano y la función $\phi(t)$ es igual a $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$.

Por tanto, en sistemas conservativos (V independiente del tiempo) hay algunos estados en los que la variable tiempo y las variables de posición están separadas, $\Psi(q,t) = \phi(t) \cdot \psi(q)$. Estos estados se denominan estados estacionarios y tienen unas propiedades muy importantes. Veámoslas:

1) **Son estados de energía definida/constante** porque son funciones propias del operador hamiltoniano $\hat{H}$. Luego al realizar una medida de la energía en un sistema que está en un estado estacionario Ψ_j , siempre obtendremos el correspondiente valor propio E_j (el mismo valor propio de la función $\psi_j(q)$). Demostración:

Estado estacionario j :

$$\Psi_j(q,t) = e^{-iE_j t/\hbar} \psi_j(q) \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_j &= \hat{H} \left[e^{-iE_j t/\hbar} \psi_j(q) \right] = e^{-iE_j t/\hbar} \hat{H}\psi_j = \\ e^{-iE_j t/\hbar} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 [\psi_j(q)] + V(q) \psi_j(q) \right\} &= \\ e^{-iE_j t/\hbar} E_j \psi_j(q) = E_j e^{-iE_j t/\hbar} \psi_j(q) = E_j \Psi_j(q,t) \end{aligned} \quad (55)$$

Teniendo en cuenta que en un sistema conservativo el operador $\hat{H}$ es independiente del tiempo y que $\psi_j(q)$ es función propia de $\hat{H}$ con valor propio E_j .

2) **La densidad de probabilidad de encontrar las partículas en un punto del espacio es independiente del tiempo**, su valor es estacionario, ya que

$$\Psi^*(q,t)\Psi(q,t) = |\Psi(q,t)|^2 = \psi^*(q)\psi(q) = |\psi(q)|^2 \quad (56)$$

Ejercicio: demostrarlo.

3) **El valor medio de una propiedad de también es estacionario**, y puede obtenerse utilizando la función $\psi(q)$, ya que

$$\langle B \rangle = \frac{\int_{T.E.} \Psi^* \hat{B} \Psi d\tau}{\int_{T.E.} \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int_{T.E.} \psi^* \hat{B} \psi d\tau}{\int_{T.E.} \psi^* \psi d\tau} \quad (57)$$

Ejercicio: demostrarlo.

Las funciones de onda de los estados estacionarios son de la forma

$$\Psi_j(q,t) = \psi_j(q) e^{-iE_j t/\hbar} \quad (58)$$

y son fundamentales en química. Son los únicos estados en los que la energía total del sistema se conoce con precisión.

2.5. Estados estacionarios y no estacionarios de sistemas conservativos

La dependencia con el tiempo de las funciones de onda Ψ : está regulada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

Comenzamos a partir del **Postulado n° 6**: La función de onda, o función de estado, de un sistema evoluciona con el tiempo según la siguiente ecuación:

$$\hat{H}\Psi(q,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t} \quad (57)$$

Se llama ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

Para la mayor parte de los sistemas $\hat{H}$ no contiene el tiempo como variable explícita: estos sistemas se llaman conservativos. Para estos sistemas hay estados $\Psi(x,t)$ en los que se puede utilizar el método de separación de variables y escribir

$$\Psi(x,t) = \phi(t) \cdot \psi(x) \quad (58)$$

Sustituyendo en ec. (57), dividiendo en los dos miembros por $\phi(t) \cdot \psi(x)$, y teniendo en cuenta que $\hat{H}$ no contiene la variable tiempo, que se llega a

$$\frac{1}{\psi(x)} \hat{H}\psi(x) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} \quad (59)$$

Puesto que el primer miembro es independiente de t y el segundo es independiente de x , para que esta igualdad se cumpla los dos miembros deben ser igual a una constante que llamamos E . Entonces la ecuación (59) lleva a

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (60)$$

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \frac{E}{i\hbar} \phi(t) \quad (61)$$

La ecuación (61) es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y muestra que la constante E tiene unidades de energía, y es la que ya se ha postulado que es la energía del sistema.

Al integrar la ecuación (61) se llega a

$$\phi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (62)$$

Por tanto $\Psi(x,t)$ cuando se pueden separar las variables es de la forma

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\phi(t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (63)$$

siendo $\psi(x)$ función propia de $\hat{H}$ tal como establece la condición (60).

Como realmente hay un conjunto (completo) de soluciones de la ec. (60) escribimos

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x)\phi_n(t) = \psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} \quad (64)$$

Si el sistema está en un estado que se puede describir por una función de estado del tipo (64), entonces

$$\begin{aligned} \Psi_n(x,t) \cdot \Psi_n(x,t)^* &= \psi_n(x)\phi_n(t) \cdot \psi_n(x)^*\phi_n(t)^* = \\ \psi_n(x) \cdot \psi_n(x)^* \cdot e^{-iE_nt/\hbar} e^{iE_nt/\hbar} &= \psi_n(x)\psi_n(x)^* = |\psi_n(x)|^2 \end{aligned} \quad (65)$$

y

$$\langle B \rangle = \int_{TE} \Psi_n^*(x,t) \hat{B} \Psi_n(x,t) d\tau = \int_{TE} \psi_n^*(x) \hat{B} \psi_n(x) dx \quad (66)$$

$$\hat{H}\Psi_n(x,t) = \hat{H}[\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}] = E_n\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} = E_n\Psi_n(x,t) \quad (67)$$

Esto es, la densidad de probabilidad y los valores medios calculados usando dicha función de estado (64) son independientes del tiempo, y las funciones de onda de estos estados son funciones propias del operador $\hat{H}$. Y las funciones de onda $\psi_n(x)$ se llaman funciones de estado estacionario. Y si un sistema está en un estado representado por alguna de las funciones de la ec. (64) se dice que está en un estado estacionario.

Estos estados son los únicos estados en los que se puede conocer la energía total del sistema con total exactitud y precisión. Los estados estacionarios son fundamentales en química. Por ejemplo, en los siguientes temas hallaremos un conjunto de estados estacionarios de un átomo o molécula y la energía correspondiente a los mismos. Ello permitirá relacionar las transiciones espectroscópicas (y las correspondientes propiedades) del sistema con las transiciones entre un estado estacionario y otro.

Es importante darse cuenta de que generalmente un sistema conservativo no va a estar en un estado descrito por una función de estado del tipo ec. (64), o sea, no va a estar en un estado estacionario. Pero por el postulado n° 4 cualquier estado se puede poner como combinación lineal de las funciones propias de un operador. Así es que cualquier estado se puede poner como combinación lineal de estados estacionarios puesto que se acaba de ver que los estados estacionarios son funciones propias de $\hat{H}$ (ecuaciones 60 y 67). Por ello la solución más general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ec. 41) es una superposición de estados, esto es, una combinación lineal de funciones del tipo ec. (64):

$$\Psi_n(x,t) = \sum_j c_j \psi_j(x) e^{-iE_j t/\hbar} \quad (68)$$

Si por simplicidad consideramos que el estado sea solo una combinación lineal de dos términos

$$\Psi_n(x,t) = c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \quad (69)$$

En este caso la densidad de probabilidad:

$$\Psi_n(x,t)^* \cdot \Psi_n(x,t) =$$

$$\left[c_1^* \psi_1^*(x) e^{\frac{iE_1 t}{\hbar}} + c_2^* \psi_2^*(x) e^{\frac{iE_2 t}{\hbar}} \right] \left[c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right]$$

$$= |c_1|^2 \psi_1^*(x) \psi_1(x) + |c_2|^2 \psi_2^*(x) \psi_2(x) + c_1^* c_2 \psi_1^*(x) \psi_2(x) e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} + c_1 c_2^* \psi_1(x) \psi_2^*(x) e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \quad (70)$$

no es independiente del tiempo (salvo que $E_1 = E_2$) y, por lo tanto, el estado dado por (69) no es un estado estacionario y un sistema que esté en dicho estado no estará en un estado estacionario. Igualmente, la función de estado (69) no es función propia del operador Hamiltoniano (salvo que $E_1 = E_2$). Como las funciones $\psi_j(x)$ son funciones propias del operador Hamiltoniano (ec. 60):

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(x,t) &= \hat{H}(c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar}) + \hat{H}(c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}) = \\ &= c_1 E_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 E_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \\ &= c_1 E_1 \Psi_1(x,t) + c_2 E_2 \Psi_2(x,t) \neq \text{cte.} \Psi(x,t) \end{aligned} \quad (71)$$

Al estar el sistema en un estado (69) que es una combinación de lineal de estados estacionarios de distinta energía (distintos valores propios: $E_1 \neq E_2$) no es un estado de energía definida. Al medir la energía en un número elevado de sistemas todos ellos iguales, independientes y en dicho estado, no resultará el mismo valor (no resultará el mismo valor propio). Aunque usando el postulado n° 5 se puede conocer el valor medio del resultado de esas medidas de la energía:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \int_{\text{TE}} \Psi(x,t)^* \hat{H} \Psi(x,t) d\tau = \\ &= \int_{\text{TE}} \Psi(x,t)^* \hat{H} [c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}] d\tau\end{aligned}\quad (72)$$

Como las funciones $\psi(x)$ son funciones propias del operador $\hat{H}$ (ec. 50):

$$\begin{aligned}&= \int_{\text{TE}} \Psi(x,t)^* [c_1 E_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 E_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}] d\tau = \\ &= \int_{\text{TE}} [c_1^* \psi_1^*(x) e^{iE_1 t/\hbar} + c_2^* \psi_2^*(x) e^{iE_2 t/\hbar}] [c_1 E_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 E_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}] d\tau \\ &= |c_1|^2 E_1 \int_{\text{TE}} \psi_1^*(x) \psi_1(x) d\tau + c_1^* c_2 e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} E_2 \int_{\text{TE}} \psi_1^*(x) \psi_2(x) d\tau \\ &\quad + c_1 c_2^* e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} E_1 \int_{\text{TE}} \psi_1(x) \psi_2^*(x) d\tau + |c_2|^2 E_2 \int_{\text{TE}} \psi_2^*(x) \psi_2(x) d\tau\end{aligned}\quad (73)$$

En los próximos días veremos a qué son igual estas integrales. Cuando lleguemos a ese punto completa las expresiones:

$$\int_{\text{TE}} \psi_1^*(x) \psi_1(x) d\tau = \quad \text{porque } \dots\dots\dots$$

$$\int_{\text{TE}} \psi_1(x) \psi_2^*(x) d\tau = \quad \text{porque } \dots\dots\dots$$

$$\int_{\text{TE}} \psi_1(x) \psi_2^*(x) d\tau = \quad \text{porque } \dots\dots\dots$$

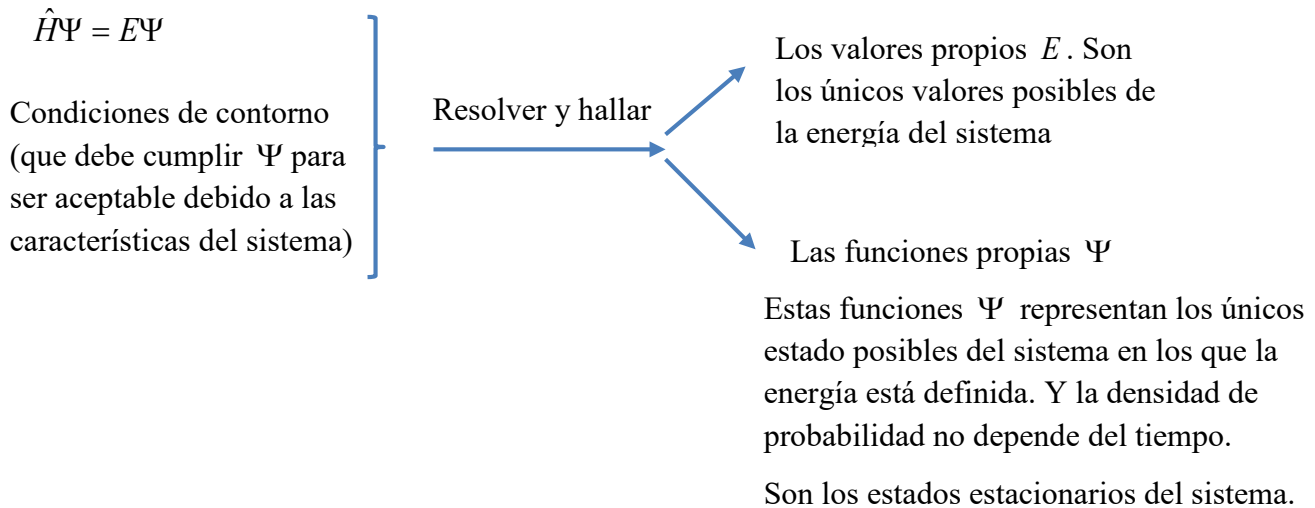
$$\int_{\text{TE}} \psi_2^*(x) \psi_2(x) d\tau = \quad \text{porque } \dots\dots\dots$$

Con lo cual $\langle E \rangle =$

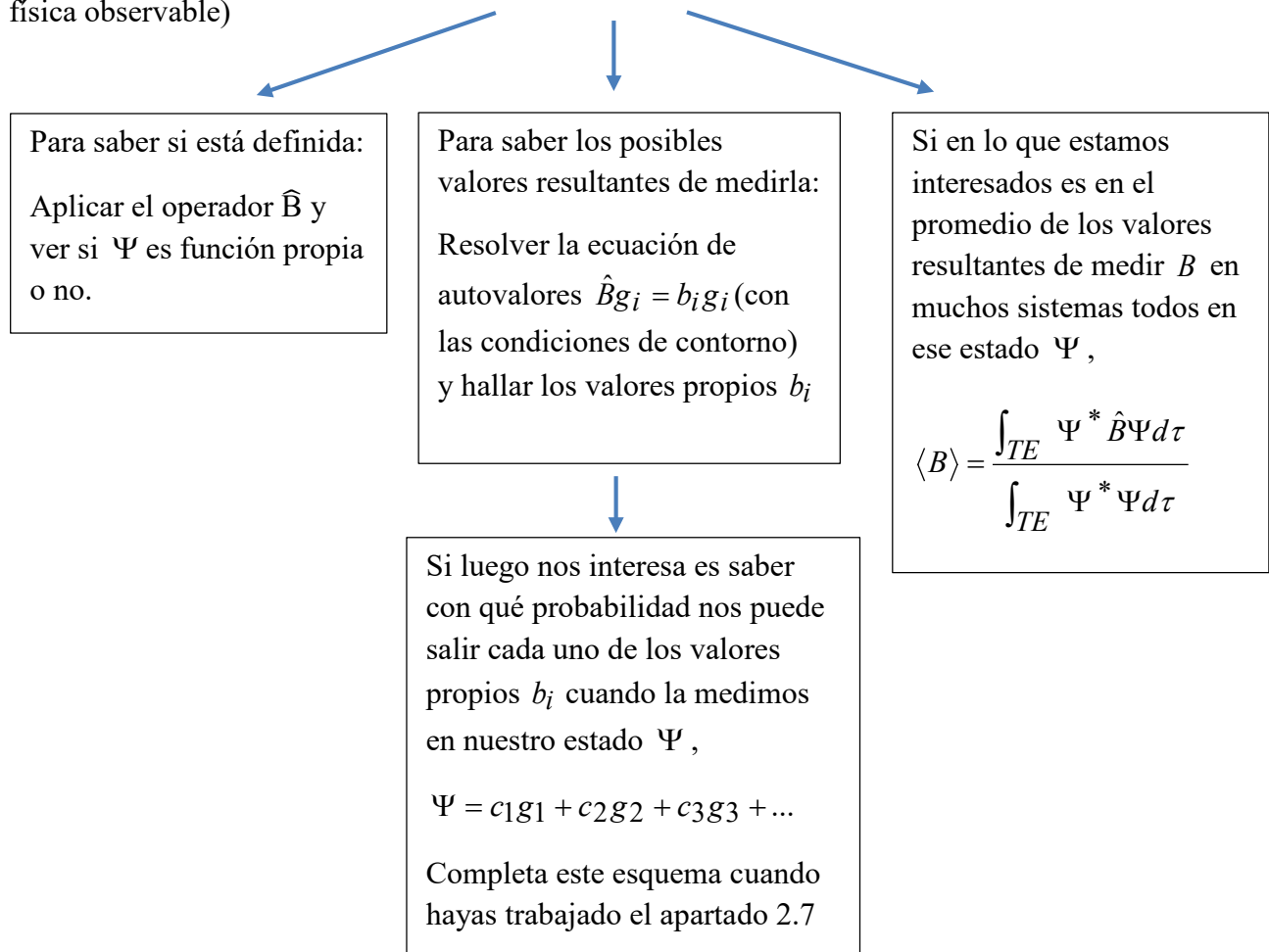
Ejercicio: Comprobar que una función de estado del tipo dado por la ecuación (69) cumple el postulado nº 6 (ec. 41).

2.5.1. Forma de trabajo con sistemas conservativos en Mecánica Cuántica

En el esquema siguiente se indica **cómo obtener los estados estacionarios** de un sistema (los estados de energía definida). Para ello se parte de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (esto es, de la ecuación de autovalores para el operador Hamiltoniano) y de las condiciones de contorno.



En el esquema siguiente se indica cómo trabajar **si se conoce el estado del sistema Ψ** (ya sea estacionario o no) **y estamos interesados en una propiedad B** (podría ser la energía u otra propiedad física observable)



La ecuación de Schrödinger admite gran variedad de funciones propias ψ como solución, dependiendo fundamentalmente de V para el sistema, ya que el operador de energía cinética es fijo. El número de soluciones válidas disminuye a medida que imponemos limitaciones (ψ unívoca, de cuadrado integrable, condiciones de contorno). Son estas limitaciones las que imponen la cuantización de las propiedades.

Si la energía del sistema esta cuantizada (ocurre casi siempre, valores propios discretos $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots E_n$), a cada valor propio E_i le corresponde al menos una función ψ_i que cumple la ecuación de Schrödinger.

Si solo hay una ψ_i para cada valor propio E_i , diremos que será un conjunto de funciones propias no degenerado con niveles de energía no degenerados.

Si hay varias (k) funciones independientes con un mismo valor propio E_j , ese nivel de energía estará k veces degenerado, habrá k estados con la misma energía y estos tendrán un conjunto de funciones propias degeneradas. En un sistema puede haber unos niveles que sean degenerados y otros que no lo sean.

Por ejemplo: si hay tres funciones $\psi_{j1}, \psi_{j2}, \psi_{j3}$ con el mismo valor propio E_j :

$$\hat{H}\psi_{j1}=E_j\psi_{j1} ; \hat{H}\psi_{j2}=E_j\psi_{j2} ; \hat{H}\psi_{j3}=E_j\psi_{j3} \quad (74)$$

Una combinación lineal de ellas también es función propia de $\hat{H}$, y con el mismo valor propio E_j (cosa que no ocurre si las funciones no son degeneradas).

Se pueden construir diversos grupos de tres combinaciones lineales independientes (en general, de k). El número de combinaciones lineales independientes es igual al número de funciones independientes de partida. En este caso, tres:

$$\Phi_1 = c_{1,1}\psi_1 + c_{1,2}\psi_2 + c_{1,3}\psi_3 \quad (75)$$

$$\Phi_2 = c_{2,1}\psi_1 + c_{2,2}\psi_2 + c_{2,3}\psi_3 \quad (76)$$

$$\Phi_3 = c_{3,1}\psi_1 + c_{3,2}\psi_2 + c_{3,3}\psi_3 \quad (77)$$

cada grupo de tres funciones representa los tres estados degenerados del sistema, como las funciones originales, e incluso proporcionan una descripción más completa. Según las condiciones del problema, se escoge uno u otro grupo de combinaciones lineales o las funciones originales.

2.6. Consecuencias de los postulados

Primera

Cuando medimos experimentalmente una propiedad observable B sólo podemos obtener como resultados los valores propios del operador $\hat{B}$ que la representa. Como los operadores de la mecánica cuántica son hermíticos y los valores propios de los operadores hermítico son números reales (*ejercicio*: demostrarlo) los resultados de medida medir experimentalmente una propiedad física B son siempre números reales.

- Los valores propios de los operadores de la Mecánica Cuántica (por ser hermíticos y lineales) son números reales. Demostración: Sea f una función propia del operador hermítico lineal $\hat{A}$ con valor propio a :

$$\hat{A}f = af \quad (78)$$

$$f^* \hat{A}f = f^* a f = a f^* f \quad (79)$$

$$f(\hat{A}f)^* = a^* f f^* \quad (80)$$

Integramos en todo el espacio la ec. (80), como $\hat{A}$ es hermítico:

$$\int_{T.E.} f^* \hat{A}f d\tau = a \int_{T.E.} f^* f d\tau \quad (81)$$

$$\int_{T.E.} f(\hat{A}f)^* d\tau = a^* \int_{T.E.} f f^* d\tau \quad (82)$$

Como $\hat{A}$ es un operador hermítico:

$$a = a^* \quad (83)$$

Por tanto, a tiene que ser un número real. (Recordatorio: si un número es igual a su complejo conjugado implica que es un número real: si $Z = Z^*$, Z debe ser un número real).

- Los valores promedios de una cantidad física son números reales. A es un observable físico (¿Qué valor tiene?). Expresamos el operador $\hat{A}$ (usando el postulado nº 2). Como el operador es hermítico y lineal debe cumplir:

$$\int_{T.E.} f^* \hat{A}f d\tau = \int_{T.E.} f(\hat{A}f)^* d\tau \quad (84)$$

El valor promedio de la cantidad física A será (postulado nº 5):

$$\langle A \rangle = \int_{T.E.} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (85)$$

$$\langle A \rangle^* = \int_{T.E.} \Psi(\hat{A} \Psi)^* d\tau \quad (86)$$

Como $\hat{A}$ es un operador hermítico:

$$\int_{T.E.} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int_{T.E.} \Psi(\hat{A} \Psi)^* d\tau \quad (87)$$

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^* \quad (88)$$

En consecuencia, tanto los valores propios como los valores promedio de una cantidad física son números reales.

Segunda

Una función propia, g , puede, en general, normalizarse multiplicándola por una constante, de modo que cumpla

$$\int_{T.E.} g^* g d\tau = 1 \quad (89)$$

Excepción: aquellos casos en los que los valores propios formen un conjunto continuo de valores en lugar de un conjunto discreto. Esto supone que la propiedad no está cuantizada. En estos casos las funciones no son cuadráticamente integrables.

Tercera

Las funciones propias de los operadores hermíticos y lineales son o pueden elegirse mutuamente ortogonales.

Recordatorio: dos funciones f_1 y f_2 , dependientes del mismo conjunto de variables, son ortogonales cuando

$$\int_{T.E.} f_1^* f_2 d\tau = 0 \quad (90)$$

Como los operadores de la mecánica Cuántica son hermíticos lineales sus funciones propias son, o pueden elegirse, mutuamente ortogonales.

Demostración: sea $\hat{B}$ un operador lineal y hermítico y sean g_1 y g_2 funciones propias de $\hat{B}$, linealmente independientes y con valores propios b_1 y b_2 , respectivamente:

$$\hat{B}g_1 = b_1 g_1 \quad ; \quad \hat{B}g_2 = b_2 g_2 \quad (91)$$

Si $\hat{B}$ es hermítico:

$$\int_{T.E.} g_1^* \hat{B}g_2 d\tau = \int_{T.E.} g_2 (\hat{B}g_1)^* d\tau \quad (92)$$

Si g_1 y g_2 son funciones propias de $\hat{B}$:

$$\int_{T.E.} g_1^* b_2 g_2 d\tau = \int_{T.E.} g_2 (b_1 g_1)^* d\tau = \int_{T.E.} g_2 b_1^* g_1^* d\tau \quad (93)$$

Como los valores propios de un operador hermítico son números reales, $b=b^*$

$$b_2 \int_{T.E.} g_1^* g_2 d\tau = b_1 \int_{T.E.} g_2 g_1^* d\tau \quad (94)$$

El producto de dos funciones es conmutativo:

$$(b_2 - b_1) \int_{T.E.} g_1^* g_2 d\tau = 0 \quad (95)$$

Para que la ec. (95) se cumpla siempre, es necesario:

$$\int_{T.E.} g_1^* g_2 d\tau = 0 \quad (96)$$

Otra forma de demostrarlo:

Sean f_n y f_k dos funciones propias de $\hat{B}$ linealmente independientes con valores propios distintos a_n y a_k , respectivamente.

$$\hat{A}f_n = a_n f_n \quad (97)$$

$$\hat{A}f_k = a_k f_k \quad (98)$$

$$f_k^* \hat{A}f_n = f_k^* a_n f_n = a_n f_k^* f_n \quad (98)$$

$$f_n (\hat{A}f_k)^* = f_n a_k^* f_k^* = a_k^* f_n f_k^* \quad (99)$$

Integramos las dos últimas ecuaciones en todo el espacio:

$$\int_{T.E.} f_k^* \hat{A}f_n d\tau = a_n \int_{T.E.} f_k^* f_n d\tau \quad (100)$$

$$\int_{T.E.} f_n (\hat{A}f_k)^* d\tau = a_k^* \int_{T.E.} f_n f_k^* d\tau \quad (101)$$

Si $\hat{A}$ es un operador hermítico los términos de la izquierda de las dos ecuaciones anteriores son iguales. Las restamos:

$$0 = (a_n - a_k^*) \int_{T.E.} f_n f_k^* d\tau \quad (102)$$

Dado que $a_k = a_k^*$, y que a_n y a_k son valores propios distintos debe cumplirse

$$\int_{T.E.} f_n f_k^* d\tau = 0 \quad (103)$$

En el caso de funciones propias independientes con el mismo valor propio se puede demostrar que se pueden construir funciones propias que sean mutuamente ortogonales.

Cuarta

De las consecuencias 1, 2 y 3 junto con el postulado número 4:

Las funciones propias de un operador hermítico lineal (de los operadores mecano-cuánticos) forman un conjunto completo y ortonormal (ortogonales y normalizadas) y sus valores propios son números reales.

$$\hat{B}g_i = b_i g_i \quad ; i = 1, 2, 3, \dots \quad (104)$$

$$\int_{T.E.} g_i^* g_j d\tau = \delta_{ij} \quad \begin{matrix} \delta_{ij}=1 & i=j \\ \delta_{ij}=0 & i \neq j \end{matrix} \quad (105)$$

$$b_i = b_i^* \quad (106)$$

Y por el postulado nº 4, al ser las g_i un conjunto completo, cualquier f que se comporte bien se puede expresar como combinación lineal de dichas funciones propias:

$$f = \sum_i c_i g_i \quad (107)$$

¿Cómo se obtienen los coeficientes c_i de la expresión de la función Ψ como combinación lineal de las funciones propias g_i ?

$$\Psi = \sum_i c_i g_i = c_1 g_1 + c_2 g_2 + c_3 g_3 + \dots c_j g_j + \dots \quad (108)$$

Multiplicando la función Ψ por una determinada g_j^* e integrando en todo el espacio:

$$\int_{T.E.} g_j^* \Psi d\tau = c_j \quad (109)$$

La combinación lineal de funciones propias de un operador da una función que, en general, no será función propia del operador. Cuando las funciones que se usan en la combinación lineal son funciones con el mismo valor propio (degeneradas), la combinación lineal es función propia, y con el mismo valor propio.

Ejercicio: Demostrar que una combinación lineal de funciones propias de un operador con el mismo valor propio será una función propia de dicho operador.

$$\widehat{G}\varphi_n = g_n \varphi_n ; \widehat{G}\varphi_k = g_k \varphi_k \quad (110)$$

$$f = c_1 \varphi_n + c_2 \varphi_k \quad (111)$$

$$\widehat{G}f = c_1 g_n \varphi_n + c_2 g_k \varphi_k \quad (112)$$

Si $g_n = g_k$ las dos funciones φ_n y φ_k son funciones degeneradas. f es función propia del operador $\widehat{G}$.

$$\widehat{G}f = g_n f \quad (113)$$

2.7. Desarrollo en serie de la función Ψ : medida y superposición de estados

La mecánica cuántica proporciona la forma de calcular las probabilidades de los posibles resultados de una medida de una propiedad.

Según hemos visto hasta ahora, conocida $\Psi(x,t)$:

- a) La probabilidad de que en una medida en el tiempo t de la posición de una partícula este comprendida entre x y $x+dx$ viene dada por $|\Psi(x,t)|^2 dx$
- b) Para otra propiedad B cualquiera, el resultado de una medida experimental será uno de los valores propios del operador $\hat{B}$. Si Ψ es función propia de $\hat{B}$, entonces el resultado será el valor propio. Si Ψ no es función propia de $\hat{B}$, no podemos saber cuál será el resultado de la medida, pero podemos calcular el valor medio $\langle B \rangle$ que se obtendría si realizáramos la medida con un número elevado de sistemas idénticos, independientes y con la misma Ψ .

Pero Ψ proporciona, además, la forma de calcular la probabilidad de cada resultado posible de una medida experimental de la propiedad, resultados cuyo valor medio es $\langle B \rangle$. Veámoslo.

Sea un sistema de partículas que está en un estado $\Psi(q,t)$. Si el sistema es de n partículas, el número total de coordenadas espaciales q será $3n$:

Sea una propiedad B , el operador asociado (postulado nº 2) será $\hat{B}$, que tendrá un conjunto de funciones propias y de valores propios:

$$\hat{B}g_i(q) = b_i g_i(q) \quad (114)$$

g_i son las funciones propias de $\hat{B}$, con $i = 1, 2, 3, \dots$, y b_i son los valores propios de $\hat{B}$, con $i = 1, 2, 3, \dots$. Estos últimos son los únicos valores posibles de una medida de B .

El postulado nº 4 nos dice que podemos expresar la función de estado como combinación lineal de las funciones propias del operador $\hat{B}$:

$$\Psi(q,t) = \sum_i c_i(t) g_i(q) \quad (115)$$

Las funciones propias de los operadores correspondientes a propiedades físicas no dependen del tiempo, pero a distintos tiempos el sistema puede estar en distintos estados. La dependencia de Ψ del sistema con el tiempo se plasma en los coeficientes de la combinación lineal, que, sí cambian con t , y darán lugar a distintas Ψ en distintos t , es decir, distintos estados del sistema a distintos t .

La condición de normalización impone:

$$\int_{T.E.} \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (116)$$

Lo que conduce a (*demostrar*):

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (117)$$

Según el Postulado nº 5: Si $\Psi(q,t)$ es la función de estado normalizada del sistema en el tiempo t , el valor medio de la propiedad B en el tiempo t es:

$$\langle B \rangle = \int_{T.E.} \Psi^* \hat{B} \Psi d\tau = \int_{T.E.} (\sum_i c_i^* g_i^*) \hat{B} (\sum_j c_j g_j) d\tau = \sum_i b_i |c_i|^2 \quad (118)$$

(*Demostrar*).

Por otra parte, el valor medio de una propiedad discontinua (cuantizada) está definido por:

$$\langle B \rangle = \sum_i b_i P(b_i) \quad (119)$$

Siendo b_i los valores propios de $\hat{B}$ y $P(b_i)$ la probabilidad de obtener el valor b_i en una medida de la propiedad B . El sumatorio se extiende a todos los valores posibles de b_i .

Igualando las dos expresiones de $\langle B \rangle$ se obtiene que la probabilidad de obtener un determinado valor b_i en una medida experimental es:

$$P(b_i) = |c_i|^2 \quad (120)$$

si el valor propio b_i corresponde a una sola función g_i .

Si el valor propio b_j corresponde a varias funciones propias (degeneradas):

$$P(b_j) = \sum_k |c_k|^2 \quad (121)$$

donde el sumatorio se extiende a todas las funciones propias degeneradas con valor propio b_i .

¿Cuándo podrá predecirse con exactitud el resultado de una medida de la propiedad B ? Cuando la probabilidad de un determinado resultado b_j sea 1, con lo que la probabilidad de los demás será 0. Es decir, si:

$$\begin{aligned} P(b_j) &= |c_j|^2 = 1 \quad \rightarrow \quad |c_j| = 1 \\ P(b_i) &= |c_i|^2 = 0 \quad \forall i \neq j \quad \rightarrow \quad c_i = 0 \quad i \neq j \\ \Psi &= g_j c_j = g_j \end{aligned} \quad (122)$$

Respuesta: cuando la función de estado Ψ sea una de las funciones propias del operador considerado.

Por tanto:

$$\Psi(q, t) = \sum_i c_i(t) g_i(q) \quad (123)$$

muestra la función de estado del sistema como una superposición de los estados propios g_i del operador $\hat{B}$. A cada estado propio g_i , le corresponde el valor b_i para la propiedad B . El grado de intervención de cada estado propio g_i en la combinación lineal que da Ψ , medido por $|c_i|^2$ determina la probabilidad de obtener el valor b_i al realizar una medida de la propiedad B .

Como cada coeficiente c_j se obtiene

$$\int_{T.E.} g_j^* \Psi d\tau = c_j \quad (124)$$

La probabilidad de obtener el resultado b_j en una medida es:

$$P(b_j) = |c_j|^2 = \left| \int_{T.E.} g_j^* \Psi d\tau \right|^2 \quad (125)$$

2.8. Sistema de partículas independientes y separación de variables

Sea un sistema formado por dos partículas que no interaccionan entre sí. Sean q_1 y q_2 las coordenadas (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) de dichas partículas.

En mecánica clásica:

$$E = E_1 + E_2 = T_1 + V_1 + T_2 + V_2 \quad (126)$$

En mecánica cuántica, el operador hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (127)$$

Buscamos las funciones propias del operador, esto es, las funciones $\Psi(q_1, q_2)$ que satisfacen la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Psi(q_1, q_2) = E\Psi(q_1, q_2) \quad (128)$$

Intentamos encontrar una solución a esta ecuación con las variables separadas, esto es, buscamos una función

$$\Psi(q_1, q_2) = G_1(q_1)G_2(q_2) \quad (129)$$

tendremos que la ec. (128) queda

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)[G_1(q_1)G_2(q_2)] = E \cdot G_1(q_1)G_2(q_2) \quad (130)$$

desarrollando

$$\hat{H}_1[G_1(q_1)G_2(q_2)] + \hat{H}_2[G_1(q_1)G_2(q_2)] = E \cdot G_1(q_1)G_2(q_2) \quad (131)$$

$$G_2(q_2)\hat{H}_1 G_1(q_1) + G_1(q_1)\hat{H}_2 G_2(q_2) = E \cdot G_1(q_1)G_2(q_2) \quad (132)$$

dividiendo entre $G_1(q_1)G_2(q_2)$

$$\frac{1}{G_1(q_1)}\hat{H}_1 G_1(q_1) + \frac{1}{G_2(q_2)}\hat{H}_2 G_2(q_2) = E \quad (133)$$

$$\frac{1}{G_1(q_1)}\hat{H}_1 G_1(q_1) = E - \frac{1}{G_2(q_2)}\hat{H}_2 G_2(q_2) \quad (134)$$

El primer miembro de la igualdad en la ec. (134) es independiente de q_2 y el segundo lo es de q_1 ; para que se cumplan ambas condiciones la igualdad debe ser independiente tanto de q_1 como de q_2 y, por tanto, igual a una constante que, de momento, llamaremos C .

La primera parte de la igualdad

$$\frac{1}{G_1(q_1)}\hat{H}_1 G_1(q_1) = C \quad (135)$$

conduce a

$$\hat{H}_1 G_1(q_1) = C G_1(q_1) \quad (136)$$

que es la ecuación de autovalores para $\hat{H}_1$ por lo que C no es otra cosa que la energía de la partícula 1: E_1 .

Por su parte la segunda parte de la igualdad de la ec. (134) queda

$$E - \frac{1}{G_2(q_2)} \hat{H}_2 G_2(q_2) = E_I \quad (137)$$

Que conduce a:

$$\frac{1}{G_2(q_2)} \hat{H}_2 G_2(q_2) = E - E_I \quad (138)$$

Que reorganizada lleva a:

$$\hat{H}_2 G_2(q_2) = (E - E_I) \cdot G_2(q_2) \quad (139)$$

Que es la ecuación de autovalores para $\hat{H}_2$. Por tanto $(E - E_I) = E_2$, esto es

$$E = E_I + E_2 \quad (140)$$

Por tanto, cuando se tiene un sistema de dos partículas que no interaccionan, se puede reducir el problema a dos problemas independientes de una partícula.

En lugar de resolver una única ecuación con dos partículas:

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2) \quad \text{siendo} \quad \hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (141)$$

Se pueden resolver las ecuaciones de Schrödinger independientes de cada una de las partículas:

$$\left. \begin{array}{l} \hat{H}_1 G_1(q_1) = E_I G_1(q_1) \\ \hat{H}_2 G_2(q_2) = E_2 G_2(q_2) \end{array} \right\} \text{ entonces } \begin{array}{l} \psi(q_1, q_2) = G_1(q_1) G_2(q_2) \\ E = E_I + E_2 \end{array} \quad (142)$$

La energía es la suma de las energías individuales de cada partícula y la función de onda es el producto de las funciones de onda de cada partícula.

El resultado se puede generalizar para un sistema de n partículas que no interaccionan entre sí:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_n \quad (143)$$

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = G_1(q_1) G_2(q_2) \dots G_n(q_n) \quad (144)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (145)$$

$$\hat{H}_i G_i(q_i) = E_i G_i(q_i) \quad i=1, 2, \dots, n \quad (146)$$

Estos mismos resultados también se pueden aplicar al caso de una partícula cuyo Hamiltoniano sea la suma de términos separados para cada coordenada, en este caso:

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \quad (147)$$

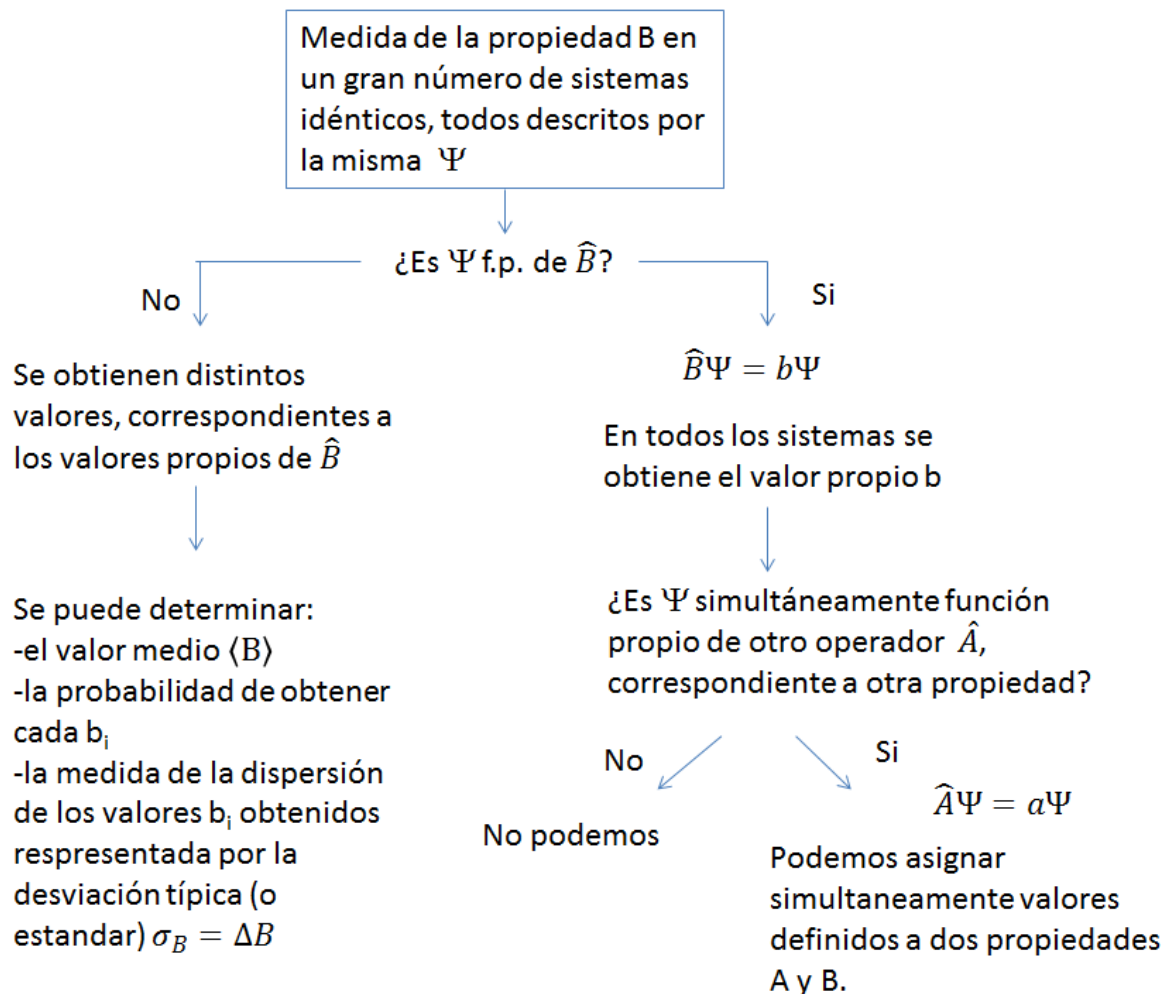
$$\psi(q_x, q_y, q_z) = F(x) G(y) K(z) \quad (148)$$

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (149)$$

$$\hat{H}_x F(x) = E_x F(x) \quad \hat{H}_y G(y) = E_y G(y) \quad \hat{H}_z K(z) = E_z K(z) \quad (150)$$

2.9. Funciones propias de dos operadores: Conocimiento simultaneo y exacto de dos propiedades físicas. Principio de incertidumbre

¿Cuándo pueden las funciones de estado ser funciones propias de dos operadores simultáneamente?



Cuando los dos operadores conmutan, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, existe un conjunto completo de funciones que son funciones propias de ambos operadores (y viceversa). En este caso, cabe la posibilidad de que las Ψ puedan ser funciones propias de ambos simultáneamente, y de que se pueden determinar simultáneamente ambas propiedades. La condición es necesaria, pero no suficiente. Puede haber casos en que el conmutador de los operadores sea cero y la Ψ no sea función propia de ambos.

Recordatorio: algunas propiedades de conmutadores de operadores útiles para el cálculo de algunos conmutadores de la mecánica cuántica

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (151)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (152)$$

$$[k\hat{A}, \hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] \quad (153)$$

$$[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0 \quad (154)$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] \quad (155)$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (156)$$

$$[\hat{A} \cdot \hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (157)$$

Veamos los conmutadores de algunas propiedades de la mecánica cuántica. Se propone como *ejercicio* calcularlos.

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (158)$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} = 2\hbar i \hat{p}_x \quad (159)$$

Para una partícula que se mueve en un espacio tridimensional y está sometida un potencial $V(x,y,z)$:

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \frac{\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x \quad (160)$$

$$[\hat{p}_x, \hat{H}] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V(x,y,z)}{\partial x} \quad (161)$$

$$[\hat{p}_x^2, \hat{H}] = -\hbar^2 \frac{\partial^2 V(x,y,z)}{\partial x^2} - 2\hbar^2 \frac{\partial V(x,y,z)}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \quad (162)$$

(*Comprobado*. Hamiltoniano en tres dimensiones y para sistemas conservativos)

Para un determinado sistema, no se pueden asignar simultáneamente valores definidos con total precisión, a las parejas de propiedades cuyo conmutador sea distinto de cero. Si el conmutador es cero, es posible que se pueda, pero no es seguro.

Puesto que $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$, no se pueden asignar simultáneamente valores definidos con cualquier precisión a las propiedades x y p_x de una partícula.

Dado que $[\hat{x}, \hat{H}] \neq 0$, no se pueden asignar simultáneamente valores definidos con cualquier precisión a las propiedades x y E (posición y energía) de una partícula.

Como ya hemos indicado, cuando se mide experimentalmente una propiedad física B en muchos sistemas idénticos caracterizados por una Ψ que no es función propia de $\hat{B}$, se obtiene una distribución de valores, todos ellos valores propios de $\hat{B}$. Para caracterizar la diseminación de los valores observados se utiliza la varianza o la desviación típica (o desviación estándar).

Varianza:

$$\sigma_B^2 = (\Delta B)^2 = \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \quad (163)$$

$$\langle B \rangle = \int_{T.E.} \Psi^* \hat{B} \Psi d\tau \quad (164)$$

$$\langle B^2 \rangle = \int_{T.E.} \Psi^* \hat{B}^2 \Psi d\tau \quad (165)$$

Desviación típica, es la medida de dispersión más utilizada. Se toma como una medida de la “incertidumbre” en la propiedad B .

$$\sigma_B = \Delta B = +\sqrt{(\Delta B)^2} \quad (166)$$

Para el producto de las desviaciones típicas de dos propiedades A y B de un sistema mecano-cuántico cuya función de estado es Ψ se puede demostrar que:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int_{T.E.} \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau \right| \quad (167)$$

Si el conmutador de A y B es 0, entonces la integral es cero.

Si $\Delta A \cdot \Delta B \geq 0$ y tenemos la posibilidad de que ΔA y ΔB sean ambas nulas. Si es así, se podrán obtener los valores de A y B simultáneamente con total precisión.

Si el conmutador de A y B es distinto de 0, hay que evaluar (167), por ejemplo:

En el caso de $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int_{T.E.} \Psi^* [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi d\tau \right| = \frac{1}{2} \left| \int_{T.E.} \Psi^* i\hbar \Psi d\tau \right| = \frac{1}{2} \hbar \left| i \int_{T.E.} \Psi^* \Psi d\tau \right| = \frac{1}{2} \hbar \quad (168)$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2 \quad (169)$$

Esta es la formulación cuantitativa para el principio de incertidumbre de Heisenberg, aplicado al momento en la dirección x y la posición sobre el eje X .

Funciones propias de dos operadores: Conocimiento simultáneo y exacto de dos propiedades físicas: principio de incertidumbre

La dualidad onda corpúsculo de las partículas microscópicas limita nuestras posibilidades para medir de forma simultánea y exacta la posición y el momento (por ejemplo) de todas las partículas, independientemente del experimento que se trate. Cuanto mayor sea la precisión en la posición, menor lo será en el momento. La medida cambia el estado del sistema.

¿Podemos asignar valores definidos simultáneamente a las propiedades físicas A y B ?

¿Cuándo es posible que Ψ sea función propia simultáneamente de dos operadores diferentes?

Para que exista un conjunto completo de funciones propias de los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$, es condición necesaria que $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Pero, si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ¿existe un conjunto completo de funciones propias de los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$? esta respuesta no es evidente, vamos a analizar todos los posibles casos:

Posibilidad 1) $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, esto implica que el producto de incertidumbres en la medidas simultaneas de A y B debe ser: $\Delta A \cdot \Delta B \geq 0$

Implica que existe un conjunto completo de funciones propias, f , que son simultáneamente propias de ambos operadores. Sin embargo, esto no asegura que la función de onda del sistema, Ψ , sea una de esas funciones:

a) Si Ψ es f.p. de $\hat{A}$ y $\hat{B}$, se puede conocer con precisión ambas propiedades, A y B :

$$\Delta A \text{ y } \Delta B = 0, \Delta A \cdot \Delta B = 0.$$

b) Si Ψ es f.p. de $\hat{A}$ pero no de $\hat{B}$, se puede conocer con precisión A , pero no B :

$$\Delta A = 0, \Delta B \neq 0, \Delta A \cdot \Delta B = 0$$

c) Si Ψ es f.p. de $\hat{B}$ pero sí de $\hat{A}$, se puede conocer con precisión B , pero no A :

$$\Delta A \neq 0, \Delta B = 0, \Delta A \cdot \Delta B = 0$$

d) Si Ψ no es f.p. de $\hat{A}$ ni de $\hat{B}$, no se puede conocer con precisión ni A ni B :

$$\Delta A \neq 0, \Delta B \neq 0, \Delta A \cdot \Delta B > 0$$

En todos los casos (a-d) se cumple: $\Delta A \cdot \Delta B \geq 0$

Posibilidad 2) $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$.

No existe un conjunto completo de funciones propias de A y de B al mismo tiempo. En general, no podrá conocerse simultáneamente A y B , si bien puede haber excepciones:

a) $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0 = \text{constante}$. Por ejemplo: $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi d\tau \right| = \frac{\hbar}{2} \rightarrow \Delta x \neq 0 \text{ y } \Delta p_x \neq 0$$

En estos casos, $\Delta A \cdot \Delta B$ siempre será mayor que un límite distinto de cero, por lo que $\Delta A \neq 0$, $\Delta B \neq 0$.

b) $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ expresión matemática.

Podrían darse casos en los que $\int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau$ se anule, lo que daría: $\Delta A \cdot \Delta B \geq 0$

En estos casos, podría conocerse, A o B. Por ejemplo:

$$\Delta x \Delta E \geq \int \Psi^* [\hat{x}, \hat{H}] \Psi \, d\tau = \int \Psi^* \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x \Psi \, d\tau = \frac{i\hbar}{m} \int \Psi^* \hat{p}_x \Psi \, d\tau$$

Esta integral puede ser igual a 0 en determinados casos (como un estado estacionario, en el cual $\Delta E = 0$), pese a no existir un conjunto completo de funciones propias de $\hat{x}$ y de $\hat{H}$.

Si $\int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi \, d\tau$ no se anula: $\Delta A \cdot \Delta B > 0$, y no se podrá conocer ni A, ni B.

Anexo 1: Ecuaciones diferenciales

Ecuaciones diferenciales en derivadas parciales: tienen más de una variable independiente. Por ejemplo: la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

Ecuaciones diferenciales ordinarias: presentan una única variable independiente. La relación entre la variable independiente, x , y la variable dependiente, y , se establece en términos de derivadas: $y, y', y'', \dots, y^{(n)}$

Ejemplo: $y''' + 2x \cdot (y')^2 + \sin(x) \cdot \cos(y) = 3 \cdot e^x$.

El orden de una ecuación diferencial es el orden de la derivada parcial más alta (en el caso anterior 3, por ejemplo).

Ecuación diferencial lineal: $A_n(x) y^{(n)} + A_{n-1}(x) y^{(n-1)} + A_{n-2}(x) y^{(n-2)} + \dots + A_1(x) y' + A_0(x) y = g(x)$. Es decir, la función y y sus derivadas se encuentran “elevadas a 1”.

Ecuación lineal homogénea: $g(x) = 0$.

Por ejemplo: $\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + (V(x) - E) \Psi(x) = 0$.

En este sentido, una ecuación diferencial lineal homogénea de 2º orden, puede expresarse como:

$$y'' + P(x) \cdot y' + Q(x) \cdot y = 0$$

Si y_1 e y_2 son dos funciones independientes que satisfacen la ecuación diferencial (2), la solución general de la ecuación diferencial homogénea ordinaria lineal será:

$y = c_1 y_1 + c_2 y_2$, donde c_1 y c_2 son constantes que deben determinarse para cada caso.

Demostración:

$$\begin{aligned} c_1 y_1'' + c_2 y_2'' + P(x) \cdot c_1 y_1' + P(x) \cdot c_2 y_2' + Q(x) \cdot c_1 y_1 + Q(x) \cdot c_2 y_2 = \\ c_1 [y_1'' + P(x) \cdot y_1' + Q(x) \cdot y_1] + c_2 [y_2'' + P(x) \cdot y_2' + Q(x) \cdot y_2] = c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

En general, la solución de una ecuación diferencial de orden n tiene n constantes arbitrarias. Para fijarlas, se usan las condiciones de contorno, es decir, las características particulares del sistema (por ejemplo, el valor conocido de y y sus derivadas en determinados puntos del espacio).

En el caso particular de las ecuaciones diferenciales lineales homogéneas de 2º orden:

$$y'' + p \cdot y' + q \cdot y = 0 ; \text{ siendo } p \text{ y } q \text{ constantes.}$$

Como la derivada de las funciones exponenciales está directamente relacionada con la función (corresponde a la misma multiplicada por una constante) y la suma de los términos tiene que ser 0, probamos funciones de la forma: $y = e^{sx}$, siendo s una constante:

$$s^2 \cdot e^{sx} + p \cdot s \cdot e^{sx} + q \cdot e^{sx} = 0$$

La ecuación auxiliar asociada a la ecuación es: $s^2 + p \cdot s + q = 0$. La resolución da lugar a dos raíces, s_1 y s_2 , dando lugar a dos soluciones independientes para la ecuación anterior, dando lugar a la solución general: $y = c_1 \cdot e^{s_1 x} + c_2 \cdot e^{s_2 x}$.

Ejercicios:

1. Resuelve la ecuación diferencial: $y'' - 3y' + 2y = 0$.

2. Resuelve la ecuación diferencial del ejercicio 1 teniendo en cuenta que: $y(0) = 0, y'(0) = -1$.

3. Halla la solución de la ecuación $y'' + y = 0$. Transforma la solución hasta expresarla como:

$$y(x) = c_3 \cdot \cos(x) + c_4 \cdot \sin(x)$$

TEMA 3. Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas sencillos.

La partícula en el pozo monodimensional. La partícula en el pozo tridimensional. La partícula libre. El efecto túnel. El oscilador armónico. El momento angular. El rotor rígido.

Índice de contenidos:

3.1. Partícula en una caja de potencial monodimensional de paredes infinitas.....	64
3.2. Partícula libre en una dimensión	73
3.3. Una partícula en una caja de potencial tridimensional	75
3.4. Efecto túnel.....	76
3.5. Energía Potencial de Dos Partículas en Función de las Coordenadas Internas.....	77
3.6. Momento angular.....	81
3.6.1. Operadores momento angular en Mecánica Cuántica	82
3.6.2. Funciones propias y valores propios del momento angular de una partícula.....	84
3.7. Rotor rígido de dos partículas.....	88
3.7.1. Degeneración de los niveles de energía en el rotor rígido.....	90
3.7.2. Los Armónicos Esféricos.....	91
3.8. El oscilador armónico	93
3.8.1. Oscilador armónico monodimensional mecanocuántico	93
3.8.3. Transiciones espectroscópicas en el oscilador armónico	96
3.9. Fuerzas Centrales.....	97

3.1. Partícula en una caja de potencial monodimensional de paredes infinitas

Las funciones de onda estacionarias y los niveles de energía de un sistema de una partícula en una dimensión se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Como primer sistema de estudio consideramos una partícula sujeta a una función de energía potencial que es infinita en todas partes del eje x salvo en un segmento de longitud L , en el que la energía potencial vale 0. Este sistema, aunque hipotético, puede emplearse como modelo sencillo para algunos sistemas químicos, como la descripción de los electrones π en dobles enlaces.

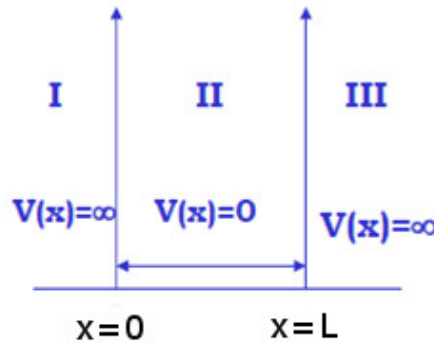


Figura 1 Función de energía potencial $V(x)$ para la partícula en una caja unidimensional.

Existen tres regiones diferenciadas. En las regiones I y III la energía potencial V vale infinito y en la región II (con x comprendida entre 0 y L) la energía potencial V vale 0.

Buscamos los estados estacionarios, para ello hay que resolver la ecuación de Schrödinger en cada región y encontraremos: i) las funciones propias, ii) los valores propios.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

En las regiones I y III: $V(x) = \infty$

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

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - \infty)\psi \quad (3)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty \psi \quad (4)$$

$$\psi = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (5)$$

$\psi = 0$, la función de onda ψ es cero fuera de la caja (regiones I y III) por lo que la partícula está confinada en la caja (zona II).

En la región II: $V(x) = 0$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} = E\psi_{II} \quad (6)$$

$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_{II} = 0 \quad (7)$$

La solución de la ecuación diferencial es de la forma $\psi = e^{sx}$. Para resolverla emplearemos una ecuación auxiliar (recuerda el Anexo del Tema 2):

$$s^2 + q = 0 \quad (8)$$

$$s^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \quad (9)$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}} = \frac{\pm i\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (10)$$

La solución general es:

$$\psi_{II} = c_1 e^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} + c_2 e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar} \quad (11)$$

Llamando $\theta = \frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar}$, nos queda:

$$\psi_{II} = c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta} \quad (12)$$

Usando la fórmula de Euler:

$$\psi_{II} = A \cos \theta + B \sin \theta \quad (13)$$

siendo $A = c_1 + c_2$ y $B = i(c_1 - c_2)$ constantes arbitrarias. Las condiciones de contorno imponen que ψ debe ser continua

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_I = \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{II} \quad (14)$$

Hemos obtenido anteriormente que $\psi_I = 0$, así:

$$0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ A \cos \left(\frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar} \right) + B \sin \left(\frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar} \right) \right\} = A \cdot 1 + B \cdot 0 \quad (15)$$

Como $A = 0$, nos queda:

$$\psi_{II} = B \sin \theta \rightarrow \psi_{II} = B \sin \frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar} \quad (16)$$

$$\lim_{x \rightarrow L} \psi_{II} = \lim_{x \rightarrow L} \psi_{III} \quad (17)$$

Hemos obtenido anteriormente que $\psi_{III} = 0$, así:

$$\lim_{x \rightarrow L} \left\{ B \sin \left(\frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar} \right) \right\} = 0 \quad (18)$$

Si $B \neq 0$ (lo cual es necesario, ya que $B = 0$ haría que ψ_{II} fuera siempre cero):

$$\sin \frac{\sqrt{2mEL}}{\hbar} = 0 \quad (19)$$

Siendo el $\sin \alpha = 0$ para $\alpha = 0, \pm\pi, \pm2\pi, \dots$

$$\frac{\sqrt{2mEL}}{\hbar} = \pm n\pi \quad \text{siendo } n = 1, 2, 3 \dots \quad (20)$$

El valor de $n = 0$ no es posible porque $E = 0$ y contradeciría el principio de incertidumbre.

Por tanto:

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{L^2 2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad \text{siendo } n = 1, 2, 3 \dots \quad (21)$$

La aplicación de las condiciones de contorno lleva a que los valores de la energía E estén cuantizados. Además, observamos que hay un valor mínimo para la energía de una partícula correspondiente al valor de $n = 1$:

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (22)$$

Estado fundamental: el estado de menor energía. Estados excitados: los estados con mayor energía que el estado fundamental.

$$\Psi_{II} = B \operatorname{sen} \frac{\sqrt{2mEx}}{h} = B \operatorname{sen} \frac{\sqrt{2m \frac{h^2}{8mL^2} x}}{h} \quad (23)$$

$$\Psi_{II} = B \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad \text{con } n = 1, 2, 3 \dots \quad (24)$$

Para obtener el valor de B utilizamos la condición de normalización

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx \quad (25)$$

Las funciones de onda de los estados estacionarios son:

$$\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (26)$$

$$1 = \int_{-\infty}^0 |\psi_I|^2 dx + \int_0^L |\psi_{II}|^2 dx + \int_L^{+\infty} |\psi_{III}|^2 dx \quad (27)$$

$$1 = |B|^2 \int_0^L \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx \quad (28)$$

Utilizando las siguientes relaciones:

$$\cos 2\alpha = \cos^2 \alpha - \operatorname{sen}^2 \alpha$$

$$1 = \cos^2 \alpha + \operatorname{sen}^2 \alpha$$

La suma y la resta de estas dos ecuaciones nos queda:

$$\text{Suma: } 1 + \cos 2\alpha = 2\cos^2 \alpha \quad \cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2}$$

$$\text{Resta: } 1 - \cos 2\alpha = 2\operatorname{sen}^2 \alpha \quad \operatorname{sen}^2 \alpha = \frac{1 - \cos 2\alpha}{2}$$

Reemplazando el sen^2 en la expresión anterior:

$$1 = |B|^2 \int_0^L \left(\frac{1 - \cos \left(\frac{2n\pi x}{L} \right)}{2} \right) dx \quad (29)$$

Separamos los dos miembros dentro del paréntesis y operamos:

$$1 = \frac{|B|^2}{2} \int_0^L dx - \frac{|B|^2}{2} \int_0^L \cos \left(\frac{2n\pi x}{L} \right) dx \quad (30)$$

Integramos y obtenemos el valor de B :

$$1 = \frac{|B|^2}{2} L - \frac{|B|^2}{2} \left[\operatorname{sen} \left(\frac{2n\pi x}{L} \right) \right]_0^L \frac{L}{2n\pi} = \frac{|B|^2}{2} L \quad (31)$$

$$|B| = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad \text{elegimos } B = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (32)$$

Reemplazamos B en la ecuación del estado fundamental:

$$\psi_{II} = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad \text{siendo } n = 1, 2, 3 \dots \quad (33)$$

En total, hemos obtenido:

$$\psi_{II} = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad \text{siendo } n = 1, 2, 3 \dots \quad 0 < x < L \quad (34)$$

$$\psi_n = 0 \quad x \geq L ; x \leq 0 \quad (35)$$

Las funciones de los estados estacionarios de una partícula en una caja monodimensional serán:

$$\Psi(x, t) = \phi(t) \psi(x)$$

$$\Psi_n(x, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad \text{siendo } n = 1, 2, 3, \dots \quad (36)$$

y la energía de los estados estacionarios:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{siendo } n = 1, 2, 3, \dots \quad (37)$$

Los estados no estacionarios se pueden escribir como:

$$\Psi(x, t) = c_1 \Psi_1(x, t) + c_2 \Psi_2(x, t) + c_3 \Psi_3(x, t) + \dots \quad (38)$$

También, separando las funciones dependientes del tiempo y del espacio, como:

$$\Psi(x, t) = d_1(t) \psi_1(x) + d_2(t) \psi_2(x) + d_3(t) \psi_3(x) + \dots \quad (39)$$

Los coeficientes dependientes del tiempo, $d_j(t)$ se obtienen:

$$d_j = \int_0^L \psi_j^* \Psi(x, t) dx \quad (40)$$

y el valor medio de la energía de dichos estados resultará ser:

$$\langle E \rangle = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 + |c_3|^2 E_3 + \dots = |d_1|^2 E_1 + |d_2|^2 E_2 + |d_3|^2 E_3 + \dots \quad (41)$$

Análisis de lo obtenido (para los estados estacionarios):

Hay grandes diferencias entre los resultados cuánticos y los clásicos:

a) Estudio de ψ y $|\psi|^2$

Para $n = 1$:

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} \quad (42)$$

$$\psi_1(x) = 0 \quad \text{para } \begin{cases} x = 0 \\ x = L \end{cases} \quad \text{y } |\psi_1|^2 = 0 \quad \text{para } \begin{cases} x = 0 \\ x = L \end{cases}$$

$$\psi_1 \text{ máximo para } x = L/2 \quad \text{y } |\psi_1|^2 \text{ máximo para } x = L/2$$

Para $n = 2$:

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} \quad (43)$$

$$\psi_2(x) = 0 \quad \text{para } \begin{cases} x = 0 \\ x = L/2 : \text{ nodo, } |\psi_2|^2 = 0 \text{ (siempre } \geq 0) \\ x = L \end{cases} \quad \text{para } \begin{cases} x = 0 \\ x = L/2 \\ x = L \end{cases}$$

$\psi_2(x)$ máximo para $x = L/4$ y mínimo para $x = 3L/4$

$|\psi_2|^2$ máximos para $x = L/4$ y $x = 3L/4$

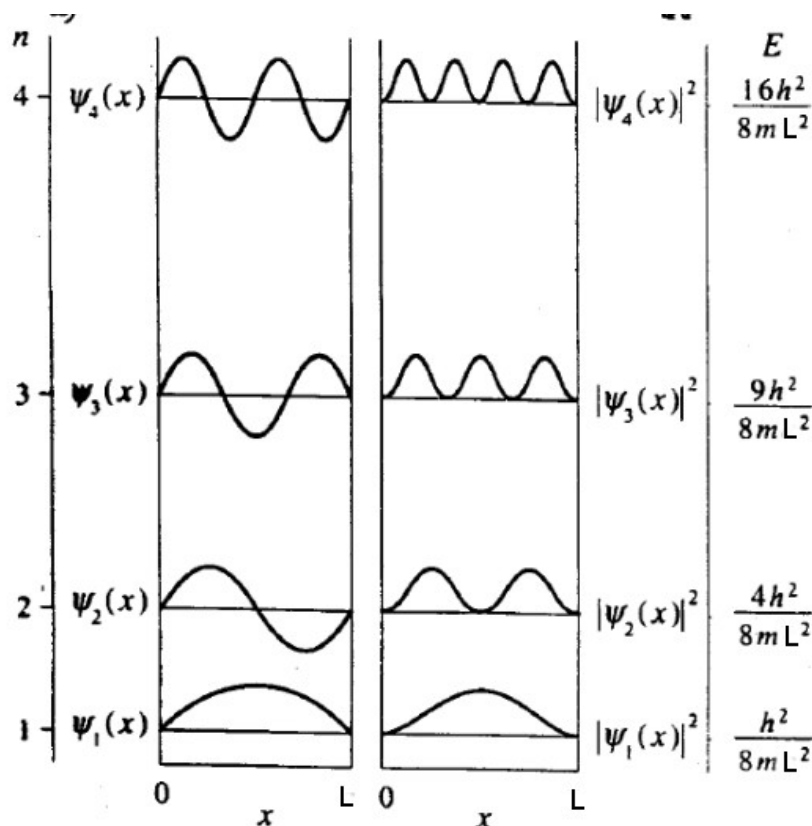


Figura 2. Funciones de onda ψ , $|\psi|^2$, y energía de la caja monodimensional para los niveles $n=1-4$,

En la Mecánica Clásica es igualmente probable encontrar la partícula en cualquier punto de la caja.

En la Mecánica Cuántica: cuando $n \rightarrow \infty$: las ondulaciones no se pueden detectar, y $|\psi_n(x)|^2 dx$ no cambia al variar x . Así, cuando n tiende a infinito, la Mecánica Cuántica, coincide con la Clásica.

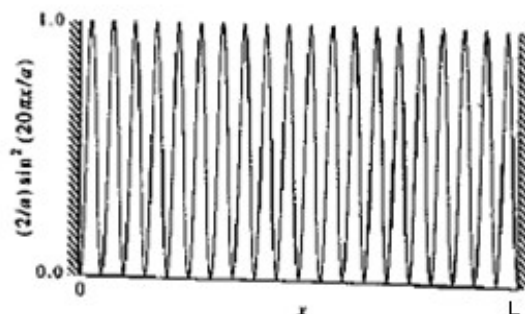


Figura 3. Función de onda para $n=20$

b) Energía mínima

En la Mecánica Clásica: cualquier valor de la energía ≥ 0 está permitida.

En la Mecánica Cuántica: $E_{\text{mínima}} = \frac{h^2}{8mL^2} \equiv \text{Energía del punto cero.}$

Es consecuencia del Principio de incertidumbre:

Si E pudiera ser igual a 0; la $E_{\text{cin}} = 0$ ya que el $V(\text{región II}) = 0$

$$v_x \text{ y } p_x = 0; \Delta p_x = 0$$

por el principio de incertidumbre: $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$.

Entonces: En la partícula en la caja $E \neq 0$

c) Cuantización de la energía

- Mecánica Clásica: $V = 0$,

$$E = E_{\text{cin}} \geq 0, \text{ cualquier valor está permitido} \quad (44)$$

- Mecánica Cuántica: $V = 0$,

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{siendo } n = 1, 2, 3, \dots \quad (45)$$

La energía está cuantizada: solo son posibles ciertos valores. En el caso de objetos macroscópicos la cuantización no es observable:

$$E_{n+1} - E_n = [(n+1)^2 - n^2] \frac{h^2}{8mL^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2} \quad (48)$$

La elevada masa de los objetos macroscópicos (en comparación con los microscópicos) hace que las diferencias de energía no sean apreciables.

d) Posición y momento

- Mecánica Clásica:

$$V = 0, \quad E = E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{(m v_x)^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} \quad (49)$$

$$p_x = \pm \sqrt{2mE} \quad (50)$$

- Mecánica Cuántica:

¿Es $\psi_{\text{est. estac}}(x, t)$ función propia del operador $\hat{p}_x$?

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \psi_{\text{est. estac.}} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{-iE_n t/\hbar} \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar}{i} e^{-iE_n t/\hbar} \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \frac{n\pi}{L} \cos \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \neq \text{cte} \cdot \psi_{\text{est. estac.}} \end{aligned} \quad (51)$$

$\psi_{\text{est estac}}(x, t)$ no es función propia de $\hat{p}_x$

Las funciones propias de $\hat{p}_x$ son de la forma:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} g(x) = k \cdot g(x) \quad (52)$$

$$\frac{dg}{g} = \frac{ik}{\hbar} dx \quad (52)$$

$$\ln(g) = \frac{ikx}{h} + cte \quad (53)$$

$$g(x) = Ce^{ikx/h} \quad (54)$$

siendo k un número real, $-\infty < k < +\infty$

Valor promedio de p_x :

$$\langle p_x \rangle = \int_{T.E.} \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi d\tau = 0 \quad (55)$$

Si medimos p_x de una partícula que está en la caja ¿vale cero? ¿cuánto vale? Respuesta: medida y superposición de estados, expresar la función de estado del sistema como una combinación lineal (una superposición) de estados propios del operador en cuestión (en este caso del operador $\hat{p}_x$), esto es de las $g(x)$:

$$\psi = \sum_i c_i g_i \quad (56)$$

En el estado estacionario

$$\psi_{\text{est. estac. } n} = cte \cdot \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = cte \cdot \text{sen}(\theta) \quad (57)$$

Hay que expresarla como

$$\psi_{\text{est. estac. } n} = \sum_j c_j g_j(x) = \sum_j c_j e^{ik_j x/h} \quad (58)$$

Sabiendo: $e^{+i\theta} - e^{-i\theta} = (\cos\theta + i\cdot\text{sen}\theta) - (\cos\theta - i\cdot\text{sen}\theta) = 2i\cdot\text{sen}\theta$

$$\text{sen}\theta = \frac{e^{+i\theta} - e^{-i\theta}}{2i} = -\frac{i}{2} e^{+i\theta} + \frac{i}{2} e^{-i\theta} \quad (59)$$

esto es, suma de dos funciones que tienen la misma forma que las funciones propias de $\hat{p}_x$:

$$g_1 = -\frac{i}{2} e^{+i\theta}, \quad g_2 = \frac{i}{2} e^{-i\theta} \quad (60)$$

Las funciones g_i para utilizarlas en la expansión (véase el apartado medida y superposición de estados) deben estar normalizadas teniendo en cuenta las condiciones de contorno del problema en cuestión:

$$g_1 = N_1 \left(\frac{-i}{2}\right) e^{i\theta} \quad (61)$$

$$\theta = \frac{n\pi x}{L} \quad \begin{cases} x=0 \rightarrow \theta=0 \\ x=L \rightarrow \theta=n\pi \end{cases}$$

$$d\theta = \frac{n\pi}{L} dx$$

$$\int_0^{n\pi} g_1^* \cdot g_1 \frac{L}{n\pi} d\theta = 1$$

$$1 = \int_0^{n\pi} N_1^* \left(\frac{i}{2}\right) e^{-i\theta} N_1 \left(\frac{-i}{2}\right) e^{i\theta} \frac{L}{n\pi} d\theta = |N_1|^2 \left(\frac{1}{4}\right) e^0 \frac{L}{n\pi} \int_0^{n\pi} d\theta$$

$$1 = |N_1|^2 \left(\frac{1}{4}\right) \frac{L}{n\pi} n\pi$$

$$|N_1| = \frac{2}{\sqrt{L}} \quad (62)$$

$$g_1 = \frac{2}{\sqrt{L}} \left(\frac{-i}{2}\right) e^{i\theta} = \frac{-i}{\sqrt{L}} e^{i\theta} \quad (63)$$

$$g_2 = \frac{+i}{\sqrt{L}} e^{-i\theta} \quad (64)$$

Tenemos por tanto:

$$\psi = c_1 g_1 + c_2 g_2 = c_1 \left(\frac{-i}{\sqrt{L}} \right) e^{i\theta} + c_2 \left(\frac{+i}{\sqrt{L}} \right) e^{-i\theta} \quad (65)$$

Como a su vez la función normalizada es

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \left(-\frac{i}{2} e^{+i\theta} + \frac{i}{2} e^{-i\theta} \right) \quad (66)$$

Comparando queda:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ y } c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (67)$$

Concluyendo:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} = c_1 g_1 + c_2 g_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{-i}{\sqrt{L}} e^{i\theta} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{+i}{\sqrt{L}} e^{-i\theta} \right) \quad (68)$$

Siendo las funciones propias g_1 , g_2 y sus valores propios k_1 , k_2 :

$$g_1 = \frac{-i}{\sqrt{L}} e^{i\theta} = \frac{-i}{\sqrt{L}} e^{+in\pi x/L} \text{ y } k_1 = n\pi\hbar/L \quad (69)$$

$$g_2 = \frac{+i}{\sqrt{L}} e^{-i\theta} = \frac{+i}{\sqrt{L}} e^{-in\pi x/L} \text{ y } k_2 = -n\pi\hbar/L \quad (70)$$

$$\text{probabilidad } (p_{x,1}) = \text{probabilidad } (k_1) = |c_1|^2 = \frac{1}{2} \quad (71)$$

$$\text{probabilidad } (p_{x,2}) = \text{probabilidad } (k_2) = |c_2|^2 = \frac{1}{2} \quad (72)$$

¿Es ψ estacac (x,t) función propia del operador $\hat{p}_x^2$?

$$\hat{p}_x^2 \psi_n(x,t) = \dots = \frac{n^2 \hbar^2}{4L^2} \psi_n(x,t) \quad (73)$$

Sí, es función propia. Si la partícula está en el estado estacionario de número cuántico n , una medida de p_x^2 siempre dará $\frac{n^2 \hbar^2}{4L^2}$.

¿Es $\psi(x,t)$ de una partícula en una caja en un estado estacionario función propia del operador $\hat{x}$?

$$\hat{x}\psi = x\psi \neq \text{cte} \cdot \psi \Rightarrow \text{No} \quad (74)$$

Podemos calcular $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p_x \rangle$, $\langle p_x^2 \rangle$ para determinar Δx , Δp_x , y con ellos $\Delta x \cdot \Delta p_x$ y comprobar que se cumple el principio de incertidumbre.

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (75)$$

$$(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 \quad (76)$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t) \hat{x} \Psi(x,t) dx = \dots = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \hat{x} \psi(x) dx \quad (77)$$

por ser estado estacionario (ya demostrado)

$$= \int_{-\infty}^0 \psi_1^* x \psi_1 dx + \int_0^L \psi_2^* x \psi_2 dx + \int_L^{\infty} \psi_3^* x \psi_3 dx =$$

$$= \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) x \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{L}{2}$$

$$1^\circ) 2\sin^2\alpha = 1 - \cos 2\alpha$$

$$2^\circ) \text{integración por partes: } u = x; dv = \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx$$

Por tanto para cualquier valor de n :

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2} \quad (78)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) x^2 \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{2}{L} \int_0^L x^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2 n^2} \quad (79)$$

$$1^\circ) 2\sin^2\alpha = 1 - \cos 2\alpha$$

$$2^\circ) \text{ por partes: } u = x^2; dv = \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx$$

$$3^\circ) \text{ por partes: } uu = x; dv = \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx$$

$$\sigma_x = \Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \frac{L}{2\pi n} \left[\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2 \right]^{1/2} \quad (80)$$

$$\langle p_x \rangle = \int_0^L \psi^* \hat{p}_x \psi dx = \int_0^L \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \right) \frac{\partial}{\partial x} \psi dx = \dots = 0 \quad (81)$$

Estado estacionario: $\psi_I = \psi_{III} = 0$

$$\langle p_x^2 \rangle = \int_0^L \psi^* \hat{p}_x^2 \psi dx = \int_0^L \psi^* (-\hbar^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi dx = \frac{2\hbar^2 n^2 \pi^2}{L^3} \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (82)$$

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{L^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{4L^2} \quad (83)$$

$$\sigma_{p_x} = \Delta p_x = \frac{\hbar n \pi}{L} = \frac{\hbar n}{2L} \quad (84)$$

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{4\pi} \left\{ \frac{n^2 \pi^2}{3} - 2 \right\}^{1/2} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (85)$$

Para el menor valor posible de n que es $n = 1$, $\pi^2/3 - 2 > 1$, es decir, se cumple el principio de incertidumbre.

3.2. Partícula libre en una dimensión

No está sometida a ninguna fuerza y no hay condiciones de contorno:

$$F(x,t) = 0 \quad (86)$$

$$F(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad (87)$$

$$V(x) = cte. \quad (88)$$

Elección del nivel cero de energía: arbitrario, se elige $V(x)=0$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E\psi \quad (89)$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (90)$$

La solución de la ecuación diferencial es de la forma

$$\psi = e^{sx} \quad (91)$$

Utilizamos la ecuación auxiliar: $s^2 + q = 0$

$$s^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \quad s = \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{\pm i\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (92)$$

La solución general

$$\psi = c_1 e^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} + c_2 e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar} \quad (93)$$

¿Qué condiciones que debe cumplir ψ para ser aceptable?

La partícula no está confinada a una región del espacio. La probabilidad de encontrar la partícula entre x y $x + dx$ es:

$$\psi^* \psi dx = |\psi|^2 dx \quad (94)$$

ψ debe ser finita aunque x tienda a $+\infty$ o a $-\infty$. $E < 0$ no satisface la condición anterior (hacer la demostración viendo qué sucedería a ψ cuando x tiende a $+\infty$ o a $-\infty$ si $E < 0$). Por tanto, la única condición aceptable es que $E \geq 0$.

Para una partícula libre (sin condiciones de contorno) **no hay cuantización de la energía** (E puede tomar cualquier valor mayor o igual a 0). La forma de la función de onda ψ es oscilatoria, es una combinación lineal de seno y coseno:

$$\psi = A \cos \frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar} + B \sin \frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar} \quad (95)$$

$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = \text{divergente}$ (es decir, no normalizable) porque la probabilidad no tiende a cero cuando $x \rightarrow \pm\infty$. Esto se debe a que la partícula libre no es una situación real.

La ecuación de estado de la partícula libre en un estado estacionario será:

$$\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar} \left(c_1 e^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} + c_2 e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar} \right) \quad (96)$$

$\psi(x)$ no es función propia de $\hat{p}_x$ ($\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$):

$$\hat{p}_x \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left(c_1 e^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} - c_2 e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar} \right) \quad (97)$$

Pero es una combinación lineal de dos funciones propias de $\hat{p}_x$:

$$g_1 = e^{ik_1 x/\hbar} \quad k_1 = \sqrt{2mE} \quad \hat{p}_x g_1 = k_1 g_1 \quad (98)$$

$$g_2 = e^{ik_2 x/\hbar} \quad k_2 = -\sqrt{2mE} \quad \hat{p}_x g_2 = k_2 g_2 \quad (99)$$

$\psi(x)$ está descrita por una combinación lineal o superposición de dos estados, uno en el que la partícula se desplaza hacia la derecha, con momento $\sqrt{2mE}$, y otro en el que se desplaza hacia la izquierda, momento $-\sqrt{2mE}$.

La probabilidad de cada uno de los dos valores dependerá del valor de $|c_1|$ y $|c_2|$. Si ambos presentan el mismo valor, $\langle p_x \rangle = 0$.

3.3. Partícula en una caja de potencial tridimensional de paredes infinitas

Caja de potencial: paralelepípedo rectangular con aristas de longitud: a , b , c .

Elegiremos como origen del sistema de coordenadas un vértice de la caja, de modo que la energía potencial vale 0 dentro de la caja e ∞ fuera de ella:

$$V(x,y,z) = 0 \text{ para } \begin{cases} 0 \leq x \leq a \\ 0 \leq y \leq b \\ 0 \leq z \leq c \end{cases} \quad (100)$$

$$V(x,y,z) = \infty \text{ para cualquier otra región del espacio} \quad (101)$$

Para estudiar la energía del sistema se buscan las funciones propias y los valores propios del operador Hamiltoniano, es decir, se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Fuera de la caja

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (102)$$

$$\psi = \frac{1}{\infty} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \quad (103)$$

$$\psi = 0 \text{ (fuera de la caja)} \quad (104)$$

Dentro de la caja

$$V(x,y,z) = 0 \quad (105)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi \quad (106)$$

$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$ es la suma de tres Hamiltonianos asociados a movimientos independientes. Por tanto, la solución podrá expresarse como (punto 2.8 del Tema 2):

$$\psi(x,y,z) = f(x) \cdot g(y) \cdot h(z) \quad (107)$$

Es decir, es un producto de funciones que describen modos independientes de movimiento en cada dirección. Por tanto, habrá que resolver tres ecuaciones:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = E_x f(x) \quad (108)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 g(y)}{dy^2} = E_y g(y) \quad (109)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 h(z)}{dz^2} = E_z h(z) \quad (110)$$

$$E_x + E_y + E_z = E$$

La energía total es la suma de las contribuciones a la energía de modos independientes de movimiento (x,y,z) .

En este caso se trata de tres ecuaciones de Schrödinger idénticas a la de la partícula en una caja unidimensional y con las mismas condiciones de contorno. Por tanto:

$$\psi_x(x) = f(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} ; E_x = n_x^2 \frac{h^2}{8ma^2} \quad \text{con } n_x = 1, 2, 3 \dots \quad (111)$$

$$\psi_y(y) = g(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b} ; E_y = n_y^2 \frac{h^2}{8mb^2} \quad \text{con } n_y = 1, 2, 3 \dots \quad (112)$$

$$\psi_z(z) = h(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi z}{c} ; E_z = n_z^2 \frac{h^2}{8mc^2} \quad \text{con } n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (113)$$

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad \text{con } n_x = 1, 2, 3 \dots ; n_y = 1, 2, 3 \dots ; n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (114)$$

$$\psi(x,y,z) = f(x)g(y)h(z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad (115)$$

La función $\psi(x,y,z)$ arriba escrita está normalizada ya que $f(x)$, $g(y)$ y $h(z)$ están normalizadas:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx dy dz = \int_0^a |f(x)|^2 dx \cdot \int_0^b |g(y)|^2 dy \cdot \int_0^c |h(z)|^2 dz = 1 \quad (116)$$

• **Ejemplo:** Cálculo del valor medio de la posición a lo largo del eje x :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^a \int_0^b \int_0^c \psi^* \cdot \hat{x} \psi dx dy dz = \int_0^a \int_0^b \int_0^c f(x)^* g(y)^* h(z)^* x f(x) g(y) h(z) dx dy dz \\ &= \underbrace{\int_0^a f(x)^* x f(x) dx}_{\frac{a}{2}} \cdot \underbrace{\int_0^b |g(y)|^2 dy}_1 \cdot \underbrace{\int_0^c |h(z)|^2 dz}_1 = \frac{a}{2} \end{aligned} \quad (117)$$

Cuando la caja de potencial es especialmente simétrica, se favorece la aparición de estados degenerados. Por ejemplo, en el caso de que $a = b = c$:

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (118)$$

Aparecen varios estados con distintos números cuánticos que pueden tener la misma energía, tales como: ψ_{112} , ψ_{121} , ψ_{211} (entre otros). En general, la degeneración está relacionada con la simetría del sistema, a mayor simetría, aparecerá un mayor número de estados degenerados.

Para este caso: si $a \neq b \neq c$, los estados ψ_{211} , ψ_{121} , ψ_{112} no son degenerados.

Si $a = b \neq c$, los estados ψ_{211} , ψ_{121} son degenerados (pero no el ψ_{112}).

Si $a = b = c$, los estados ψ_{211} , ψ_{121} y ψ_{112} son degenerados.

Recuerda que la degeneración de un nivel de energía es el número de estados diferentes (funciones de estado diferentes) que tienen dicha energía.

3.4. Efecto túnel

Este tema se ve íntegramente en la práctica de efecto túnel de la asignatura.

3.5. Energía Potencial de Dos Partículas en Función de las Coordenadas Internas

Vamos a separar el problema de una función que depende del movimiento de dos partículas en dos funciones que dependen, cada una, de una partícula. De esta forma, se simplifican las ecuaciones que hay que resolver, y podemos avanzar en la solución de la ecuación de Schrödinger:

Sea el siguiente sistema de dos partículas:

$$m_1(x_1, y_1, z_1) \quad m_2(x_2, y_2, z_2) \quad x = x_2 - x_1 \quad y = y_2 - y_1 \quad z = z_2 - z_1 \quad (119)$$

x, y, z son las coordenadas internas: Relacionan la posición de una partícula respecto de la posición de la otra

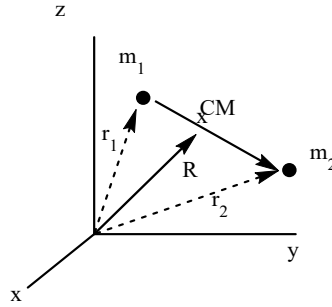


Figura 4. Definición de las coordenadas en un sistema de dos partículas, C es el centro de masas con coordenadas (X, Y, Z).

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + V(x, y, z) \quad (120)$$

Vamos a transformar este hamiltoniano en otro expresado en función de las coordenadas internas x, y, z , y de las coordenadas del centro de masas (CM) X, Y, Z

$$m_1(X - x_1) = m_2(x_2 - X); m_1(Y - y_1) = m_2(y_2 - Y); m_1(Z - z_1) = m_2(z_2 - Z) \quad (121)$$

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}; Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}; Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \quad (122)$$

Aplicando la regla de la cadena transformaremos las derivadas respecto de las coordenadas de posición de las dos partículas: $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ en derivadas respecto de las Coordenadas del Centro de masas: X, Y, Z , y de las coordenadas internas: x, y, z .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y_1} &= \frac{\partial}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial y_1} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial y_1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial Y} - \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z_1} &= \frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial z_1} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial z_1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial Z} - \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (123)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_2} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y_2} &= \frac{\partial}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial y_2} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial y_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z_2} &= \frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial z_2} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial z_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (124)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} \right)^2 = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2m_1}{m_1+m_2} \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} \quad (125)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_2} \right)^2 = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2m_2}{m_1+m_2} \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} \quad (126)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial y_1} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial y_1} \right)^2 = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{\partial}{\partial Y} - \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{2m_1}{m_1+m_2} \frac{\partial^2}{\partial y \partial Y} \quad (127)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_2^2} = \left(\frac{\partial}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial y_2} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial y_2} \right)^2 = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{2m_2}{m_1+m_2} \frac{\partial^2}{\partial y \partial Y} \quad (128)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial z_1} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial z_1} \right)^2 = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{\partial}{\partial Z} - \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{2m_1}{m_1+m_2} \frac{\partial^2}{\partial z \partial Z} \quad (129)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_2^2} = \left(\frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial z_2} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial z_2} \right)^2 = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{2m_2}{m_1+m_2} \frac{\partial^2}{\partial z \partial Z} \quad (130)$$

Al multiplicar la Ecuación (125) por $\frac{-\hbar^2}{2m_1}$ y la (126) por $\frac{-\hbar^2}{2m_2}$ sumarlas y agrupar los términos, obtenemos:

$$\frac{-\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{-\hbar^2}{2\left(\frac{m_1 \times m_2}{m_1+m_2}\right)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (131)$$

Al multiplicar la Ecuación (127) por $\frac{-\hbar^2}{2m_1}$ y la (128) por $\frac{-\hbar^2}{2m_2}$ sumarlas y agrupar los términos, obtenemos:

$$\frac{-\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{-\hbar^2}{2\left(\frac{m_1 \times m_2}{m_1+m_2}\right)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (132)$$

Al multiplicar la Ecuación (129) por $\frac{-\hbar^2}{2m_1}$ y la (130) por $\frac{-\hbar^2}{2m_2}$ sumarlas y agrupar los términos, obtenemos:

$$\frac{-\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{-\hbar^2}{2\left(\frac{m_1 \times m_2}{m_1+m_2}\right)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (133)$$

La masa reducida de un sistema de dos masas, μ , se define por el producto:

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1+m_2} \quad (134)$$

El hamiltoniano quedará como:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z); \quad (135)$$

donde $M = m_1+m_2$.

El Hamiltoniano lo hemos expresado como la suma de tres términos; uno depende de las variables X,Y,Z , coordenadas del centro de masas, y los otros dos de las coordenadas internas (posición relativa de las partículas), x,y,z .

Por lo tanto, al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para encontrar los estados estacionarios de un sistema formado por dos partículas cuya energía potencial es función de las coordenadas internas, podremos expresar la función de onda total como el producto de dos funciones:

$$\psi = \psi_{\text{tras}}(X, Y, Z) \cdot \psi_{\text{Int}}(x, y, z)$$

La energía total del sistema será: $E = E_{\text{Tras}} + E_{\text{Int}}$.

$\psi_{\text{tras}}(X, Y, Z)$, representa nuestro sistema de 2 partículas como un todo (masa $M = m_1 + m_2$) desplazándose (el CM) libremente por el espacio (puesto que no está sometido a ninguna fuerza). Este movimiento lleva asociado una energía cinética traslacional, cuyo valor encontraremos al resolver

$$\hat{H}_{\text{tras}} \psi_{\text{tras}} = E_{\text{tras}} \psi_{\text{tras}} \quad (136)$$

La $\psi_{\text{Int}}(x, y, z)$ con la E_{Int} que lleva asociada representa las diferentes posiciones de una partícula respecto de la otra, es decir los movimientos internos del sistema (con la misma posición del centro de masas podemos tener distintas ubicaciones de las dos partículas). Esto equivale a colocar el origen de coordenadas en x_1, y_1, z_1 y en la posición de la partícula 2 colocar la partícula ficticia de masa μ (siendo μ la masa reducida de m_1 y m_2). Encontraremos la forma matemática de la función y el valor de la energía asociada a esos movimientos al resolver:

$$\hat{H}_{\text{Int}} \psi_{\text{Int}} = E_{\text{Int}} \psi_{\text{Int}} \quad (137)$$

En consecuencia, siempre que tratemos con un problema de dos partículas en el que la energía potencial, V , es función de las coordenadas internas, plantearemos la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo mediante la solución de las ecuaciones (136) y (137):

$$\psi = \psi_{\text{Tras}}(X, Y, Z) \times \psi_{\text{Int}}(x, y, z) \quad (138)$$

$$E = E_{\text{Tras}} + E_{\text{Int}} \quad (139)$$

La resolución de la ecuación (136) es la que encontramos para la partícula libre, que se estudió previamente. En este caso habría que tratar el problema en tres dimensiones en vez de una dimensión.

Conclusiones:

El Hamiltoniano es la suma de dos Hamiltonianos correspondientes a dos partículas hipotéticas independientes:

$$1) M(X, Y, Z) \text{ y } 2) \mu(x, y, z)$$

Caracterizadas por dos vectores de posición diferentes y con masas:

$$\vec{R}(X, Y, Z), \vec{r}(x, y, z), M = m_1 + m_2, \mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \quad (140)$$

También se encuentran sometidos a las distintas fuerzas:

$$2) F = 0 \text{ (partícula libre) y } F = V(x, y, z)$$

Esta transformación de un sistema de dos partículas (m_1, m_2) a otras dos partículas diferentes (M, μ), permite convertir el operador Hamiltoniano en la siguiente expresión:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (141)$$

Esta expresión va a ser mucho más fácil de resolver, por que lo podremos dividir en dos términos independientes entre sí.

Hemos separado un problema complejo en dos más sencillos:

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_{Tras}(X, Y, Z) \cdot \psi_{Int}(x, y, z) \quad (142)$$

$$E = E_M + E_\mu = E_{tras} + E_{interna} \quad (143)$$

- 1) Movimiento de traslación del sistema completo de masa M . La contribución a la energía total es una constante no negativa $E_{tras} = E_M \geq 0$.
- 2) Movimiento interno relativo: relacionado con posición de una partícula respecto a la otra. Equivalente al movimiento de una partícula hipotética de masa μ cuyas coordenadas son las coordenadas relativas (x, y, z) y sujeta a $V(x, y, z)$.

3.6. Momento angular

Sea una partícula de masa m en movimiento en un sistema de coordenadas fijo en el espacio. El vector posición es:

$$\vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z \quad (144)$$

Vector velocidad:

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{i}\frac{dx}{dt} + \vec{j}\frac{dy}{dt} + \vec{k}\frac{dz}{dt} \quad (145)$$

Momento lineal de la partícula: $\vec{p} = m\vec{v}$

$$p_x = mv_x; p_y = mv_y; p_z = mv_z \quad (146-148)$$

Momento angular de la partícula, $\vec{L}$, respecto del origen de coordenadas: $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$

($\wedge$ = producto vectorial):

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \vec{i}(yp_z - zp_y) + \vec{j}(zp_x - xp_z) + \vec{k}(xp_y - yp_x) \quad (149)$$

Las componentes:

$$L_x = (yp_z - zp_y) \quad (150)$$

$$L_y = (zp_x - xp_z) \quad (151)$$

$$L_z = (xp_y - yp_x) \quad (152)$$

Y el módulo:

$$L = |r||p|\sin\theta \quad (153)$$

siendo θ es ángulo formado por los vectores $\vec{r}$ y $\vec{p}$. $\vec{L}$ será un vector perpendicular al plano determinado por los vectores $\vec{r}$ y $\vec{p}$ y su sentido viene dado por la regla del pulgar (o del sacacorchos).

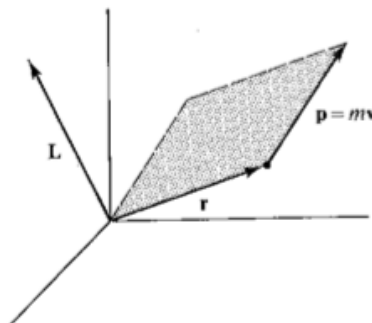


Figura 5. L obtenido como producto vectorial $L = r \times p$

3.6.1. Operadores momento angular en Mecánica Cuántica

Expresión de los operadores de la Mecánica Cuántica para el momento angular orbital de una partícula:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (154)$$

$$\hat{L}^2 = |\hat{L}|^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (155)$$

Las relaciones de conmutación de los operadores determinan qué observables se pueden conocer con exactitud y simultáneamente. ¿Conmutan los operadores $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ entre sí?

Para saberlo hay que calcular el conmutador

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \quad (156)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{L}_y f &= \hat{L}_x \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right) = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right) = \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right) = \hat{L}_x \hat{L}_y f \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_y \hat{L}_x f &= \hat{L}_y \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) f = -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial y} \right) = \\ &= -\hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x \frac{\partial f}{\partial y} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right) = \hat{L}_y \hat{L}_x f \end{aligned}$$

$$\hat{L}_x \hat{L}_y f - \hat{L}_y \hat{L}_x f = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y} \right)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (157)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (158)$$

Ejercicio: demostrar $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$ y $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$.

Los operadores $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ no conmutan entre sí, por tanto, no se pueden conocer con exactitud y simultáneamente las tres componentes del vector momento angular. Es decir, **no se puede conocer con total exactitud el momento angular de la partícula.**

¿Conmuta el cuadrado del operador Momento Angular Orbital, $\hat{L}^2$, con los operadores de las diferentes componentes en las direcciones x , y , z ?

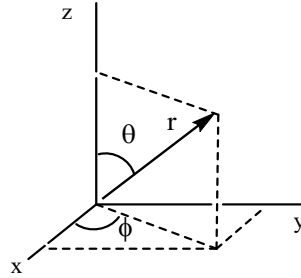
$$\begin{aligned}
[\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\
&= 0 + \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y + \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z \\
&= -\hat{L}_y [\hat{L}_x, \hat{L}_y] - [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \hat{L}_y + \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z \\
&= -i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z - i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z = 0 = [\hat{L}^2, \hat{L}_x]
\end{aligned} \tag{159}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0 \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \tag{160}$$

Por lo tanto, no se pueden asignar valores definidos simultáneamente a las tres componentes del momento angular, pero sí a una de ellas y al cuadrado del momento angular, $L^2 = |\vec{L}|^2 \neq \vec{L}$ o a su módulo $|\vec{L}|$.

Vamos a asignar valores definidos a la componente z , L_z (tradicionalmente se elige esta componente) y al cuadrado del momento angular $|\vec{L}|^2$. Puesto que estos dos operadores conmutan, existe un conjunto completo de funciones que son funciones propias, simultáneamente, de ambos operadores. Estas funciones son los armónicos esféricos, y su expresión matemática se obtiene al resolver las ecuaciones de autovalores de los dos operadores. Antes de plantearlas, hay que señalar que trabajaremos en coordenadas polares esféricas, ya que este problema tiene simetría esférica y esto simplifica las ecuaciones.

Las expresiones de estos operadores en coordenadas polares esféricas se obtienen haciendo los cambios de variables correspondientes (anexo Tema 1).



coordenadas cartesianas (x,y,z) y esféricas (r,θ,φ)

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad \begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos \theta = z / (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \\ \tan \phi = y / x \end{cases} \quad \begin{cases} 0 \leq r \leq \infty \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{cases}$$

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \tag{161}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \tag{162}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{163}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (164)$$

3.6.2. Funciones propias y valores propios del momento angular de una partícula

Conjunto completo de funciones propias de $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$: $Y(\theta, \phi)$

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) = b Y(\theta, \phi) \quad (165)$$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = c Y(\theta, \phi) \quad (166)$$

Como $\hat{L}_z$ sólo es función del ángulo ϕ , podemos separar las funciones propias $Y(\theta, \phi)$ como un producto de dos funciones con distintas variables:

$$Y(\theta, \phi) = S(\theta) T(\phi) \quad (167)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (168)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y(\theta, \phi) = b Y(\theta, \phi) \quad (169)$$

$$\frac{\hbar}{i} S(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} T(\phi) = b S(\theta) T(\phi) \quad (170)$$

Nos queda para la función $T(\phi)$:

$$T(\phi) = A e^{ib\phi/\hbar} \quad (171)$$

Las funciones propias deben ser aceptables. Por lo tanto, debe ser unívoca, de forma que al sumar 2π al ángulo la función es la misma:

$$T(\phi + 2\pi) = T(\phi)$$

$$A e^{ib(\phi+2\pi)/\hbar} = A e^{ib\phi/\hbar}$$

$$A e^{ib\phi/\hbar} \cdot A e^{ib2\pi/\hbar} = A e^{ib\phi/\hbar}$$

Así, obtenemos:

$$e^{ib2\pi/\hbar} = 1$$

Utilizando la identidad de Euler, podemos despejar b y así obtener $T(\phi)$.

Definimos:

$$\alpha = \frac{b2\pi}{\hbar}$$

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha = 1; \cos \alpha = 1 \text{ y } \sin \alpha = 0$$

Para cumplir la condición anterior, α deberá corresponder a un múltiplo entero de 2π :

$$\alpha = m \cdot 2\pi \text{ siendo } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Reemplazamos α por su expresión:

$$\frac{b2\pi}{\hbar} = m2\pi \text{ siendo } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Obtenemos que los valores propios del operador $\hat{L}_z$ son:

$$b = m\hbar \text{ siendo } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Con la condición de normalización de la función $T(\phi)$ obtenemos el factor A:

$$\int_0^{2\pi} T(\phi)^* T(\phi) d\phi = 1$$

$$|A| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Sustituyendo b por $m\hbar$ y A por el valor obtenido obtenemos la expresión de $T(\phi)$:

$$T(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (172)$$

Para obtener $S(\theta)$, sustituimos en la ecuación (166):

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) S(\theta) T(\phi) = c S(\theta) T(\phi) \quad (173)$$

Como el operador $\hat{L}^2$ es independiente del ángulo ϕ , podemos simplificar $T(\phi)$ a ambos lados de la igualdad:

$$\frac{d^2 S(\theta)}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{dS(\theta)}{d\theta} - \frac{m^2 S(\theta)}{\sin^2 \theta} = -\frac{c}{\hbar^2} S(\theta) \quad (174)$$

La solución se obtiene a través de los llamados Polinomios Asociados de Legendre.

Se encuentra que las soluciones sólo son aceptables si:

$$c = l(l+1)\hbar^2 \text{ siendo los valores posibles de } l = 0, 1, 2, \dots \text{ y } l \geq |m| \quad (175)$$

Y se obtiene un conjunto de funciones $S(\theta)$ caracterizadas por valores de l y m :

$$S_{l,m}(\theta) = \text{cte } P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (176)$$

donde $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ son las Funciones Asociadas de Legendre, véase la tabla siguiente.

Funciones $S_{l,m}(\theta)$	
$l = 0 :$	$S_{0,0} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$
$l = 1 :$	$S_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\cos \theta$ $S_{1,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin \theta$
$l = 2 :$	$S_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2 \theta - 1)$ $S_{2,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin \theta \cos \theta$ $S_{2,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\sin^2 \theta$
$l = 3 :$	$S_{3,0} = \frac{3}{4}\sqrt{14}\left(\frac{5}{3}\cos^3 \theta - \cos \theta\right)$ $S_{3,\pm 1} = \frac{1}{8}\sqrt{42}\sin \theta(5\cos^2 \theta - 1)$ $S_{3,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{105}\sin^2 \theta \cos \theta$ $S_{3,\pm 3} = \frac{1}{8}\sqrt{70}\sin^3 \theta$

Resumiendo: hemos obtenido que las funciones propias de $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$, $Y(\theta, \phi)$ son:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = S_{l,m}(\theta) T_m(\phi) = \text{cte } P_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

Estas funciones se llaman **armónicos esféricos** y vienen dados por la expresión:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (177)$$

Siendo $l = 0, 1, 2, \dots$ y $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$.

Así, hemos resuelto las ecuaciones iniciales (165) y (166):

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (178a)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (178b)$$

Tanto el modulo del momento angular como su componente z están cuantizados:

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad \text{y} \quad L_z = m\hbar \quad (179)$$

Especificados $|\vec{L}|^2$ y L_z , no se pueden especificar L_x ni L_y : el vector $\vec{L}$ puede estar en cualquier orientación sobre la superficie de un cono cuyo eje es el eje z , con altura $m\hbar$ y cuya generatriz es: $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, véase la figura 6.

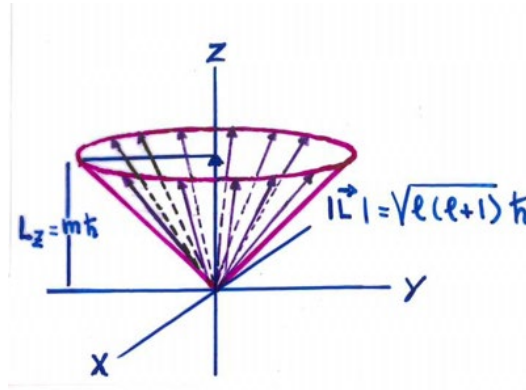


Figura 6. Representación del vector $\vec{L}$

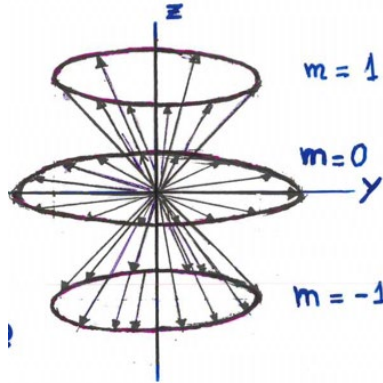


Figura 7 Representación del vector $\vec{L}$ para $\ell = 1$.

Las funciones $Y_l^m(\theta, \phi)$ son funciones propias de $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$, por lo que tendrán valores propios dependientes de los números cuánticos l y m , respectivamente. Las funciones $Y_l^m(\theta, \phi)$ no son propias de $\hat{L}$, $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$ y por eso no tienen valores propios bien definidos.

Cada valor de l es un valor propio del operador $\hat{L}^2$, pero hay $2l + 1$ valores distintos de m que son $2l+1$ funciones propias $Y_l^m(\theta, \phi)$ distintas. Estas corresponden a distintas orientaciones de $\vec{L}$ respecto del eje z : véase la figura 7 para $l=1$.

Armónicos esféricos y coordenadas polares

1) $d\tau$ en coordenadas polares esféricas

Volumen de una región del espacio comprendida entre r y $r + dr$, θ y $\theta + d\theta$, ϕ y $\phi + d\phi$

$$d\tau = (r \sin \theta d\phi)(r d\theta) dr = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (180)$$

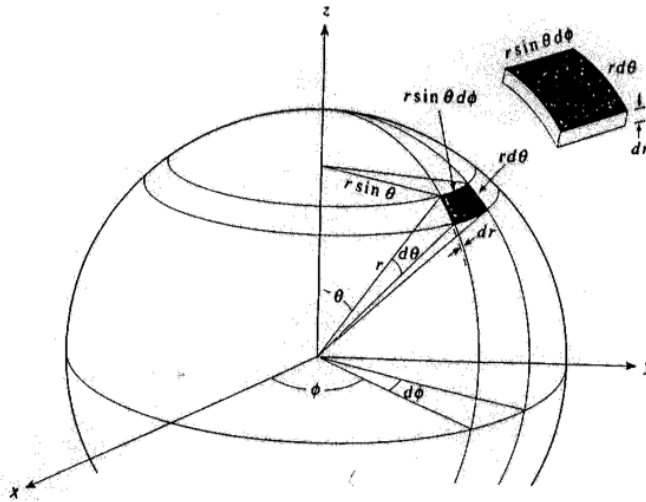


FIGURA 2

2) Expresión de los armónicos esféricos

Los armónicos esféricos $Y(\theta, \phi)$ se pueden expresar como producto de dos funciones $S(\theta)$ y $T(\phi)$. Las funciones $T(\phi)$ se han deducido anteriormente, y las funciones $S_{l,m}(\theta)$ son las funciones asociadas de Legendre, multiplicadas por una constante de normalización, con $l = 0, 1, 2, \dots$ y $l \geq |m|$

♦ Cuando se tiene una función $F(r, \theta, \phi)$ la condición de normalización es:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} F^* F r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1$$

Si la función es separable de la forma $F(r, \theta, \phi) = G(r)H(\theta)I(\phi)$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} G^*(r)H^*(\theta)I^*(\phi)G(r)H(\theta)I(\phi)r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1$$

$$\int_0^\infty G^*(r)G(r)r^2 dr \cdot \int_0^\pi H^*(\theta)H(\theta) \sin \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} I^*(\phi)I(\phi) d\phi = 1$$

Las funciones $G(r)$, $H(\theta)$ y $I(\phi)$ se suelen normalizar por separado. Esto es:

$$\int_0^\infty G^*(r)G(r)r^2 dr = 1$$

$$\int_0^\pi H^*(\theta)H(\theta) \sin \theta d\theta = 1$$

$$\int_0^{2\pi} I^*(\phi)I(\phi) d\phi = 1$$

Ejercicio. Normaliza las siguientes funciones:

1. $S_{0,0}(\theta) = N \cdot P_0^0(\cos(\theta)) = N \cdot 1$
2. $S_{1,0}(\theta) = N \cdot P_1^0(\cos(\theta)) = N \cdot \cos(\theta)$
3. $S_{1,\pm 1}(\theta) = N \cdot P_1^1(\cos(\theta)) = N \cdot \sin(\theta)$

3.7. Rotor rígido de dos partículas

Se trata de dos partículas m_1 y m_2 a una distancia entre sí fija: $|\vec{r}| = d = cte$.

Es un caso particular del problema de dos partículas en el que la energía potencial es función solo de las coordenadas internas (la distancia entre las dos partículas).

La aplicación química más inmediata del rotor rígido es el caso de moléculas diatómicas (como H_2). En el capítulo 3.9. lo aplicaremos a la rotación de un electrón en torno al núcleo (fuerzas centrales).

Caso general:

La posición relativa de la partícula 2 respecto de la 1 (esto es, $\vec{r}(x,y,z)$) puede cambiar porque cambie la distancia entre ellas (el módulo de $\vec{r}$: d) o porque cambie la orientación de la partícula 2 respecto de la 1. La energía total del sistema será la energía cinética del centro de masas, y la energía interna (representada por la partícula ficticia de masa μ). Esta última incluye la energía cinética de la masa reducida y la energía potencial de interacción entre las dos partículas. Véanse las conclusiones del apartado 3.5.

$$E = E_{tras} + E_{int}$$

$$E_{int} = E_{cin.rot} + E_{cin.vib} + E_{pot.vib}$$

Vamos a estudiar el caso en el que cambia la orientación de la partícula 2 respecto de la 1, sin que la distancia entre ellas se modifique: rotor rígido. Esto hace que el potencial de interacción entre las dos partículas sea constante. Así, seleccionamos $V = 0$, al ser el origen del potencial arbitrario.

$$\text{Rotor rígido: } |\vec{r}| = d = cte \rightarrow \begin{cases} V = 0 \rightarrow E_{pot.vib} = 0 \\ E_{cin.vib} = 0 \end{cases} \quad (183)$$

De este modo, la energía vibracional será 0, y por tanto la $E_{int} = E_{cin.rot}$

En términos mecanocuánticos:

$$\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{H}_\mu \quad (185)$$

Como en otros casos, planteamos las ecuaciones de valores propios y las resolvemos para obtener las funciones propias y sus valores propios.

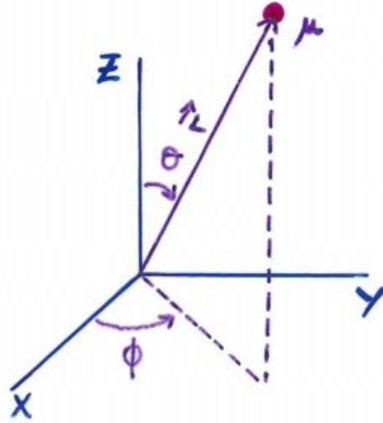
$$\text{Traslación del CM (partícula libre): } \hat{H}_M \psi_M = E_M \psi_M \quad \text{siendo } E_M \geq 0 \quad (186)$$

Rotación de la masa reducida:

$$\hat{H}_\mu \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad (187)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad (188)$$

La rotación del rotor rígido de dos partículas es equivalente al movimiento de una partícula ficticia de masa μ que se mueve sobre la superficie de una esfera de radio r : como el módulo de $\vec{r}$ es constante en este caso, la distancia al centro no cambia. Si se expresa la posición de la partícula en coordenadas polares sólo cambian θ y ϕ .



$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \quad (190)$$

Con el operador laplaciano ∇^2 en coordenadas internas cartesianas (x, y, z) o bien en coordenadas internas polares (r, θ, ϕ) .

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (191)$$

Como:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (192)$$

Podemos expresar:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (193)$$

En este caso $r = \text{cte}$, la ecuación de Schrödinger (183) a resolver queda:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi = E \psi \quad (194)$$

$$\frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 \psi = E \psi \quad (195)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2 \quad (197)$$

I es el momento de inercia: $I = \mu r^2$.

La resolución del sistema nos da estas ecuaciones clave:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (198)$$

$$\frac{1}{2I} \hat{L}^2 \psi = E \psi \quad (199)$$

$$\hat{L}^2 \psi = 2I \cdot E \psi \quad (200)$$

Las funciones propias de $\hat{H}$ en un rotor rígido de dos partículas son los armónicos esféricos obtenidos anteriormente:

$$\psi(\theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi) \quad (203)$$

Los valores propios de $\hat{L}^2$ están relacionados con la energía de rotación del sistema

Como ya se vio anteriormente:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad (201)$$

Siendo $l = 0, 1, 2, \dots$ y $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

Resolvemos (196) y obtenemos la energía: $\hat{L}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi = 2I \cdot E \psi$

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (202)$$

Como es general en mecánica cuántica, la energía está cuantizada.

Puesto que las funciones propias del rotor rígido son los armónicos esféricos y éstos son funciones propias de los siguientes operadores: $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$

$$\hat{H} Y_l^m(\theta, \phi) = E Y_l^m(\theta, \phi) \quad (205)$$

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad (206)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi)$$

Siendo $l = 0, 1, 2, \dots$ y $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

Así, para el rotor rígido se pueden conocer simultáneamente y con total precisión las siguientes propiedades E , $|\vec{L}|^2$ y L_z .

- En el nivel fundamental $l = 0$ la energía $E = 0$.
- Separación de los niveles de energía consecutivos:

$$E_{l+1} - E_l = \frac{(l+1)\hbar^2}{I} \quad (204)$$

3.7.1. Degeneración de los niveles de energía en el rotor rígido

Para un valor de ℓ dado habrá un valor E_ℓ , sin embargo habrá $(2\ell + 1)$ valores distintos de m generados por las $(2\ell + 1)$ funciones $\psi(\theta, \phi) = Y_\ell^m(\theta, \phi)$ diferentes con igual valor E_ℓ , que corresponden a orientaciones distintas del vector momento angular del rotor respecto a un eje prefijado. Los niveles de energía son degenerados $(2\ell + 1)$ veces.

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad (207)$$

$$l = 0 \quad m = 0 \quad E = 0 \quad Y_0^0 \quad (208)$$

$$l = 1 \quad m = -1, 0, 1 \quad E = 2 \frac{\hbar^2}{2I} \quad Y_1^0, Y_1^1, Y_1^{-1} \quad (209)$$

$$l = 2 \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \quad E = 6 \frac{\hbar^2}{2I} \quad (210)$$

$$l = 3 \quad m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \quad E = 12 \frac{\hbar^2}{2I} \quad (211)$$

3.7.2. Los Armónicos Esféricos

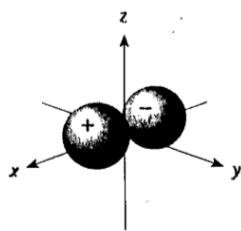
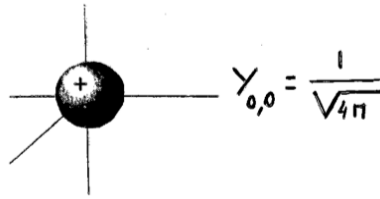
Los Armónicos Esféricos

$$\begin{aligned}
 Y_0^0 &= \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} & Y_1^0 &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \\
 Y_1^1 &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi} & Y_1^{-1} &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi} \\
 Y_2^0 &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_2^1 &= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \\
 Y_2^{-1} &= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} & Y_2^2 &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \\
 Y_2^{-2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}
 \end{aligned}$$

En Química se usan funciones de onda reales formadas por la combinación lineal de los armónicos esféricos: facilita el trabajo y la interpretación física:

$$\begin{aligned}
 Y_0^0 &= \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} = Y_{0,0} \\
 Y_1^0 &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta = Y_z \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi = Y_x \\
 \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi = Y_y \\
 Y_{z^2} &= Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 Y_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\
 Y_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \\
 Y_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi \\
 Y_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi
 \end{aligned}$$

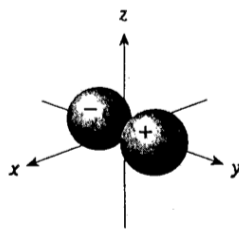
Representaciones tridimensionales de algunos armónicos



$$Y_x = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$$

máximo:

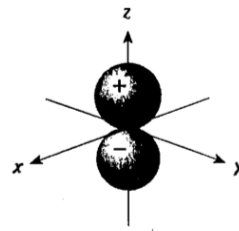
$$\left\{ \begin{array}{l} \sin\theta = 1 \Rightarrow \theta = \pi/2 \\ \cos\phi = 1 \Rightarrow \phi = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{eje } X$$



$$Y_y = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$$

máximo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin\theta = 1 \Rightarrow \theta = \pi/2 \\ \sin\phi = 1 \Rightarrow \phi = \pi/2 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{eje } Y$$



$$Y_z = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

máximo:

$$\cos\theta = 1 \Rightarrow \theta = 0 \Rightarrow \text{eje } Z$$

3.8. El oscilador armónico

3.8.1. Oscilador armónico monodimensional mecanocuántico

El movimiento oscilatorio es de gran importancia en la física clásica. El ejemplo más simple del movimiento oscilatorio lo constituye el oscilador armónico. Éste consiste en una partícula de masa m que se mueve alrededor de una posición de equilibrio y está sometida a una fuerza recuperadora que es proporcional al desplazamiento respecto a esta posición de equilibrio. Algunos ejemplos del oscilador armónico pueden ser: el péndulo simple, o un objeto unido a un resorte. Asimismo, el movimiento de vibración de las moléculas diatómicas puede representarse mediante el modelo del oscilador armónico. En este caso se trabaja con μ , la masa reducida del sistema, recuerda el apartado 3.5 (cómo separar un problema de dos partículas en la suma de dos problemas de una partícula).

En el oscilador armónico monodimensional la fuerza recuperadora es

$$F = -k(r - r_{eq}) \quad (212)$$

Siendo r_{eq} la posición de equilibrio y k la constante de fuerza (recuperadora). Lo que lleva a que la energía potencial en un oscilador armónico monodimensional sea:

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_{eq})^2 \quad (213)$$

Si trabajamos en una dimensión y colocamos el origen en la distancia de equilibrio: $x = (r - r_{eq})$; la ecuación de Schrödinger para la energía interna de este sistema (que será vibracional) queda:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad (214)$$

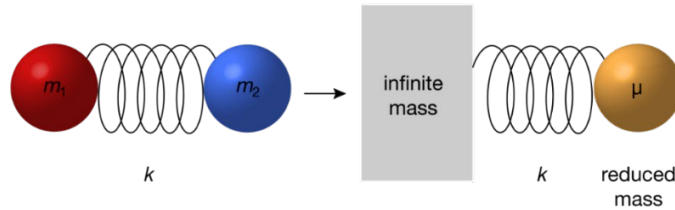


Figura 8. Oscilador armónico monodimensional clásico. Un oscilador de dos partículas de masa m_1 y m_2 se puede transformar en un sistema de una partícula con masa reducida μ .

El oscilador armónico monodimensional mecanocuántico es un modelo sencillo para la vibración de una molécula diatómica AB (A y B pueden ser átomos iguales o distintos). Los niveles de energía obtenidos permiten estimar los niveles de energía vibración. También se utiliza como modelo para tratar la vibración de los enlaces de las moléculas. Al resolver la ecuación de Schrödinger se obtiene para la energía:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right) \quad (215)$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (216)$$

Siendo $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ y $\nu = \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right)$ es la frecuencia de oscilación clásica de un muelle que tiene una constante de fuerza k y masa μ .

Puede observarse que la energía del oscilador armónico monodimensional está cuantizada. Para $v=0$ la energía no es cero, es $E_{v=0} = \frac{1}{2} h\nu$. Esta es la energía del punto cero (“zero point energy” o ZPE). Es una manifestación del principio de incertidumbre de Heisenberg. Si la energía del oscilador fuera cero, la posición sería conocida con exactitud (estaría en la posición de equilibrio) y también el momento (sería cero).

La separación entre dos niveles consecutivos de energía, v y $v+1$, es siempre: $h\nu$

Además, la separación entre los niveles de energía:

- i) aumenta al aumentar la constante de fuerza, ya que es proporcional a $\sqrt{k}$.
- ii) es mayor cuanto menor es la masa reducida, ya que es proporcional a $\sqrt{\frac{1}{\mu}}$.

Las funciones propias del oscilador armónico monodimensional son complicadas de obtener (a este nivel), por lo que se obvia la resolución de la ecuación de Schrödinger. En las siguientes páginas se presentan las funciones de onda, ψ , para los primeros niveles de energía (figura 9). Se observa:

- ♦ Para cada valor de v (esto es, para cada valor de la energía) solo hay una función de onda, por tanto los niveles de energía no son degenerados.
- ♦ La función de onda del estado fundamental ($v = 0$) no tiene energía cero.
- ♦ La función de onda del estado fundamental no tiene ningún nodo (no corta al eje X). La función de $v+1$ tiene un nodo más que la de v , es decir, se añade un nodo cada vez que v aumenta en una unidad: hay v nodos.
- ♦ Las distribuciones de probabilidad $|\psi|^2$ de las funciones de onda penetran dentro de la barrera de potencial.

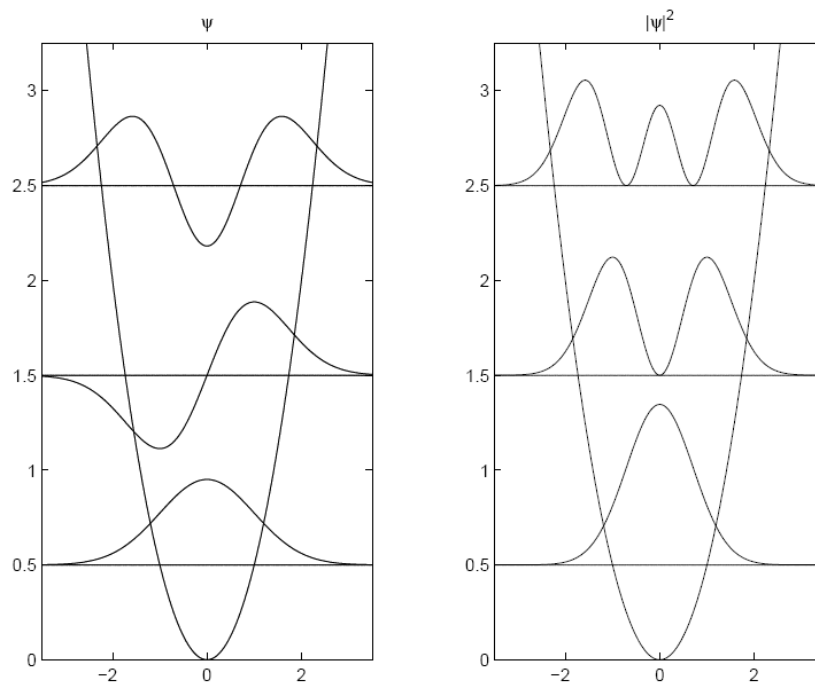


Figura 9. En el eje de abscisas se representa x , en ordenadas (en unidades de $h\nu$) están representadas E_v y V . Sobre el nivel de energía se representa ψ_v en la gráfica de la izquierda y $|\psi_v|^2$ en la gráfica de la derecha.

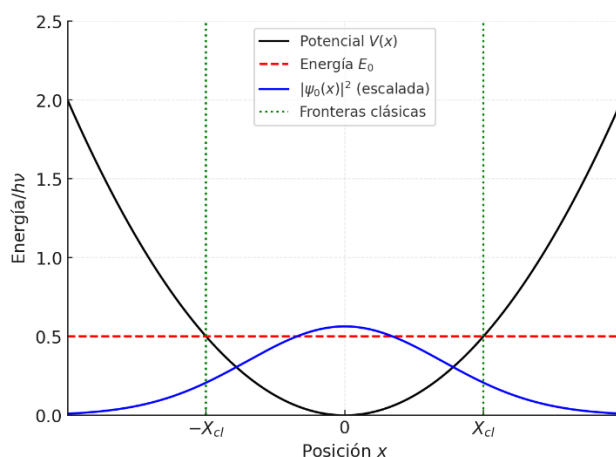
En términos clásicos, la energía total será:

$$E = E_{cin} + V = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

En los extremos ($\pm x_{cl}$): $E = V$, por eso la parábola que representa V en la gráfica corta con la recta que representa la energía total. Por tanto, estos dos puntos ($x = \pm x_{cl}$) toda la energía corresponde a la energía potencial, eso implica que la energía cinética, E_{cin} , debe ser cero. La partícula no puede penetrar en regiones en las que el valor absoluto de x sea mayor que x_{cl} , porque eso implicaría que $V > E$, y por tanto, la energía cinética debería ser negativa, lo cual no es posible. De este modo, en mecánica clásica, la partícula estará restringida a la región comprendida entre $-x_{cl}$ y $+x_{cl}$.

Por el contrario, en mecánica cuántica, en $x = \pm x_{cl}$, la función de onda no se anula, y, por tanto $|\psi|^2$ tampoco. De hecho, $|\psi|^2$ mantiene valores finitos al salir de la región comprendida entre $-x_{cl}$ y $+x_{cl}$ (región clásica). Por tanto, existirá una determinada probabilidad de encontrar a la partícula fuera de la región clásica, que será menor cuanto más nos alejemos de la misma.

Si el sistema es una molécula diatómica, esto significa que la longitud del enlace puede tomar valores que estarían prohibidos desde el punto de la mecánica clásica.



Representación de $|\psi|^2$ para un oscilador armónico mecanocuántico en el nivel $v = 0$ en función de la energía total (rojo) y la energía potencial (negro).

♦ Para el estado fundamental la máxima probabilidad está en $x = 0$. A medida que la energía de los niveles crece la posición de los máximos de probabilidad se desplaza hacia valores más altos de $|x|$, hacia las “paredes” del potencial (figura 9).

Las primeras funciones de onda para un oscilador armónico monodimensional mecanocuántico son:

$$\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}; \quad \psi_1 = \left(\frac{4\alpha}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}; \quad \psi_2 = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\text{siendo } \alpha = \frac{2\pi\nu\mu}{h} = \frac{\sqrt{k\mu}}{h}.$$

♦ Las funciones en las que $v = 0, 2, 4, \dots$ son funciones pares ya que $\psi(-x) = \psi(x)$.

Las funciones en las que $v = 1, 3, 5, \dots$ son funciones impares pues $\psi(-x) = -\psi(x)$.

3.8.3. Transiciones espectroscópicas en el oscilador armónico

Estas transiciones se pueden observar experimentalmente mediante espectroscopía de infrarrojo (IR).

- ♦ El oscilador armónico monodimensional es un modelo sencillo para la vibración de moléculas diatómicas y es un modelo simplificado para estudiar la vibración de un enlace.
- ♦ La constante de fuerza de un enlace típico es tal que la frecuencia de la luz absorbida (en un espectro de absorción) cae dentro de la región IR del espectro electromagnético.
- ♦ La separación entre los niveles de energía es tal que a temperatura ambiente prácticamente solo está ocupado el estado fundamental.
- ♦ Para un oscilador armónico solo están permitidas las transiciones entre niveles de energía adyacentes. Es decir, la regla de selección es $\Delta v = \pm 1$.

La energía del fotón ($h\nu_{\text{fotón}}$) debe ser igual a la diferencia de energía entre los niveles entre los que se produce la transición. Como la diferencia de energía entre niveles adyacentes (correspondientes a las transiciones permitidas) es $h\nu$, la frecuencia del fotón es igual a la frecuencia del oscilador: $\nu_{\text{fotón}} = \nu$.

- ♦ Las frecuencias de vibración no se suelen expresar en s^{-1} , sino en números de ondas en cm^{-1} . La relación es $\bar{\nu} = \nu/c$.
- ♦ Como distintos enlaces tienen distintas constantes de fuerza y distintas masas reducidas (están formados por átomos diferentes con diferentes masas), las absorciones correspondientes a transiciones vibracionales suelen estar dispersas en el espectro de IR, por lo que es una buena herramienta para identificar grupos funcionales.
- ♦ También son útiles para identificar sustituciones isotópicas, ya que al cambiar la masa de los átomos, cambia la constante de fuerza.

Ejercicio:

1. Calcula $\langle x \rangle_{v=0}$, $\langle x \rangle_{v=1}$, $\langle x \rangle_v$.
2. Calcula $\langle p_x \rangle_{v=0}$, $\langle p_x \rangle_{v=1}$, $\langle p_x \rangle_v$.

Ayuda: Puedes simplificar la resolución de las integrales si recuerdas las siguientes propiedades.

Algunas propiedades útiles:

función par $\times$ función par = función par

función impar $\times$ función impar = función par

función par $\times$ función impar = función impar

$$\frac{d}{dx}(\text{función par}) = \text{función impar}$$

$$\frac{d}{dx}(\text{función impar}) = \text{función par}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\text{función impar}) dx = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\text{función par}) dx = 2 \int_0^{+\infty} (\text{función par}) dx$$

3.9. Fuerzas Centrales

Obtendremos las funciones de onda de los estados estacionarios y su energía para un sistema de una partícula de masa m sometida a una fuerza central. Una fuerza central es aquella que proviene de un potencial que tiene simetría esférica: $V=V(r)$, r es la distancia de la partícula al origen de coordenadas. Las fuerzas centrales más familiares son la gravedad y la electrostática, siendo esta última la que actúa en los sistemas atómicos.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (220)$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] + V(r) \quad (221)$$

Sustituyendo:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (222)$$

Nos queda:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{1}{2mr^2} [\hat{L}^2] + V(r) \quad (223)$$

En Mecánica Clásica una partícula sometida a una fuerza central conserva su momento angular:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v} \quad (224)$$

El torsor, $\vec{\tau}$ que actúa sobre una partícula, se define como el vector

$$\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F} = \vec{r} \times m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (225)$$

Si el torsor vale cero, no hay variación del momento angular, $\vec{L}$, es constante y se conserva

Una fuerza central tiene la dirección del vector $\vec{r}$, por lo que $|\vec{\tau}| = \vec{r} \times \vec{F} \sin \theta = 0$.

En Mecánica Cuántica ¿existen estados con valores definidos de energía y de cuadrado de momento angular?

¿Existe un conjunto completo de funciones, que sean simultáneamente funciones propias de $\hat{H}$ y $\hat{L}^2$?

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{T}, \hat{L}^2] + [\hat{V}, \hat{L}^2] = 0 + 0 = 0 \quad (226)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad (227)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad (228)$$

Luego existe un conjunto completo de funciones propias de los tres operadores:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi$$

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

Este conjunto de funciones dependerá de las variables: r, θ, ϕ ya que el operador $\hat{H}$ es función de estas variables.

Al reemplazar el operador $\hat{H}$, la ecuación de Schrödinger nos queda:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{1}{2mr^2} [\hat{L}^2] + V(r) \right] \psi = E\psi$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (229)$$

Los armónicos esféricos, $Y_l^m(\theta, \phi)$, son las funciones propias de $\hat{L}^2$ y de $\hat{L}_z$. Así que las funciones propias ψ serán un producto de funciones: los armónicos esféricos, $Y_l^m(\theta, \phi)$, y otra función $R(r)$.

Así:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (230)$$

esta función sería a la vez función propia de los tres operadores: $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$, entonces:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} \right] + \frac{l(l+1)\hbar^2 R(r)}{2mr^2} + V(r) R(r) \right] = E R(r) \quad (231)$$

Ya que hemos podido simplificar el armónico esférico en todos los sumandos, por lo que la función de onda que represente los estados estacionarios de una partícula sometida a una fuerza central $V=V(r)$, será el producto de un armónico esférico por una función $R(r)$, función radial, cuya forma matemática se encontrará al resolver la ecuación diferencial anterior, asimismo, conoceremos la energía de ese sistema:

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + R(r) \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] = 0 \quad (232)$$

Para resolver esta ecuación diferencial (232) utilizaremos la fórmula del anexo del tema 2:

$$y'' + py' + qy = 0$$

Siendo $y = R(r)$, $p = 2/r$ y q la expresión entre corchetes:

$$s^2 + ps + q = 0$$

TEMA 4. El átomo de hidrógeno.

Resolución de la ecuación de Schrödinger. Orbitales atómicos. Momento intrínseco o de spin. Estructura fina del espectro del átomo de hidrógeno.

Índice de contenidos:

4.1. Introducción al Átomo de hidrógeno/hidrogenoide	102
4.2. Resolución de la ecuación de Schrodinger y análisis de los resultados	103
4.2.1. Funciones radiales	104
4.2.2. Funciones de onda completas de los átomos hidrogenoides y valores de la energía	106
4.3. Orbitales Atómicos hidrogenoides	108
4.3.1. Función de Distribución Radial	111
4.3.2. Funciones hidrogenoides reales	113
4.3.3. Representación de los orbitales hidrogenoides	114
4.4. Espectro atómico del hidrógeno	117
4.5. Spin del electrón: Momento angular de spin electrónico	119
4.5.1. Operadores para el momento angular de spin	119
4.5.2. El spin y el átomo de hidrógeno	120
4.5.3. Acoplamiento de los momentos angulares del electrón: Momento Angular Electrónico Total J	121
4.6. Estructura fina del espectro de los átomos hidrogenoides	123
4.6.1. Transiciones en la estructura fina del espectro de átomos hidrogenoides	124
4.7. Principio de Pauli	126

4.1. Introducción al Átomo de hidrógeno/hidrogenoide

Vamos a aplicar lo visto para las fuerzas centrales en el caso del átomo de hidrógeno, que consiste en un sistema formado por dos partículas –un electrón y un núcleo (generalmente un protón)– con un potencial V (electrostático) que depende sólo de las coordenadas internas (distancia entre el electrón y el núcleo). En esta situación podemos separar un problema de dos partículas acopladas (electrón-núcleo) en dos sistemas independientes de una sola partícula (centro de masas y masa reducida):

1) Sistema de masa $M = m_e + m_N$, situado en el centro de masas. este sistema ya está resuelto:

$$\hat{H}_M \psi_M = E_M \psi_M \quad \underbrace{E_M}_{E_{tras}} \geq 0$$

2) Sistema de masa $\mu = \frac{m_e \cdot m_N}{m_e + m_N}$, situada en (x,y,z). Este sistema es el que vamos a resolver:

$$\hat{H}_\mu \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad E_\mu: \text{energía interna}$$

(x,y,z) son las coordenadas del electrón respecto al núcleo.

El operador Hamiltoniano para 2) es:

$$\hat{H}_\mu = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \underbrace{V(r)}_{\substack{\text{sólo depende de r:} \\ \text{fuerzas centrales}}} \quad \text{siendo } V(r) = \frac{-Ze^2}{r}$$

$$\psi_\mu \text{ será función propia de } \left\{ \begin{array}{c} \hat{H} \\ \hat{L}^2 \\ \hat{L}_z \end{array} \right\} \text{ y será } \psi_\mu = R(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$Y_l^m(\theta, \phi): \text{armónicos esféricos} \quad \left[\begin{array}{l} l = 0, 1, 2, \dots \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{array} \right]$$

$R(r)$ y E se obtienen resolviendo (apartado 3.9):

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + R(r) \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] = 0$$

4.2. Resolución de la ecuación de Schrödinger

¿Cómo trataremos el átomo de hidrógeno en Mecánica Cuántica?

Como un problema de dos partículas: **electrón** (masa en reposo = $9,1091 \cdot 10^{-31}$ kg y carga eléctrica = $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C) y **protón** (masa en reposo = $1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg y carga eléctrica = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C).

En general, trataremos los sistemas hidrogenoides atómicos, compuestos por un electrón y un núcleo con carga: $+Ze$. Es decir, un sistema hidrogenoide es un sistema formado por dos partículas, un electrón y un núcleo, en el que la energía potencial, $V=V(r)$, depende únicamente de las coordenadas internas (distancia entre el electrón y el núcleo). Desdoblaremos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en dos ecuaciones de Schrödinger independientes del tiempo, lo que es equivalente a decir que desdoblaremos el problema de dos partículas en dos problemas de una sola partícula

$$\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{H}_\mu \quad (1)$$

El sistema hidrogenoide atómico como un todo sin estar sometido a ninguna fuerza se desplazará libremente por el espacio como una partícula libre, con cualquier valor no negativo de energía. Así, $\hat{H}_M$ describe el movimiento de traslación del átomo como un todo.

$$\hat{H}_M \psi_M = E_M \psi_M \quad E_M \geq 0 \quad (2)$$

Por otro lado, la partícula de masa:

$$\mu = \frac{m_e \times m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \quad (3)$$

se encontrará a una distancia r variable del origen y con diferentes orientaciones θ, ϕ , en el espacio. Dado que la masa del protón es mucho mayor que la del electrón (unas 1836 veces), la masa reducida, μ , es prácticamente igual a la del electrón, por lo que puede considerarse que el núcleo está en el origen de coordenadas. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es:

$$\hat{H}_\mu \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad (4)$$

Así, el problema describe el movimiento relativo del electrón respecto del núcleo. La función de onda, $\psi(r, \theta, \phi)$ describe los movimientos internos del sistema, es decir, el movimiento relativo del electrón respecto al núcleo. A este tipo de funciones se les llama **orbitales atómicos**, correspondientes las **funciones de onda de los sistemas atómicos de un solo electrón**.

La importancia de estas funciones de onda es doble:

- 1) Los átomos hidrogenoides son los únicos sistemas atómicos en los que se puede conocer con total exactitud el valor de la energía.
- 2) Estas funciones monoelectrónicas son la base sobre las que se desarrollan las funciones de onda de los átomos polielectrónicos y de las moléculas.

En los sistemas hidrogenoides atómicos la fuerza viene dada por:

$$F = \frac{-Ze^2}{r^2} \quad (5)$$

y la energía potencial por:

$$V = Ze^2 \int \frac{dr}{r^2} = -\frac{Ze^2}{r}; \quad V(r=\infty) = 0; \quad V(r=0) = -\infty \quad (6)$$

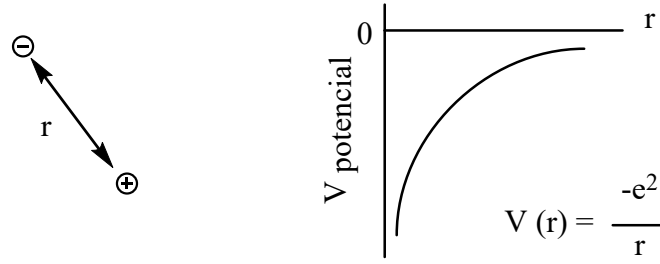


Figura 1. Energía potencial de un átomo hidrógeno $V(r)$ en función de la distancia del electrón al núcleo (r).

El hamiltoniano del movimiento interno de estos sistemas $\hat{H}_\mu$, es:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(r) + V(r) \quad (7)$$

La función de onda será:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \quad (8)$$

donde

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (9)$$

Son los armónicos esféricos, siendo $l = 0, 1, 2, \dots$ y $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ y $R(r)$, la función radial, será la solución de la ecuación diferencial:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} \right] + \frac{l(l+1)\hbar^2 R(r)}{2\mu r^2} + V(r)R(r) \right] = ER(r) \quad (10)$$

4.2.1. Funciones radiales

Para hallar la función radial $R(r)$, primero, sustituimos el valor de V :

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (11)$$

y reagrupando constantes:

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}; \quad \frac{\hbar^2}{2\mu} = \frac{ae^2}{2}$$

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + R(r) \left[\frac{2E}{ae^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] = 0 \quad (12)$$

A diferencia de los sistemas sencillos tratados hasta ahora, la presencia de un potencial atractivo hace que en el átomo de hidrógeno la energía pueda tomar también valores negativos. Así, la ecuación (12) tiene distintas soluciones dependiendo del signo que tenga la energía.

Las soluciones que corresponden a valores negativos de la energía ($E < 0$) reciben el nombre de estados ligados, mientras los que corresponden a valores positivos ($E \geq 0$) se denominan estados no ligados.

- Los estados no ligados ($E \geq 0$) corresponden a situaciones en las que el átomo ha sido ionizado y la energía no está cuantizada. Las funciones se llaman funciones del continuo, en ellas la parte angular es un armónico esférico.
- Los estados ligados ($E < 0$) son aquellos en los que las partículas (electrón-núcleo) están enlazadas. A partir de aquí, nos centraremos en los estados ligados.

En primer lugar es conveniente examinar la forma asintótica de la ecuación (12). Cuando $r \rightarrow \infty$ la ecuación (12) se convierte en

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2ER(r)}{ae^2} = 0 \quad (13)$$

Las soluciones aceptables para esta ecuación son las funciones e^{-Cr} por lo que para que la función radial sea aceptable es necesario que su comportamiento cuando r tienda a infinito esté dominado por este término exponencial.

Se ensayan soluciones del tipo:

$$R(r) = r^l e^{-Cr} L(r) \quad (14)$$

siendo $L(r)$ un polinomio en r , conocido como polinomio asociado de Laguerre:

$$L(r) = \sum_j c_j r^j \quad (15)$$

Para que el término exponencial domine cuando $r \rightarrow \infty$ es necesario que el polinomio sea de grado finito; al tenerlo en cuenta **aparece un número cuántico n tal que debe ser entero y $n \geq l+1$** . Resulta entonces que en las soluciones aceptables $L(r)$ es un polinomio en el que aparece el número cuántico l y otro número cuántico n que debe ser entero y mayor que l : $n > l$.

El polinomio asociado de Laguerre de orden s y grado $\rho-s$ se simboliza $L_{\rho}^s(r)$

La forma de la función radial queda:

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \left(\frac{2Z}{na} \right)^{l+(3/2)} r^l e^{-Zr/na} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na} \right) \quad (16)$$

Siendo $n \geq l+1$; $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

En resumen, **las funciones radiales** quedan:

$$R_{n,l}(r) = N \cdot r^l \cdot e^{-Zr/na} \cdot \text{Polinomio en } r \text{ de grado } (n - l - 1) \quad (17)$$

Siendo $n = 1, 2, 3, \dots$ y $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

Las funciones radiales están determinadas por dos números cuánticos: n y l , son reales y están normalizadas:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r) R_{nl}(r) r^2 dr = 1 \quad (18)$$

También son ortogonales, nótese que l deber ser el mismo para $R_{nl}(r)$ y $R_{n'l}(r)$:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (19)$$

4.2.2. Funciones de onda completas de los átomos hidrogenoides y valores de la energía

Las funciones de onda completas de los átomos hidrogenoides se llaman orbitales atómicos hidrogenoides. Están caracterizadas por tres números cuánticos n , l y m . Son:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \quad (20)$$

Siendo $R_{nl}(r)$ las funciones de la ec. (17) y $Y_l^m(\theta, \phi)$ los armónicos esféricos.

Los orbitales hidrogenoides cumplen la condición de ortonormalidad global:

$$\int_{TE} \psi_{nml}^* \psi_{n'm'l'} d\tau = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nml}^* \psi_{n'm'l'} r^2 \sin\theta \cdot dr d\theta d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (21)$$

Los valores de la energía que satisfacen la ecuación anterior están dados por:

$$E_n = \frac{-Z^2}{n^2} \frac{e^2}{2a} = \frac{-Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (22)$$

Esta es la energía de los estados enlazantes o ligados (electrón no libre) de los átomos hidrogenoides, y tiene valores discretos (figura 2).

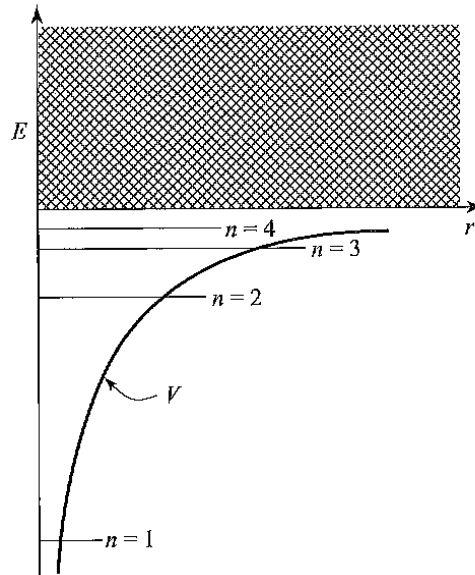


Figura 2 Niveles de energía del átomo hidrógeno.

Emisión y absorción de luz por el átomo de hidrógeno

La ecuación para el número de ondas es (Tema 1):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{e^2}{2ahc} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (23)$$

Se obtiene una expresión idéntica, con el mismo valor numérico de la constante de Rydberg, R_H , que el valor experimental determinado por los espectroscopistas.

¿Están degenerados los niveles de energía de los sistemas hidrogenoides atómicos?

La energía de los estados ligados solo depende de n mientras que las funciones de onda ψ_{nlm} dependen de n , l y m

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad \text{y} \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l$$

Estados enlazantes, para n dado:

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

Estados enlazantes: están n^2 veces degenerados

Estados del continuo: están infinitas veces degenerados, ninguna restricción al valor máximo de l para una E dada.

4.3. Orbitales Atómicos hidrogenoides

Vamos a estudiar de las funciones de onda de los estados ligados de los átomos hidrogenoides. Funciones radiales:

$$R_{n,l}(r) = Nr^l \times e^{-Zr/na} \times \text{Polinomio (en } r)^{(n-l-1)} \quad (24)$$

La función se anula en estos puntos:

$$R_{n,l}(r)=0 \begin{cases} r = \infty \\ r = 0 \text{ si } l \neq 0 \\ n - l - 1 \text{ valores de } r, \text{ para los que se anula el polinomio} \end{cases}$$

Véase una representación gráfica en la figura 3 y la tabla 1.

La función orbital completa (orbital atómico hidrogenoide):

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \quad (25)$$

Función de onda y energía del estado fundamental: $n = 1$; $l = 0$ y $m = 0$

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi) \quad (26)$$

$$R_{1,0}(r) = C \times e^{-Zr/a} \quad \text{Normalización: } |C|^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/a} r^2 dr = 1$$

Recordatorio:

$$\int_0^\infty x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad \text{para } n > -1 \text{ y } q > 0$$

$$|C|^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/a} r^2 dr = 1 = |C|^2 \frac{2!}{\left(\frac{2Z}{a}\right)^3}; \quad C = 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}$$

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (27)$$

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (28)$$

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (29)$$

$$E = \frac{-Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \quad (30)$$

La masa reducida del átomo de hidrógeno, $\mu_H = 0.99946 \cdot m_e$. Si $Z = 1$, el valor de la energía es -13.598 eV.

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar = 0 \quad (31)$$

$$L_z = m\hbar = 0 \quad (32)$$

El valor de E es igual y de signo contrario al potencial de ionización del átomo de hidrógeno.

Hemos definido:

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (33)$$

Si en vez de utilizar la masa reducida del átomo de hidrógeno ($\mu_H = 0.99946 m_e$) usamos la masa del electrón, la cantidad a definida en (33) se convierte en:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.52918 \text{ \AA} \quad (34)$$

Que se llama radio de Bohr porque ese valor era el radio del círculo en la que se movía el electrón en el estado fundamental según la teoría de Bohr.

Significado físico de la constante a

A pesar de las expresiones anteriores, hay una gran diferencia entre el significado en el modelo atómico de Bohr y el de la Mecánica Cuántica. En el primer caso se trata de la distancia a la que se encuentra el electrón en el átomo de hidrógeno, cuando éste está en el estado fundamental, $n = 1$. En el segundo, el electrón no está confinado en ninguna esfera y en cualquier estado cuántico existe una probabilidad finita de encontrar al electrón a cualquier distancia del núcleo. Cuando $n = 1$, el radio de la esfera en la cual la probabilidad de encontrar el electrón es máxima es a .

Notación de los Orbitales atómicos:

Valor numérico de l	0	1	2	3	4	5	6	7	
Símbolo utilizado	s	p	d	f	g	h	i	k	

El estado fundamental será la función: $\psi_{100} = \psi_{1s}$

Funciones de onda con $n = 2$

$$\psi_{2lm}(r, \theta, \phi) = R_{2,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (35)$$

Ejercicio: completar

$$\psi_{2s}(r, \theta, \phi) = \psi_{200}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r) Y_0^0(\theta, \phi)$$

$$\psi_{2p_0}(r, \theta, \phi) =$$

$$\psi_{2p_1}(r, \theta, \phi) =$$

$$\psi_{2p_{-1}}(r, \theta, \phi) =$$

$$\hat{L}^2 \psi_{2s} =$$

$$\hat{L}^2 \psi_{2p_0} =$$

$$\hat{L}^2 \psi_{2p_1} =$$

$$\hat{L}^2 \psi_{2p_{-1}} =$$

$$\hat{L}_z \psi_{2s} =$$

$$\hat{L}_z \psi_{2p_0} =$$

$$\hat{L}_z \psi_{2p_1} =$$

$$\hat{L}_z \psi_{2p_{-1}} =$$

Tabla 1. Factores radiales de las funciones de onda del átomo hidrogenoide

$$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$\begin{aligned} Z &= 1 \\ r=0 &\Rightarrow R \cdot a^{3/2} = 2 \\ n-l-1 &= 0 \end{aligned}$$

$$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a}$$

$$\begin{aligned} r=0 &\Rightarrow R \cdot a^{3/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.7 \\ n-l-1 &= 2-0-1=1 \\ R=0 &\Rightarrow 1 - \frac{r}{2a} = 0 \quad \frac{r}{a} = 2 \end{aligned}$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}$$

$$\begin{aligned} r=0 &\Rightarrow R=0 \\ n-l-1 &= 2-1-1=0 \text{ nodos} \\ \text{máx: } r/a &= 2 \end{aligned}$$

$$R_{3s} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2r^2}{27a^2} \right) e^{-Zr/3a}$$

$$\begin{aligned} r=0 &\Rightarrow R \cdot a^{3/2} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \\ n-l-1 &= 2 \end{aligned}$$

$$R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2r^2}{6a^2} \right) e^{-Zr/3a}$$

$$\begin{aligned} n-l-1 &= 1 \Rightarrow \text{un punto de corte:} \\ R &= 0 \end{aligned}$$

$$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a}$$

$$\begin{aligned} n-l-1 &= 0 \Rightarrow \text{sin puntos de corte} \end{aligned}$$

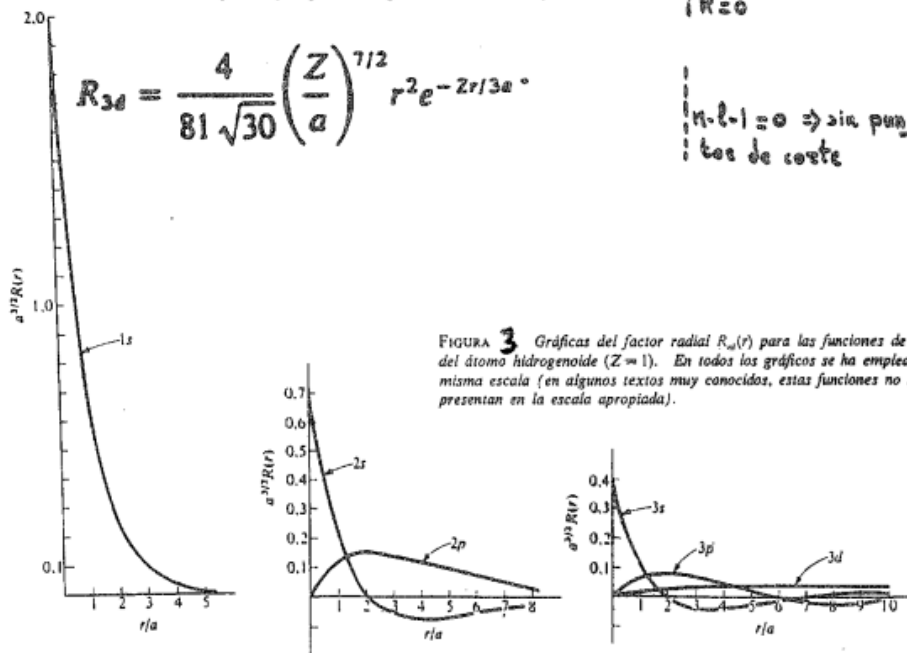


FIGURA 3 Gráficas del factor radial $R_{nl}(r)$ para las funciones de onda del átomo hidrogenoide ($Z=1$). En todos los gráficos se ha empleado la misma escala (en algunos textos muy conocidos, estas funciones no se representan en la escala apropiada).

Figura 3. Factores radiales de las funciones de onda del átomo hidrogenoide y sus gráficas.

4.3.1. Función de Distribución Radial

La probabilidad de encontrar el electrón entre r y $r+dr$, θ y $\theta+d\theta$; ϕ y $\phi+d\phi$ es

$$|\psi|^2 d\tau = [R_{nl}(r)]^2 \cdot |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \cdot r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \quad (36)$$

La probabilidad de que el valor la coordenada radial r del electrón esté comprendida entre un valor r y $r+dr$, sin ninguna restricción en cuanto a los valores de θ y ϕ es equivalente a encontrar el electrón entre dos esferas concéntricas, de radios r y $r+dr$, o, ya que la distancia dr entre las dos esferas es infinitesimal, equivalente, también, a la probabilidad de encontrar el electrón sobre la superficie de una esfera de radio r .

Por lo tanto, esta probabilidad se obtendrá al hacer la suma de la expresión anterior para todos los valores de las variables θ y ϕ , es decir, integrar a todo el espacio para esas variables:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = \quad (37)$$

$$= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi = \\ = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \quad (38)$$

ya que los armónicos esféricos están normalizados.

La función:

$$\text{FDR} = [R_{nl}(r)]^2 r^2 \quad (39)$$

determina la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia r del núcleo, y se denomina **función de distribución radial, FDR**.

Para trabajar con la FDR se utiliza la ecuación (39) si se dispone de la función radial del átomo y si sólo se dispone del orbital completo (sin separación entre la parte radial y los armónicos esféricos) se emplea la ecuación (37).

FDR de los orbitales ns , ψ_{ns} :

En estos orbitales el armónico esférico es una constante: $Y_0^0 = \sqrt{1/4\pi}$, es decir, en la función orbital sólo aparece la variable r . Por lo tanto:

$$\text{FDR}(\psi_{ns}) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{ns}(r)|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\phi = |\psi_{ns}(r)|^2 r^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\phi = \\ = 4\pi |\psi_{ns}(r)|^2 r^2 \quad (40)$$

Las funciones radiales R_{nl} pueden tomar valores positivos, negativos y cero; las funciones radiales R_{ns} tienen un valor diferente de cero (positivo) para $r=0$. Sin embargo la FDR nunca puede tomar valores negativos y siempre vale cero para $r=0$ debido tanto a su significado físico como a su expresión matemática.

$$R_{1s} = 2(Z/a)^{3/2} e^{-(Zr/a)} \quad (41)$$

Esta función se anula para $r = \infty$.

$$\text{FDR}_{1s} = 4(Z/a)^3 e^{-(2Zr/a)} r^2 \quad (42)$$

Esta función se anula para $r = 0$, para $r = \infty$ y tiene un máximo para: $r = a/Z$.

$$\frac{d}{dr} \text{FDR}_{1s} = \text{Cte} \cdot \left(2r - r^2 \frac{2Z}{a} \right) e^{-2Zr/a} = 0; \quad \frac{Zr}{a} = 1; \quad (43)$$

En el caso del átomo de hidrógeno, hay un máximo, para una distancia del electrón al núcleo igual a a .

La relación entre la probabilidad de que un átomo de hidrógeno en su estado fundamental tenga su electrón a una distancia $10a$ del núcleo, frente a la probabilidad de que otro átomo de hidrógeno también en su estado fundamental, tenga el electrón a una distancia a , viene dada por:

$$\frac{\text{FDR}_{r=10a}}{\text{FDR}_{r=a}} = \frac{10^2 a^2 (e^{-10})^2}{a^2 (e^{-1})^2} = 1,52 \cdot 10^{-6} \quad (44)$$

La inversa de esa expresión representa que, en el estado fundamental ~ 1 de cada $7 \cdot 10^5$ átomos de hidrógeno, tienen un electrón a una distancia del núcleo $= 10 \cdot a$. Esto puede parecer un número muy pequeño, pero no es en absoluto despreciable, pensando en el elevadísimo número de átomos en el mundo macroscópico.

Máximos y mínimos de la función de distribución radial del orbital 2s

Ejercicio: calcular los máximos y mínimos de:

$$\text{FDR}_{2s} = \frac{1}{2} \left(\frac{Z}{a} \right)^3 \left(2 - \frac{Zr}{2a} \right)^2 e^{-(Zr/a)} r^2$$

En algunas funciones de distribución radial (FDR) se observan máximos en las proximidades del núcleo. En esos casos, la probabilidad de encontrar al electrón cerca del núcleo es mayor que en los estados en los que no hay un máximo próximo al mismo. Este fenómeno se conoce como efecto de penetración, y estabiliza los estados en los que se produce, ya que el electrón, al estar más próximo al núcleo, experimenta una mayor atracción electrostática (energía potencial más negativa).

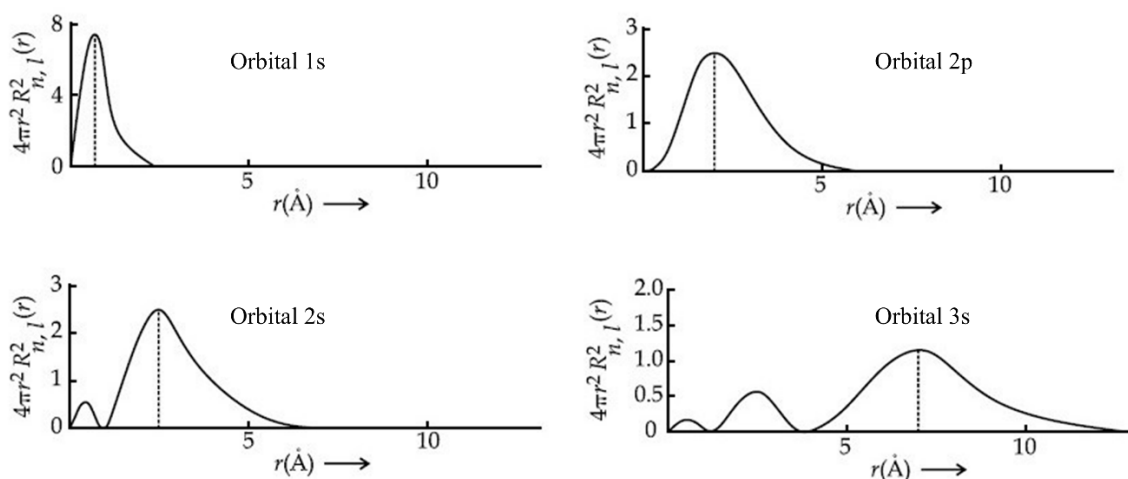


Figura 4. Gráficas de las funciones radiales y de las funciones de distribución radial $[R_{nl}(r)]^2 r^2$ para distintos estados electrónicos del átomo de hidrógeno.

4.3.2. Funciones hidrogenoides reales

En química se utilizan funciones hidrogenoides reales formadas a partir de los armónicos esféricos reales, o lo que es equivalente, haciendo una combinación lineal de las funciones hidrogenoides, en el caso de que estos sean funciones complejas.

Así el orbital ψ_{2p_x} es la combinación lineal suma de ψ_{2p_l} y $\psi_{2p_{-l}}$, y el orbital ψ_{2p_y} es la diferencia:

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p_l} + \psi_{2p_{-l}}) \quad (45)$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{2p_l} - \psi_{2p_{-l}}) \quad (46)$$

Como la energía de los orbitales hidrogenoides sólo depende de n , al hacer la combinación lineal de los orbitales degenerados ψ_{2p_l} y $\psi_{2p_{-l}}$, los orbitales resultantes, ψ_{2p_x} o ψ_{2p_y} serán también funciones propias del hamiltoniano. El mismo razonamiento sirve para el cuadrado del momento angular, los dos orbitales, ψ_{2p_l} y $\psi_{2p_{-l}}$ son funciones propias del operador $\hat{L}^2$, con valor propio $2\hbar^2$, por lo que los orbitales ψ_{2p_x} y ψ_{2p_y} también son funciones propias de ese operador, con el mismo valor propio.

Sin embargo los orbitales ψ_{2p_x} y ψ_{2p_y} no son funciones propias de $\hat{L}_z$ ya que ψ_{2p_l} y $\psi_{2p_{-l}}$ son funciones propias de $\hat{L}_z$ con diferente valor propio: $+\hbar$ y $-\hbar$ respectivamente.

TABLE 7.3
The Complete Hydrogen-like Atomic Wave Functions
for $n = 1, 2$, and 3 ^a

$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$
$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$
$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$
$\psi_{21\pm 1} = \pm \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3}$
$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \cos \theta$
$\psi_{31\pm 1} = \pm \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$\psi_{32\pm 1} = \pm \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

a. The quantity Z is the nuclear charge, and $\rho = Zr/a_0$, where a_0 is the Bohr radius.

The Complete Hydrogen-like Atomic Wave Functions
Expressed as Real Functions for $n = 1, 2$, and 3 ^a

$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$
$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$
$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$
$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \phi$
$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \sin \phi$
$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3}$
$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \cos \theta$
$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \phi$
$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \sin \theta \sin \phi$

Figura 5. Funciones de onda hidrogenoides reales

4.3.3. Representación de los orbitales hidrogenoides

Para representar las gráficas de las funciones ψ_{nlm} , como la función cambia con tres variables independientes r, θ, ϕ , se necesitarían cuatro dimensiones. La naturaleza tridimensional de nuestro mundo impide hacer esta gráfica.

Existen dos formas diferentes de representar los orbitales: una consiste en hacer gráficas por separado de los factores de $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, y otra en dibujar superficies de densidad de probabilidad constante.

1) Separación en factores.

Podemos hacer las representaciones gráficas de los factores de ψ_{nlm} : la función radial R_{nl} y el armónico esférico Y_l^m , cuyas representaciones vimos en el Tema 3. Por otra parte, también podemos representar $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$. En este último caso, cada punto de las superficies mostradas corresponde a un par de valores angulares (θ, ϕ) , y la distancia desde dicho punto al origen (siempre positiva) indica la probabilidad de encontrar el electrón en esa orientación, considerando únicamente su parte angular. Como se observa en la figura, se obtienen las conocidas superficies con forma de “ocho” para los orbitales $2p$, las cuales representan gráficamente esta probabilidad angular, y no la forma real de los orbitales atómicos.

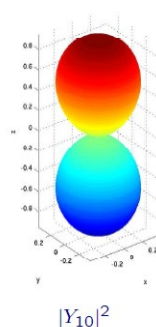


Figura 6. Representación de la función $|Y_{10}^0|^2$

2) Superficies de densidad de probabilidad constante.

La otra forma de representación es dibujar las superficies de densidad de probabilidad constante. Son representaciones similares a las de los mapas topográficos con las curvas de nivel. Se representan esas superficies en el espacio y sobre cada una de ellas se mantiene constante el valor de $|\psi|^2$, es decir de la densidad de probabilidad (véase la figura). Las superficies de contorno para $|\psi|^2$ y para $|\psi|$ tienen formas muy similares ya que si la primera expresión es constante sobre una superficie dada, $|\psi|$ también lo será.

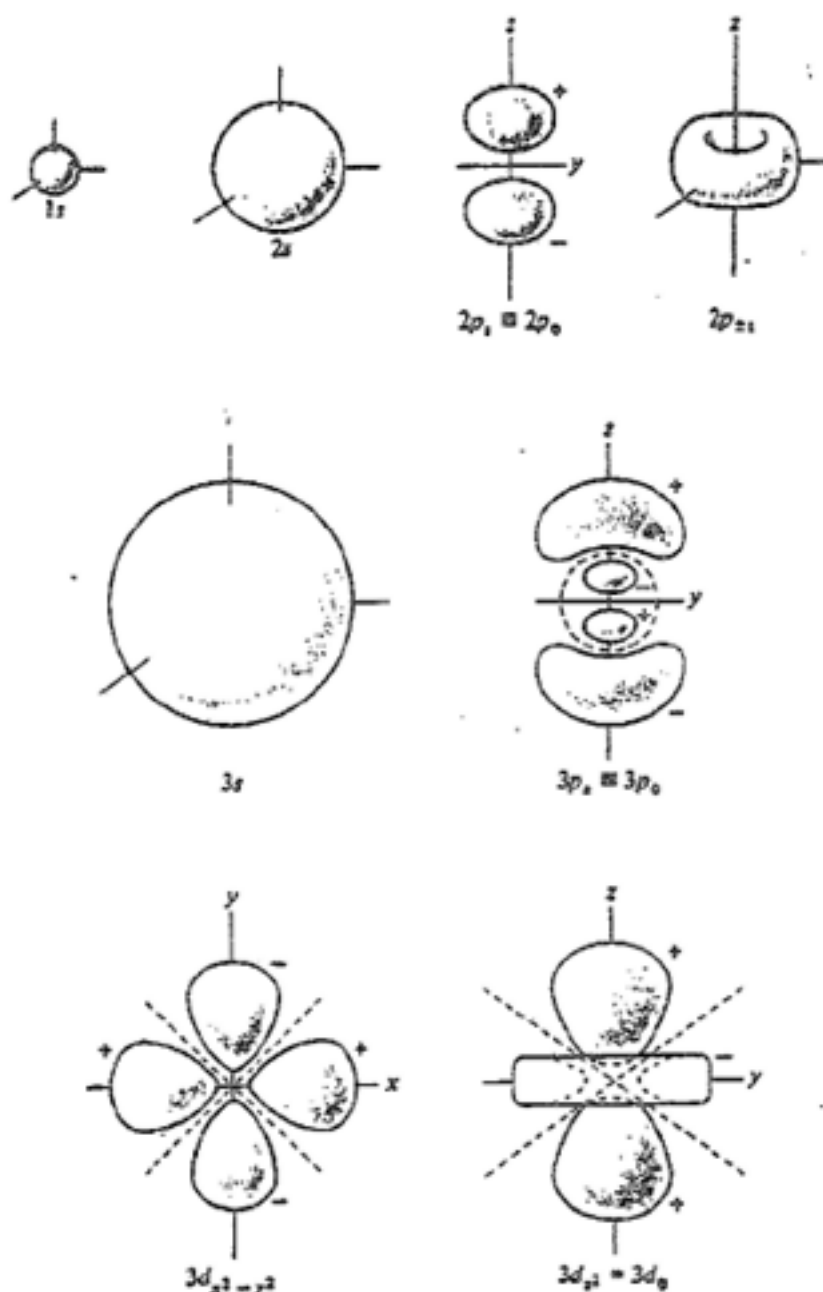


Figura 7. Formas de algunos orbitales del átomo de hidrógeno. El orbital 2s tiene un nodo esférico que no es visible. El orbital 3s tiene dos nodos esféricos. El orbital 3p_z tiene un nodo esférico (señalado por la línea de puntos) y un plano nodal (el plano xy). El orbital 3d_{z²} tiene dos conos nodales; el orbital 3d_{x²-y²} tiene dos planos nodales.

En la figura (8) se representa la densidad de probabilidad de varios orbitales en el plano YZ. El número de puntos en una región dada es proporcional al valor de $|\psi|^2$ en esa región. La rotación de estos diagramas alrededor del eje vertical Z da la densidad de probabilidad tridimensional.

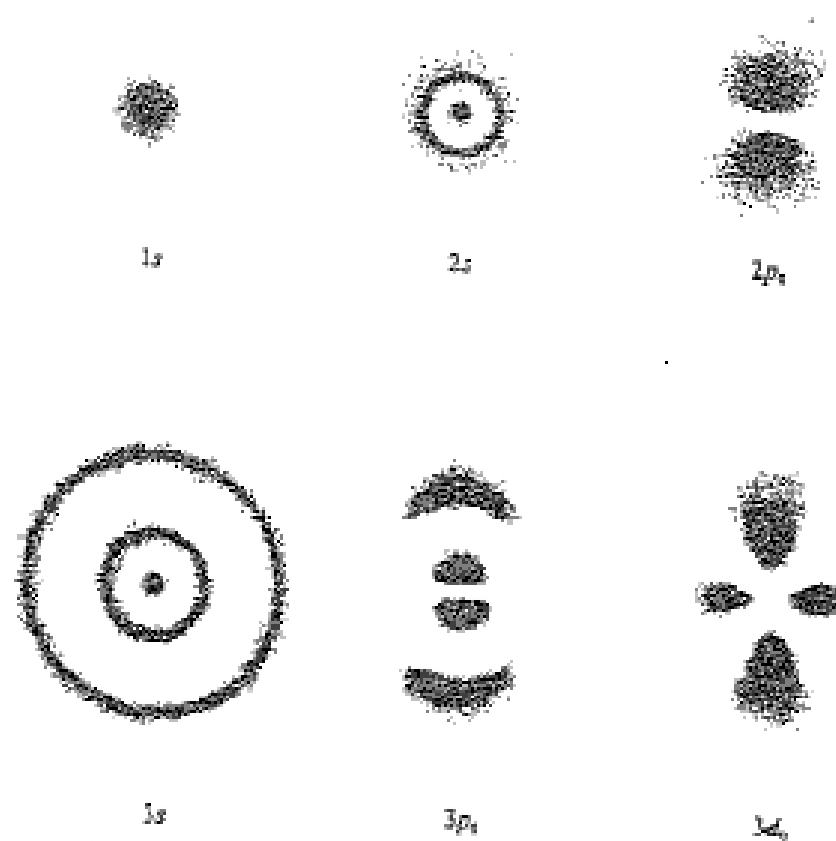


Figura 8. Densidad de probabilidad de algunos orbitales de átomos de hidrógeno. La densidad de los puntos es proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón en esa región.

4.4. Espectro atómico del hidrógeno

Es el resultado de las transiciones del único electrón del átomo entre los niveles de energía electrónicos que en él existen. Dichas transiciones se deben a la interacción de la radiación electromagnética con el átomo.

¿Están todas las transiciones permitidas? No: existen unas reglas de selección que determinan qué transiciones entre niveles energéticos están permitidas.

Por un lado, la energía del fotón (emitido o absorbido), $E_{\text{fotón}} = h\nu$, debe ser exactamente igual a la diferencia de energía entre los niveles implicados en la transición:

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = |E_m - E_n| \quad (47)$$

Por otro lado, la interacción entre un campo electromagnético y un átomo o molécula se produce a través de la acción del campo sobre las cargas eléctricas (electrones y núcleos) que constituyen el sistema. La probabilidad de que ocurra una transición entre dos estados cuánticos, representados por ψ_n y ψ_m , está determinada por el momento dipolar de transición entre dichos estados, definido como:

$$\mu_m^n = \mu_{m,n} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau \quad (48)$$

Siendo $\hat{\mu}$ el operador momento dipolar.

<https://www.youtube.com/watch?v=SA4NcF5ehWA>

Así, la intensidad de la transición es proporcional a $|\mu_m^n|^2$:

- Si $|\mu_m^n| = 0$ se dice que la transición está “prohibida”.
- Si $|\mu_m^n| \neq 0$ la transición está “permitida”

El cálculo del momento de transición lleva a las condiciones que han de cumplirse para que la transición entre los dos niveles tenga lugar: las reglas de selección.

En los átomos hidrogenoides la regla de selección es $\Delta l = \pm 1$.

Espectro de los átomos hidrogenoides

Serie de Lyman

❖ $1s \rightarrow np$ con $n = 2, 3, 4, \dots$ (espectro de absorción)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} [E_n - E_1] = \frac{-\mu e^4}{2h^2 hc} \left[\frac{1}{n^2} - 1 \right] = -R \left[\frac{1}{n^2} - 1 \right] = R - \frac{R}{n^2} \quad (49)$$

$\bar{\nu}$: $\frac{3R}{4}, \frac{8R}{9}, \frac{15R}{16}, \dots$ límite: R .

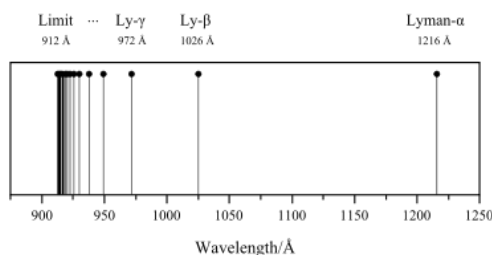


Figura 9. Espectro de hidrógeno: serie de Lyman

Serie de Balmer

Las líneas que aparecen en el espectro de absorción para $n = 2$ son las transiciones desde los orbitales:

1) 2s a los orbitales np siendo $n = 3, 4, 5, \dots$

2) 2p a los orbitales ns y nd $n = 3, 4, 5, \dots$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = -R \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{2^2} \right] = \left[\frac{R}{4} - \frac{R}{n^2} \right] \text{ con } n = 3, 4, 5, \dots \quad (50)$$

Líneas $\bar{\nu}$: $\frac{5R}{36}, \frac{12R}{64}, \frac{21R}{100}, \dots$ límite: $R/4$.

Las transiciones desde orbitales con el mismo número cuántico principal n' a orbitales con el mismo n implican igual diferencia de energía (E solo depende del número cuántico principal) resultarán en la aparición de una sola línea.

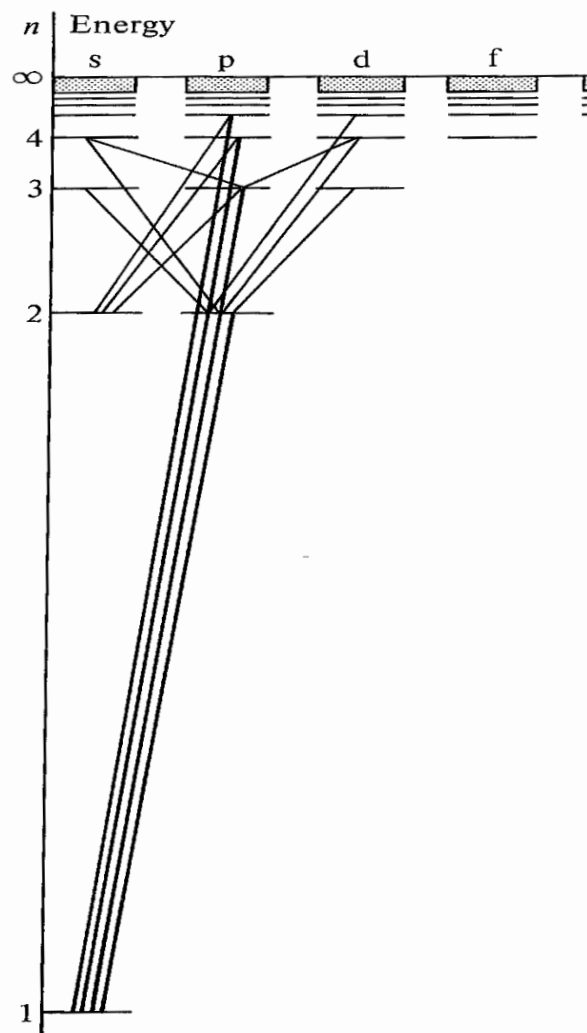


Figura 10. Esquema de las transiciones permitidas en los átomos hidrogenoides

4.5. Spin del electrón: Momento angular de spin electrónico

Al desarrollarse los métodos espectroscópicos, se observó que en los espectros de emisión de los metales alcalinos muchas de sus líneas espectrales aparecen desdobladas. Este desdoblamiento no puede explicarse mediante las reglas de selección anteriores, basadas en el cambio del momento angular del electrón.

En 1925, George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit propusieron que el electrón posee, además del momento angular orbital, un momento angular intrínseco, al que denominaron momento angular de spin (o simplemente spin). Esta propiedad no tiene un análogo clásico: no se debe a una rotación física del electrón sobre sí mismo, sino que es una característica cuántica fundamental de la partícula.

Posteriormente, en 1928, Paul Dirac desarrolló la mecánica cuántica relativista del electrón, en la cual el spin surge de manera natural al resolver la ecuación de Dirac. Esto confirmó y fundamentó teóricamente la hipótesis de Uhlenbeck y Goudsmit.

En la mecánica cuántica no relativista (que es la que trataremos aquí), el spin se introduce de forma postulada, como un nuevo tipo de momento angular asociado a las partículas microscópicas. En cambio, en la mecánica clásica, el concepto de spin no tiene equivalente, ya que no existe una magnitud macroscópica que reproduzca su comportamiento.

En el formalismo cuántico, los operadores asociados al momento angular de spin se representan simbólicamente sin necesidad de una forma matemática explícita: $\hat{S}^2$, $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$, $\hat{S}_z$. Estos operadores obedecen las mismas relaciones de conmutación que los del momento angular orbital.

4.5.1. Operadores para el momento angular de spin

$\hat{S}^2$, $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ y $\hat{S}_z$ Son operadores lineales y hermíticos. Además:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (51)$$

Se postula que obedecen las mismas reglas de conmutación que los operadores del momento angular orbital:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z \quad (52)$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x \quad (53)$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y \quad (54)$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = 0; [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = 0; [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (55)$$

Del álgebra de operadores y de las relaciones de conmutación se deriva que:

- Los valores propios de $\hat{S}^2$ son $s(s+1)\hbar^2$ siendo $s = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$
- Los valores propios de $\hat{S}_z$ son $m_s\hbar$ con $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$.

s = número cuántico de spin de la partícula (o spin de la partícula).

Experimentalmente se encuentra para las partículas:

$s(e^-) = 1/2$; $s(p) = 1/2$; $s(n) = 1/2$; $s(\text{mesón } \pi) = 0$; $s(\text{fotón}) = 1$.

Por tanto para los electrones con $s = \frac{1}{2}$:

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (56)$$

Los valores posibles para m_s son $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$.

Los valores posibles para S_z son $\frac{1}{2}\hbar$, $-\frac{1}{2}\hbar$.

De forma similar a lo que sucede con $\vec{L}$, no podemos conocer el vector $\vec{S}$ con exactitud. Podemos saber que los posibles vectores tienen módulo $|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ y la componente S_z valdrá $\frac{1}{2}\hbar$ o $-\frac{1}{2}\hbar$. Es decir, los posibles vectores $\vec{S}$ están sobre la superficie de un cono, tal como se muestra en la Figura 11.

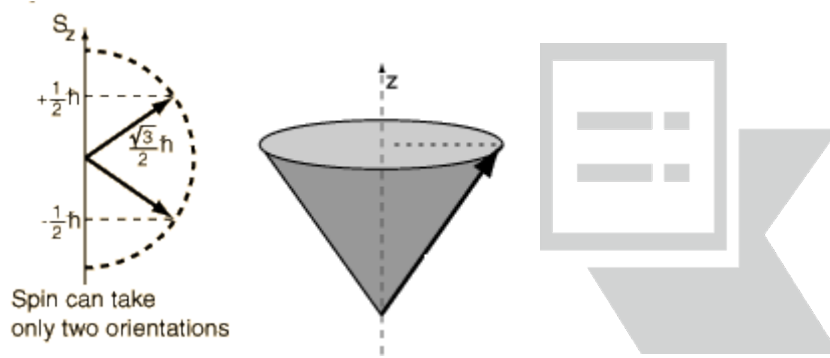


Figura 11. Representación del vector $\vec{S}$

Las funciones propias de $\hat{S}_z$ pueden tomar dos valores: α , con $m_s = \frac{1}{2}$ o β , con $m_s = -\frac{1}{2}$

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2}\hbar \alpha \quad (57)$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2}\hbar \beta \quad (58)$$

$\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$ conmutan, por lo que las funciones propias de $\hat{S}_z$ también lo son de $\hat{S}^2$, y se podría conocer simultáneamente el valor de las dos propiedades S_z y $|\vec{S}|^2$.

$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{3}{4}\hbar^2 \cdot \alpha \quad (59)$$

$$\hat{S}^2 \beta = \frac{3}{4}\hbar^2 \cdot \beta \quad (60)$$

Siendo α y β las funciones propias de spin. $\alpha(m_s)$ y $\beta(m_s)$ son funciones de m_s . Están normalizadas y son ortogonales.

4.5.2. El spin y el átomo de hidrógeno

Al incluir el spin, la función de onda que especifica el estado del electrón es función no sólo de sus coordenadas espaciales (x, y, z o r, θ, ϕ), sino también del estado del spin del electrón $\alpha(m_s)$ o $\beta(m_s)$. La función de onda completa es, por tanto, $\psi(r, \theta, \phi, m_s)$.

Si se usa para $\hat{H}$ la expresión hasta ahora vista en la que sólo aparece dependencia con las coordenadas de posición y con las derivadas respecto de ellas, y no aparece dependencia con la variable spin, se puede expresar la función de onda estacionaria total de un electrón como el producto de una función espacial y una función de spin:

$$\psi(r, \theta, \phi, m_s) = \psi(r, \theta, \phi) \cdot g(m_s).$$

Ya que:

$$\begin{aligned}\hat{H}[\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \cdot g(m_s)] &= \\ &= g(m_s) \hat{H} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \\ &= g(m_s) \cdot E \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \\ &= E[\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \cdot g(m_s)]\end{aligned}\quad (61)$$

$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)g(m_s)$ es función propia del hamiltoniano con el mismo valor propio que $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, es decir con la misma energía.

Las funciones $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \cdot \alpha(m_s)$ y $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \cdot \beta(m_s)$ tienen la misma energía. Al incluir el spin los niveles de energía de los átomos hidrogenoides son **$2n^2$ veces degenerados**.

Las funciones de ondas totales para el estado fundamental del átomo hidrogenoide son

$$\psi_{100\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a^3}} e^{-Zr/a} \cdot \alpha \quad (62)$$

$$\psi_{100\frac{-1}{2}} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a^3}} e^{-Zr/a} \cdot \beta \quad (63)$$

4.5.3. Acoplamiento de los momentos angulares del electrón: Momento Angular Electrónico Total $\vec{J}$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (64)$$

Momento angular electrónico total

El momento angular electrónico total corresponde a la suma del momento angular orbital y al momento angular de spin. Según la Mecánica Cuántica, los operadores correspondientes a este vector momento angular serán: $J^2, \hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$.

Estos operadores cumplen las mismas reglas de conmutación que los momentos angulares orbital y de spin. A partir del álgebra de operadores y de las reglas de conmutación se obtiene que $|\vec{J}|$ y J_z están cuantizados, siendo j = entero o semientero (0, 1/2, 1, 3/2, 2...)

$$|\vec{J}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (65)$$

$$J_z = m_j \hbar \quad (66)$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad (67)$$

¿Cómo podemos obtener los valores de j y m_j ? A partir de m y m_s :

$$J_z = L_z + S_z \quad (68)$$

$$m_j \hbar = m \hbar + m_s \hbar \quad (69)$$

$$m_j = m + m_s \quad (70)$$

Siendo los valores posibles de m : $(-l, \dots, l)$ y de $m_s = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Se suman todos con todos, considerándose todas las posibilidades.

Valores m	ℓ	$\ell - 1$	$\ell - 2$	...	$-\ell + 1$	$-\ell$
Valores m_s						
$\frac{1}{2}$	$\ell + \frac{1}{2}$	$\ell - 1 + \frac{1}{2}$	$\ell - 2 + \frac{1}{2}$	...	$-\ell + 1 + \frac{1}{2}$	$-\ell + \frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\ell - \frac{1}{2}$	$\ell - 1 - \frac{1}{2}$	$\ell - 2 - \frac{1}{2}$	...	$-\ell + 1 - \frac{1}{2}$	$-\ell - \frac{1}{2}$

En blanco: m_j correspondientes a $J = l - \frac{1}{2}$. En gris: m_j correspondientes a $J = l + \frac{1}{2}$

Nótese que:

Si $l = 0; j = \frac{1}{2}$ (un solo valor de j)

Si $l \neq 0; j = l + \frac{1}{2}$ y $j = l - \frac{1}{2}$ (dos posibles valores de j)

Ejemplo

$l = 1, s = \frac{1}{2}$

L_z puede tener tres valores ($m_l \hbar$): $\hbar, 0, -\hbar$ y S_z puede tener dos valores: $\hbar/2$ y $-\hbar/2$

m	1	0	-1
m_s			
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$

Los valores posibles de m_j que resultan de sumar L_z y S_z : $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

que corresponderían a $\begin{cases} j = 3/2 \\ j = 1/2 \end{cases}$

En general corresponden a $\begin{cases} j = l + \frac{1}{2} \\ j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$

4.6. Estructura fina del espectro de los átomos hidrogenoides

Al introducir en el operador Hamiltoniano de los átomos hidrogenoides la corrección relativista, y la corrección debida a la interacción spin-órbita originada por el acoplamiento de los momentos angulares $\vec{L}$ y $\vec{S}$ resulta:

$$E = \frac{-Z^2 e^2}{n^2 \cdot 2a} \left[1 + \frac{Z^2 e^4}{(hc)^2 n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] = \frac{-\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{Z^2 e^4}{(hc)^2 n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (71)$$

Estructura fina de los espectros de los átomos hidrogenoides:

Al tener en cuenta el momento angular total de spin, E depende de n y de j . Así, dependiendo de los valores de j , hay un desdoblamiento de los niveles de energía.

El termino dentro del corchete es $1 + \approx 10^{-5}$ (para $Z = 1$). Así, el desdoblamiento presenta un peso relativo muy pequeño, y sólo es detectable con espectrógrafos de gran resolución.

Representación de los diferentes estados del sistema mediante los términos espectroscópicos atómicos (átomo de hidrogenoide)

Término espectroscópico atómico: $^{2S+1}L_J$

$2S+1$: multiplicidad

S es el número cuántico que determina el momento angular de spin del conjunto de electrones del átomo.

L es el número cuántico que determina el momento angular orbital del conjunto de electrones del átomo.

J es el número cuántico que determina el momento angular total del conjunto de electrones del átomo.

En un átomo hidrogenoide: $1 e^-$

$$L = l$$

$$S = s = \frac{1}{2}; 2S + 1 = 2$$

$J = j$, puede tener dos valores: $l + \frac{1}{2}$ y $l - \frac{1}{2}$

- Configuración electrónica: $1s$ (o ns)

$$\left. \begin{array}{l} l = 0 \Rightarrow L = 0 \\ s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2} \\ j = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} = J \end{array} \right\} \quad {}^2S_{1/2}$$

- Configuración electrónica: $2p$ (o np en general).

$$l = 1 \Rightarrow L = 1$$

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2}$$

$$j = \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{1}{2} \\ 1 - \frac{1}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow J = \left\{ \begin{array}{l} 3/2 \\ 1/2 \end{array} \right\} \quad {}^2P_{3/2} \text{ y } {}^2P_{1/2}, \text{ con distinta energía}$$

Los estados agrupados en $^2P_{3/2}$ tienen distinta energía que los agrupados en $^2P_{1/2}$, porque aunque tienen el mismo n , tienen distinto valor de J . (En los átomos hidrogenoides la energía solo depende de n y J).

Configuración electrónica: $3d$ (o nd en general)

$$l = 2 \Rightarrow L = 2$$

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2}$$

$$j = \left\{ \begin{array}{l} 2 + \frac{1}{2} \\ 2 - \frac{1}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow J = \left\{ \begin{array}{l} 5/2 \\ 3/2 \end{array} \right\} \quad ^2D_{5/2} \text{ y } ^2D_{3/2}, \text{ con distinta energía}$$

4.6.1. Transiciones en la estructura fina del espectro de átomos hidrogenoides

Al considerar el momento angular total de spin, las reglas de selección son:

$$\Delta n \text{ sin restricción} \quad (72)$$

$$\Delta L = \pm 1 \quad (73)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (74)$$

Espectros de absorción, se pasa de un nivel a otro nivel con valor de n más alto.

$1s \rightarrow np$ $n = 2, 3, \dots$ (igual para $n's \rightarrow np$). Estructura grosera: una línea

Un electrón con un estado $^2S_{1/2}$ puede promocionar a $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$. Aparecen dos líneas, muy próximas entre sí, para las dos posibles transiciones.

Líneas dobles: la separación entre las líneas se hace menor a medida que n aumenta.

$2p \rightarrow ns$ $n = 3, 4, \dots$ (igual para $n'p \rightarrow ns$). Estructura grosera: una línea

En la estructura fina se observarán dos líneas próximas. La separación entre ellas será la misma aunque cambie el valor de n , ya que es debida a los orbitales $2p$.

$$^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2} \quad ^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$$

$2p \rightarrow nd$ $n = 3, 4, \dots$ en el espectro de absorción (igual para $n'p \rightarrow nd$). Estructura grosera: una línea.

En la estructura fina: tres líneas (figura 12).

$$^2P_{3/2} \rightarrow ^2D_{5/2} \quad ^2P_{3/2} \rightarrow ^2D_{3/2} \quad ^2P_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$$



Figura 12. Espectro fino para la transición ^2P a ^2D

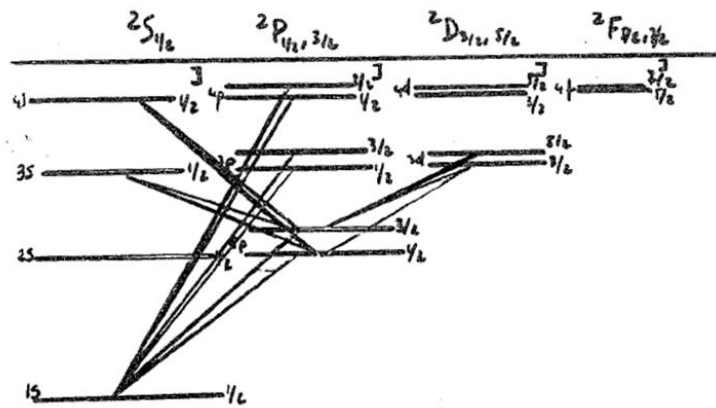


Figura 13. Transiciones $1s \rightarrow np$, $2p \rightarrow ns$ y $2p \rightarrow nd$ para el átomo de hidrógeno

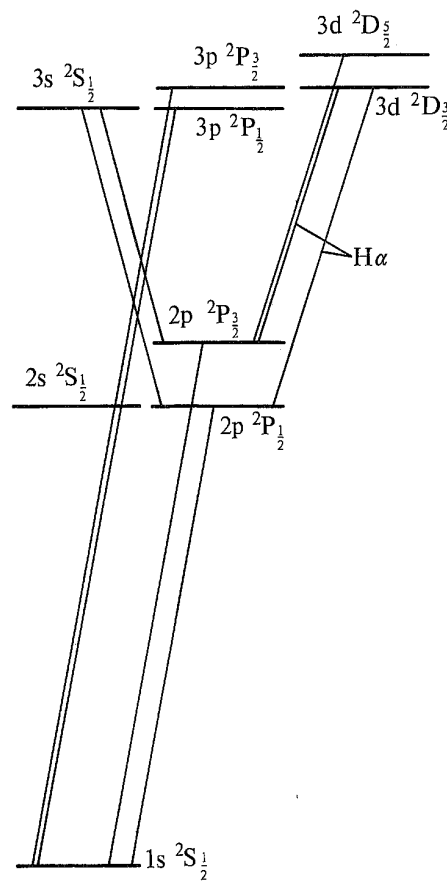


Figura 14. Estructura fina del átomo de hidrógeno: transiciones $1s \rightarrow np$, $2p \rightarrow ns$ y $2p \rightarrow nd$

4.7. Principio de Pauli

En **Mecánica Clásica**, el movimiento de un conjunto de n partículas macroscópicas e idénticas puede describirse a partir de sus trayectorias, determinadas por las leyes de Newton. Cada partícula puede identificarse por su posición y evolución temporal.

En cambio, en **Mecánica Cuántica**, el Principio de Incertidumbre impide conocer simultáneamente con precisión la posición y el momento de una partícula microscópica. Por ello, no es posible determinar su trayectoria exacta.

Cuando las partículas son idénticas, la función de onda, ψ , no debe distinguir entre partículas. Esto significa que, al intercambiar las etiquetas de dos partículas, el estado físico del sistema no debe cambiar. En otras palabras, las funciones: $\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$ y $\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n)$ deben representar el mismo estado.

Para formalizar esta idea, se introduce el operador de permutación $\hat{p}_{1,2}$ el cual intercambia las coordenadas de las partículas 1 y 2. El estudio de este operador permite analizar cómo se comporta la función de onda bajo la permutación de partículas idénticas, lo que lleva a la distinción fundamental entre bosones y fermiones (explicación un poco más abajo).

Restricciones sobre ψ :

$$\psi(\text{coord. posición, spin}) = \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (75)$$

Debe cumplirse que $|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$, por lo que:

$$\pm \psi(1,2) = \underbrace{\psi(2,1)}_{\hat{p}_{1,2}(\psi(1,2))} \quad (* \text{ véase operador permutación } \hat{p}_{1,2}) \quad (76)$$

Luego la indiscernibilidad de las partículas implica que la función de onda debe dar la misma densidad electrónica al intercambiar dos electrones cualesquiera (por ejemplo, el 1 y el 2):

$$\hat{p}_{1,2}\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = \psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (77)$$

Se pueden obtener dos soluciones:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (78)$$

o

$$-\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (79)$$

En resumen: las funciones de estado de un sistema de partículas microscópicas idénticas no distinguen entre las partículas. En consecuencia, la función de estado debe ser función propia del operador permutación $\hat{p}_{1,2}$ es decir, la función debe ser o bien simétrica o bien antisimétrica respecto al intercambio de las partículas.

Principio de exclusión de Pauli

Partículas con $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ (Fermiones, como los electrones) $\rightarrow \psi_{total}$ es antisimétrica respecto del intercambio de las partículas

Partículas con $S = 0, 1, 2, \dots$ (Bosones) $\rightarrow \psi_{total}$ es simétrica respecto del intercambio de las partículas

Consecuencia: Sea un sistema de electrones en $\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$ donde q_i representa las coordenadas de un electrón: las espaciales y la de spin.

Apliquemos el operador permutación:

$$\frac{\hat{p}_{1,2}\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)}{\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n)} = \frac{-\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)}{\text{por ser fermiones}} \quad (80)$$

luego:

$$\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (81)$$

Si dos electrones con el mismo spin estuvieran en el mismo punto del espacio tendrían: $q_1 = q_2$ ya que $r_1 = r_2$, $\theta_1 = \theta_2$, $\phi_1 = \phi_2$, $m_{s,1} = m_{s,2}$

$$\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (82)$$

$$2\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = 0 \quad (83)$$

Esto es, la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo m_s en el mismo punto del espacio es cero. Como ψ es una función continua, significa que la probabilidad de encontrar dos electrones con la misma coordenada de spin m_s cercanos en el espacio es muy pequeña. A este efecto se le llama a veces “repulsión de Pauli”, no es una repulsión electrostática sino un efecto cuántico que resulta del principio de antisimetría de Pauli.

Operador permutación $\hat{p}_{1,2}$ intercambia las coordenadas de las partículas 1 y 2

$$\hat{p}_{1,2}f(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = f(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (84)$$

Ejemplo:

$$\hat{p}_{1,2}(x_1^2 + 3x_2 + y_1 + y_2^3 + z_1 + z_2) = x_2^2 + 3x_1 + y_2 + y_1^3 + z_2 + z_1$$

Ejemplo:

$$\hat{p}_{1,2}[1s(1)\alpha(1)3s(2)\beta(2)] = 1s(2)\alpha(2)3s(1)\beta(1)$$

Los posibles valores propios del operador $\hat{p}_{1,2}$ son 1 y -1

Demostración:

$$\hat{p}_{1,2}\hat{p}_{1,2}f(q_1, q_2, \dots, q_n) = \hat{p}_{1,2}f(q_2, q_1, \dots, q_n) = f(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

Luego el operador $\hat{p}_{1,2}^2$ es igual al operador $\hat{1}$, cuyos valores propios: 1 y -1:

$$\hat{p}_{1,2}^2 = \hat{1}$$

En general $\hat{p}_{1,2}f = g$, pero en algunos casos:

- Si $\hat{p}_{1,2}f = f$, f es **simétrica** respecto del intercambio de las coordenadas.

- Si, $\hat{p}_{1,2}f = -f$, f es **antisimétrica** respecto del intercambio de las coordenadas.

Ejemplos:

$$f_1 = x_1^4 + y_1^4 + z_1^4 + x_2^4 + y_2^4 + z_2^4$$

$$\hat{p}_{1,2}f_1 = x_2^4 + y_2^4 + z_2^4 + x_1^4 + y_1^4 + z_1^4 = f_1$$

f_1 es simétrica respecto del intercambio de las coordenadas.

$$f_2 = (x_1x_2^4 + y_1y_2^4 + z_1z_2^4) - (x_2x_1^4 + y_2y_1^4 + z_2z_1^4)$$

$$\hat{p}_{1,2}f_2 = (x_2x_1^4 + y_2y_1^4 + z_2z_1^4) - (x_1x_2^4 + y_1y_2^4 + z_1z_2^4) = -f_2$$

f_2 antisimétrica respecto del intercambio de las coordenadas

$$f_3 = x_1 + y_1 + z_1 + x_2^4 + y_2^4 + z_2^4$$

$$\hat{p}_{1,2}f_3 = x_2 + y_2 + z_2 + x_1^4 + y_1^4 + z_1^4$$

f_3 no es función propia del operador $\hat{p}_{1,2}$, es decir, no es ni simétrica ni antisimétrica.

TEMA 5. Métodos aproximados.

Átomos con dos electrones. Fundamentos de los métodos de perturbaciones y variaciones. Aplicación de ambos métodos al átomo de helio. Comparación de ambos.

Índice de contenidos:

5.1. Introducción: el átomo de Helio	132
5.2. Teoría de perturbaciones	133
5.3. Método de perturbaciones aplicado al estado fundamental del átomo de He	138
5.4. Otro ejemplo de aplicación de la teoría de perturbaciones	136
5.5. Método de variaciones	140
5.6. Método de variaciones para el estado fundamental del átomo de He	141
5.7. Función de prueba, determinantes y ecuaciones lineales simultáneas	145
5.8. Comparación de los métodos de perturbaciones y variaciones	150
5.9. Introducción al método de Hartree-Fock	151

5.1. Introducción: el átomo de Helio

El átomo de He tiene dos electrones y un núcleo de carga $+2e$. Situamos el núcleo en el origen de coordenadas; las coordenadas de los dos electrones serán (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) . Si generalizamos la carga nuclear a $+Ze$, trataremos los iones helioides H^- , Li^+ , Be^{2+} ...

El operador hamiltoniano de estos sistemas es:

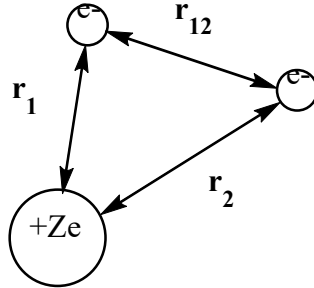


Figura 1. Cargas y distancias en el átomo de helio

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1)$$

Donde m_e es la masa del electrón, r_1 y r_2 son las distancias de los electrones 1 y 2 al núcleo, y $r_{12} = [(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2]^{1/2}$ la distancia del electrón 1 al 2.

Los dos primeros términos son los operadores energía cinética de los electrones. Los términos tercero y cuarto corresponden a la energía potencial atractiva entre cada uno de los electrones y el núcleo. El último término es el de la energía potencial repulsiva entre los electrones.

Así, la ecuación de Schrödinger tiene seis variables independientes. Debido al término $1/r_{12}$ la ecuación de Schrödinger para el He no es separable en ningún sistema de coordenadas y no se puede resolver de forma analítica, por lo que hay que utilizar métodos aproximados. En general, no se puede encontrar solución exacta para sistemas que impliquen más de dos partículas que interaccionen.

Objetivo: desarrollar métodos para obtener soluciones aproximadas pero precisas para la ecuación de Schrödinger en el caso de sistemas polielectrónicos.

5.2. Teoría de perturbaciones

Consideramos un sistema con un Hamiltoniano independiente del tiempo para el que no podemos resolver la ecuación de Schrödinger. Supongamos que el Hamiltoniano, $\hat{H}$, es ligeramente diferente del Hamiltoniano, $\hat{H}^0$, de un sistema cuya ecuación de Schrödinger sí sabemos resolver:

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (2)$$

Ejemplo 1: un oscilador anarmónico unidimensional en el que $\hat{H}$ sea

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + cx^3 + dx^4 \quad (3)$$

Podemos resolver la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico monodimensional:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (4)$$

éste sería $\hat{H}^0$, dejando aparte los términos más complejos.

Ejemplo 2: Movimiento interno para el átomo de He

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (5)$$

Sí podemos resolver la ecuación de Schrödinger para una parte de este operador, que sería $\hat{H}^0$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (6)$$

Podemos expresar este Hamiltoniano como suma de dos, uno correspondiente al electrón 1 y otro correspondiente al electrón 2. De este modo, el sistema podría separarse en dos átomos hidrogenoides no interaccionantes, la función de onda correspondería al producto de las dos soluciones (una para cada electrón), y la energía sería la suma de las energías de los sistemas.

Notación en la Teoría de Perturbaciones:

$\hat{H}^0$ Es el Hamiltoniano del sistema sin perturbar, y es el que podemos resolver.

$\hat{H}$ Es el Hamiltoniano del sistema perturbado, que no podemos resolver

$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$ Es la perturbación.

E_n^0 y ψ_n^0 son la energía y la función de onda del sistema sin perturbar en el estado n .

El objetivo es relacionar las funciones propias y los valores propios desconocidos del sistema perturbado (nuestro sistema) con las funciones propias y los valores propios conocidos del sistema sin perturbar. Para ello imaginamos que la perturbación se aplica gradualmente produciendo un cambio continuo desde el sistema sin perturbar al perturbado. Matemáticamente esto equivale a introducir un parámetro en el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad \text{donde } 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (7)$$

$\lambda = 0$ sistema sin perturbar; $\lambda = 1$ sistema perturbado

Teoría de Perturbaciones no degenerada

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\psi_n = E_n\psi_n \quad (8)$$

Si $\hat{H}$ depende de λ ; E_n y también: $\psi_n = \psi_n(\lambda, q)$; $E_n = E_n(\lambda)$

Al desarrollar ψ_n y E_n en serie de Taylor de potencias de λ y tomar por hipótesis:

$$\psi_{n(\lambda=0)} = \psi_n^{(0)}; \quad E_{n(\lambda=0)} = E_n^{(0)} \quad (9)$$

se obtiene:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k\psi_n^{(k)}; \quad \text{siendo } \psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \right)_{(\lambda=0)} \quad (10)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)}; \quad \text{siendo } E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \right)_{(\lambda=0)} \quad (11)$$

$\psi_n^{(k)}$ y $E_n^{(k)}$: se llaman correcciones de orden k de la función de onda y de la energía.

Se supone que para una perturbación pequeña, es suficiente tomar los primeros términos de las series para obtener una buena aproximación a la energía y a la función de onda exacta.

Tras imponer lo que se llama condición de normalización intermedia:

$$\int_{TE} \psi_n^{(0)*} \psi_n d\tau = 1 \quad (12)$$

y operar convenientemente se obtiene la expresión para la corrección de primer orden a la energía:

$$E_n^{(1)} = \int_{TE} \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (13)$$

La corrección de primer orden a la energía se obtiene promediando la perturbación $\hat{H}'$ sobre las correspondientes funciones de onda sin perturbar.

Para obtener la corrección de primer orden de la función de onda, $\psi_n^{(1)}$, hay que desarrollar ésta como una combinación lineal (Postulado 4) del conjunto completo de las funciones de onda propias sin perturbar, $\psi_n^{(0)}$, del operador $\hat{H}^0$:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_m \psi_m^{(0)} \quad (15)$$

Donde los coeficientes a_m se calculan:

$$a_m = \int_{TE} \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau \quad (16)$$

(expresión que obtuvimos en el apartado de medida y superposición de estados: cálculo de los coeficientes con los que se hace la combinación lineal).

Tras hacer las operaciones pertinentes se obtiene la expresión de estos coeficientes:

$$a_m = \frac{\int_{TE} \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad \text{con } m \neq n \quad (17)$$

Por lo que la corrección de primer orden de la función de onda es:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int_{T.E} \psi_m^{(0)*} \hat{H} \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (18)$$

(El sumatorio se extiende a todos los estados sin perturbar excepto el estado n)

La corrección de primer orden a la función de onda de un estado n dado, se obtiene como la combinación de infinitos estados sin perturbar. Los estados que más contribuyen son aquellos cuya energía está más próxima al estado en cuestión, (el menor valor de $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ en el denominador hace mayor el coeficiente a_m).

Haciendo $\lambda = 1$ y usando únicamente la corrección de primer orden de la función de onda, la aproximación a la función de onda perturbada es:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\int_{T.E} \psi_m^{(0)*} \hat{H} \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (19)$$

Al analizar este resultado se deduce que **el efecto que produce la perturbación en la función de onda sin perturbar, $\psi_n^{(0)}$, es mezclar contribuciones de otros estados sin perturbar, $\psi_m^{(0)}$ con $m \neq n$.** Es lo que se llama **una interacción de configuraciones**. La contribución más importante a la función de onda perturbada ψ_n es $\psi_n^{(0)}$ y después las funciones de los estados con energías más próximas a la del estado n .

Para calcular la corrección de primer orden a la energía, sólo hay que calcular una integral

$$\int_{T.E} \psi_n^{(0)*} \hat{H} \psi_n^{(0)} d\tau \quad (20)$$

mientras que para la de segundo orden y órdenes superiores hay que utilizar el cálculo matricial y hacer después la suma infinita de las correspondientes integrales. Las expresiones que se obtienen son cada vez más complicadas, y, en la mayoría de los casos muy costosas de resolver.

5.3. Aplicación de la teoría de perturbaciones al oscilador anarmónico

La idea básica de la teoría de perturbaciones: escribir el Hamiltoniano como suma de dos contribuciones, una que sabemos cómo resolver (el Hamiltoniano “sin perturbar”) y otra que no sabemos cómo resolver (la “perturbación”). Si la perturbación es pequeña comparada con el Hamiltoniano sin perturbar, la teoría de perturbaciones muestra cómo corregir las soluciones del sistema sin perturbar para tener en cuenta de forma aproximada la influencia de la perturbación.

Por ejemplo, un oscilador anarmónico en el que la energía potencial sea:

$$V = \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + qx^4 \quad (39)$$

El operador Hamiltoniano del sistema será:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + qx^4 \quad (40)$$

Puesto que sabemos que el problema del oscilador armónico monodimensional se puede resolver y conocemos las soluciones, hacemos que el Hamiltoniano del sistema sin perturbar ($\hat{H}^{(0)}$) sea el del oscilador armónico y los términos que resulten de hacer $\hat{H} - \hat{H}^{(0)}$ serán la perturbación ($\hat{H}'$)

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (41)$$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = cx^3 + qx^4 \quad (42)$$

Resolver entonces el problema con la teoría de perturbaciones implica dos pasos. El primero es obtener las funciones propias y los valores propios del Hamiltoniano de sistema sin perturbar $\hat{H}^{(0)}$:

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (43)$$

Segundo, corregir estos valores propios y las funciones propias para tener en cuenta la influencia de la perturbación. La teoría de perturbaciones da estas correcciones como una serie infinita de términos que se van haciendo cada vez más pequeños en los sistemas que se comportan bien:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (44)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots \quad (45)$$

La corrección de primer orden a la energía es:

$$E_n^{(1)} = \int_{TE} \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (46)$$

La corrección $\psi_n^{(1)}$ se puede escribir como combinación de las funciones de onda del sistema sin perturbar en otros estados electrónicos (estados excitados):

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} \left(\frac{\int_{TE} \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_i^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \right) \psi_i^{(0)} \quad (47)$$

En el oscilador anarmónico del ejemplo, para el estado fundamental ($v = 0$) la energía y la función de onda del sistema sin perturbar son:

$$E_0^{(0)} = \frac{1}{2} h\nu \quad (48)$$

$$\psi_0^{(0)}(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \quad (49)$$

La corrección de primer orden a la energía del estado fundamental sería:

$$\begin{aligned} E_0^{(I)} &= \int_{TE} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} (cx^3 + qx^4) \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} (cx^3 + qx^4) dx = \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} (cx^3) dx - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} (qx^4) dx \right] = \\ &= 0 + \frac{3q}{4\alpha^2} = \frac{3q}{4\alpha^2} \end{aligned} \quad (50)$$

Por tanto, la energía del oscilador anarmónico planteado calculada con corrección de primer orden será:

$$E_0 \sim E_0^{(0)} + E_0^{(I)} = \frac{1}{2} h\nu + \frac{3q}{4\alpha^2} \quad (51)$$

5.4. Método de perturbaciones aplicado al estado fundamental del átomo de He

Como hemos visto, el operador hamiltoniano de estos sistemas (colocando el núcleo en el origen) es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (21)$$

Debido al término $1/r_{12}$ la ecuación de Schrödinger no es separable en ningún sistema de coordenadas y hay que utilizar métodos aproximados.

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \quad \text{y} \quad \hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}};$$

$\hat{H}^{(0)}$ es la suma de dos hamiltonianos hidrogenoides, uno para cada electrón:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_2^{(0)} \quad (22)$$

$$\hat{H}_1^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (23)$$

$$\hat{H}_2^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (24)$$

El sistema sin perturbar es un átomo de helio en el que los dos electrones no interaccionan entre ellos. Por tanto, se pueden separación las variables:

$$\psi^{(0)}(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = F_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \cdot F_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \quad (25)$$

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 \quad (26)$$

$$\hat{H}_1^{(0)} F_1 = E_1 F_1 \quad (27)$$

$$\hat{H}_2^{(0)} F_2 = E_2 F_2 \quad (28)$$

Donde E_1 , E_2 , F_1 , y F_2 son las energías, los valores propios, y las funciones propias de dos sistemas hidrogenoides atómicos con $Z = 2$,

$$E_1 = \frac{-Z^2}{n_1^2} \cdot \frac{e^2}{2a} \quad (29)$$

$$E_2 = \frac{-Z^2}{n_2^2} \cdot \frac{e^2}{2a} \quad (30)$$

$$E^{(0)} = \frac{-Z^2 e^2}{2a} \left[\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right] \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; \quad n_2 = 1, 2, 3, \dots \quad (31)$$

$E^{(0)}$ será la energía de orden cero de los estados en los que los dos electrones están ligados al núcleo y no interaccionan entre ellos.

Para el estado fundamental: $n_1 = 1, n_2 = 1$

La función de onda de orden cero, no perturbada, para el estado fundamental, será:

$$\psi_{1s^2}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr_1/a} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr_2/a} = 1s(1)1s(2) \quad (32)$$

$1s(1)1s(2)$: es el producto de la función hidrogenoide $1s$ para los dos electrones 1 y 2.

La energía de este estado fundamental sin perturbar será:

$$E_{1s^2}^{(0)} = -Z^2 \frac{e^2}{2a} (2) = -4 \frac{e^2}{2a} (2) = 8 \cdot E(H) = 8 \cdot (-13.6 \text{ eV}) = -108,8 \text{ eV} \quad (33)$$

Siendo $Z = 2$ y usando que $E(H)$ es la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno:

$$E(H) = -\frac{e^2}{2a} = -13,6 \text{ eV} \quad (34)$$

La corrección de primer orden a la energía $E_{1s^2}^{(0)}$:

$$\begin{aligned} E_{1s^2}^{(1)} &= \int_{TE} \psi_{1s^2}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{1s^2}^{(0)} d\tau = \int_{TE1} \int_{TE2} \psi_{1s^2}^{(0)*} \hat{H}' \psi_{1s^2}^{(0)} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1s^2}^{(0)*} \frac{1}{r_{12}} \psi_{1s^2}^{(0)} r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 \sin\theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2 = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1s}^*(1) \psi_{1s}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 \sin\theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2 \\ &= \left[\frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a} \right)^3 \right]^2 (4\pi)^2 e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r_{12}} e^{-2Zr_1/a} r_1^2 dr_1 e^{-2Zr_2/a} r_2^2 dr_2 \\ &= \dots = \frac{5}{8} Z \frac{e^2}{a} = 34 \text{ eV} \end{aligned} \quad (35)$$

La energía del estado fundamental incluyendo la corrección de primer orden:

$$\begin{aligned} E_0 = E_{1s^2} &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -8 \frac{e^2}{2a} + \frac{5}{8} Z \frac{e^2}{a} = -8 \frac{e^2}{2a} + \frac{10}{4} \frac{e^2}{2a} \\ &= -108,8 \text{ eV} + 34 \text{ eV} = -74,8 \text{ eV} \end{aligned} \quad (36)$$

La función corregida hasta primer orden:

$$\begin{aligned} \psi_{1s^2} &= \psi_{1s^2}^{(0)} + \sum_{m \neq 1s^2} a_m \psi_m^{(0)} = \psi_{1s^2}^{(0)} + \sum_{m \neq 1s^2} \frac{\int_{TE} \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_{1s^2}^{(0)} d\tau}{E_{1s^2}^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} = \\ &= \psi_{1s^2}^{(0)} + \sum_{m \neq 1s^2} \left(\frac{\int_{TE} \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_{1s^2}^{(0)} d\tau}{-108,8 \text{ eV} - E_m^{(0)}} \right) \psi_m^{(0)} \end{aligned} \quad (37)$$

siendo $\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}}$ y

$$\psi_{1s^2}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr_1/a} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr_2/a} \quad (38)$$

5.5. Método de variaciones

Este método permite obtener una aproximación a la energía del estado fundamental del sistema sin resolver la ecuación de Schrödinger. Esta aproximación está basada en el Teorema de Variaciones:

Dado un sistema cuyo operador hamiltoniano es independiente del tiempo, y cuyo valor propio en el estado fundamental (de más baja energía) es E_1 , si ϕ es cualquier función normalizada, dependiente de las coordenadas del sistema, que se comporta bien y satisface las condiciones límites del problema, se cumple:

$$\int_{TE} \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (52)$$

La demostración de este teorema es relativamente sencilla (ver Levine, Química Cuántica), desarrollando la función ϕ en términos del conjunto completo de las funciones propias de $\hat{H}$, es decir, de las funciones de sus estados estacionarios ψ_k (no las conocemos).

Si la función no está normalizada,

$$\frac{\int_{TE} \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int_{TE} \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (53)$$

La función ϕ se llama Función Variacional (FV) (es una función de prueba), y la integral anterior es la Integral Variacional, (IV o E_ϕ o W), (es un valor de energía).

Para obtener una buena aproximación al verdadero valor de la energía en el estado fundamental, E_1 , se utilizan distintas funciones variacionales de prueba, hasta encontrar el valor más pequeño de la integral variacional: cuanto menor sea éste mejor será el valor de energía calculado.

Sea ψ_1 la función estacionaria del estado fundamental:

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1 \quad (54)$$

(No conocemos ni E_1 ni ψ_1). En el caso de que la mejor función de prueba encontrada fuera precisamente igual a ψ_1 , la IV (E_ϕ) sería igual a E_1 , el valor exacto de la energía. Cuanto más pequeño sea el valor de la IV, más se aproximará la función variacional de prueba a la función de onda exacta del estado fundamental del sistema. El problema es que la IV se aproxima mucho más rápidamente al valor exacto de la energía, E_1 que ϕ a la función de onda exacta ψ_1 . Se puede obtener una buena aproximación a E_1 , con una función ϕ , relativamente mala.

Tiene mucha dificultad extender el método de variaciones, tal y como lo hemos visto, al cálculo de las energías y las funciones de onda aproximadas de los estados excitados, por lo que, trabajando así, el método de variaciones nos permite obtener valores aproximados de la energía y de la función de onda del estado fundamental del sistema.

5.6. Método de variaciones para el estado fundamental del átomo de He

Si tomamos como función variacional del He en el estado fundamental:

$$\phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a} \right)^3 e^{-Zr_1/a} e^{-Zr_2/a} = 1s(1)1s(2) \quad (55)$$

y teniendo en cuenta que el Hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = (\hat{H}_{He^+})_1 + (\hat{H}_{He^+})_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} E = W &= \int_{TE} \phi^* \hat{H} \phi d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \int_{TE1} \int_{TE2} (1s(1)1s(2)) \left[(\hat{H}_{He^+})_1 + (\hat{H}_{He^+})_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \right] (1s(1)1s(2)) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int_{TE1} \int_{TE2} (1s(1)1s(2)) (\hat{H}_{He^+})_1 (1s(1)1s(2)) d\tau_1 d\tau_2 \\ &+ \int_{TE1} \int_{TE2} (1s(1)1s(2)) (\hat{H}_{He^+})_2 (1s(1)1s(2)) d\tau_1 d\tau_2 \\ &+ \int_{TE1} \int_{TE2} (1s(1)1s(2)) \left[\frac{e^2}{r_{12}} \right] (1s(1)1s(2)) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int_{TE1} \int_{TE2} 1s(1)1s(2) 1s(2) (\hat{H}_{He^+})_1 1s(1) d\tau_1 d\tau_2 \\ &+ \int_{TE1} \int_{TE2} 1s(1)1s(1) 1s(2) (\hat{H}_{He^+})_2 1s(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &+ \int_{TE1} \int_{TE2} (1s(1)1s(2)) \left[\frac{e^2}{r_{12}} \right] (1s(1)1s(2)) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int_{TE2} 1s(2)1s(2) d\tau_2 \int_{TE1} 1s(1) (\hat{H}_{He^+})_1 (1s(1)) d\tau_1 \\ &+ \int_{TE1} 1s(1)1s(1) d\tau_1 \int_{TE2} 1s(2) (\hat{H}_{He^+})_2 (1s(2)) d\tau_2 \\ &+ \int_{TE1} \int_{TE2} (1s(1)1s(2)) \frac{e^2}{r_{12}} (1s(1)1s(2)) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int_{TE1} 1s(1) (\hat{H}_{He^+})_1 (1s(1)) d\tau_1 + \int_{TE2} 1s(2) (\hat{H}_{He^+})_2 (1s(2)) d\tau_2 \\ &+ \int_{TE1} \int_{TE2} 1s(1)1s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= (E_{He^+})_1 + (E_{He^+})_2 + \int_{TE1} \int_{TE2} 1s(1)1s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= -Z^2 \frac{e^2}{2a} - Z^2 \frac{e^2}{2a} + \int_{TE1} \int_{TE2} 1s(1)1s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= -4 \cdot 13,60 - 4 \cdot 13,60 + 34,01 = -74,82 \text{ eV} \end{aligned} \quad (57)$$

Este es el mismo resultado que hemos obtenido con el método de perturbaciones con la corrección de primer orden. Para mejorarlo, vamos a cambiar la función de prueba, y vamos a introducir un parámetro variacional en la función ϕ ,

$$\phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^3 e^{-\zeta r_1/a} \cdot e^{-\zeta r_2/a} \quad (58)$$

hemos reemplazado el valor de $Z = 2$ por ζ un parámetro variacional (varía) con una interpretación física sencilla: puesto que un electrón tiende a apantallar al otro frente al núcleo, cada electrón está sometido a una carga nuclear efectiva, menor que la carga nuclear total, Z , (igual a 2 en el caso del He). Si un electrón estuviese totalmente

apantallado por el otro, la carga nuclear efectiva que recibiría sería $Z-1$, y como ambos electrones están en el mismo orbital, cada uno de ellos apantalla parcialmente al otro, por lo que es de esperar que el valor de ζ , esté comprendido entre $Z-1$ y Z .

Para evaluar la integral variacional:

$$E_\phi = W = \int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* \hat{H} \phi d\tau_1 d\tau_2 \quad (59)$$

reescribimos el hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{r_2} \right] + (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_1} + (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (60)$$

Hemos sumado y restado $\frac{\zeta e^2}{r_1}$ y $\frac{\zeta e^2}{r_2}$. La expresión de la IV, E_ϕ , será:

$$\begin{aligned} E_\phi = \int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* \hat{H} \phi d\tau_1 d\tau_2 = \int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{r_2} \right] \phi d\tau_1 d\tau_2 \\ + \int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_1} \phi d\tau_1 d\tau_2 + \int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_2} \phi d\tau_1 d\tau_2 + \\ + \int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* \frac{e^2}{r_{12}} \phi d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (61)$$

En el primer sumando (la primera integral), el corchete

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{r_2} \right] \quad (62)$$

representa el hamiltoniano de dos sistemas atómicos hidrogenoides (cada uno con un solo electrón, y carga nuclear ζ) que no interaccionan, (electrones independientes). La función variacional de prueba con la que estamos trabajando,

$$\phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^3 e^{-\zeta r_1/a} \cdot e^{-\zeta r_2/a} \quad (63)$$

es el producto de dos funciones hidrogenoides $1s$, con carga nuclear ζ , y es función propia del operador del corchete. Por tanto, al aplicar el corchete sobre la función de prueba resulta el valor propio por la función multiplicado por la función, y se llega a que el resultado de la primera integral es el valor propio de la energía del estado fundamental de dos sistemas hidrogenoides atómicos que tuvieran una carga nuclear ζ :

$$\begin{aligned} \int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{r_2} \right] \phi d\tau_1 d\tau_2 = \\ = -2 \frac{\zeta^2 e^2}{2a} \int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* \phi d\tau_1 d\tau_2 = -2 \left(\frac{\zeta^2 e^2}{2a} \right) \end{aligned} \quad (64)$$

- Quedan por calcular los otros términos de la integral variacional. Para ello vamos a expresar ϕ , como el producto de dos funciones, f_1 y f_2 , que dependen de r_1 y r_2 , respectivamente:

$$\phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^3 e^{-\zeta r_1/a} e^{-\zeta r_2/a} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^{3/2} e^{-\zeta r_1/a} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^{3/2} e^{-\zeta r_2/a} = f_1(r_1) \cdot f_2(r_2) \quad (65)$$

La segunda integral:

$$\begin{aligned}
\int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_1} \phi d\tau_1 d\tau_2 &= \int_{TE1} \int_{TE2} f_1 f_2 (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_1} f_1 f_2 d\tau_1 d\tau_2 = \\
&= \int_{TE1} f_1 (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_1} f_1 d\tau_1 \int_{TE2} f_2 f_2 d\tau_2 = \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^3 (\zeta - Z) e^2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^\infty e^{-2\zeta r_1/a} r_1 dr_1 = \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^3 (\zeta - Z) e^2 4\pi \frac{1}{(2\zeta/a)^2} = (\zeta - Z) e^2 \left(\frac{\zeta}{a} \right) \quad (66)
\end{aligned}$$

La tercera integral:

$$\begin{aligned}
\int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_2} \phi d\tau_1 d\tau_2 &= \int_{TE1} \int_{TE2} f_1 f_2 (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_2} f_1 f_2 d\tau_1 d\tau_2 = \\
&= \int_{TE2} f_2 (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_2} f_2 d\tau_2 \int_{TE1} f_1 f_1 d\tau_1 = \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^3 (\zeta - Z) e^2 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_0^\pi \sin\theta_2 d\theta_2 \int_0^\infty e^{-2\zeta r_2/a} r_2 dr_2 = \\
&= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a} \right)^3 (\zeta - Z) e^2 4\pi \frac{1}{(2\zeta/a)^2} = (\zeta - Z) e^2 \left(\frac{\zeta}{a} \right) \quad (67)
\end{aligned}$$

La cuarta integral:

$$\int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* \frac{e^2}{r_{12}} \phi d\tau_1 d\tau_2 \quad (68)$$

está calculada en el tratamiento de perturbaciones, para la corrección de primer orden a la energía, aunque donde allí aparece Z y aquí aparece la carga nuclear efectiva (ζ).

$$\int_{TE1} \int_{TE2} \phi^* \frac{e^2}{r_{12}} \phi d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5\zeta e^2}{8a} \quad (69)$$

Por lo tanto, la integral variacional será:

$$E_\phi = W = -\frac{\zeta^2 e^2}{a} + 2(\zeta - Z) e^2 \left(\frac{\zeta}{a} \right) + \frac{5\zeta e^2}{8a} = \frac{e^2}{a} \left(\zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta \right) \quad (70)$$

¿Qué valor se obtendría para la integral anterior si $\zeta = 2$? (Ejercicio: Calcularlo)

Tenemos que encontrar el valor de ζ que haga mínima la integral variacional

$$\frac{d}{d\zeta} \{ \int_{TE} \phi^* \hat{H} \phi d\tau_1 d\tau_2 \} = \frac{d}{d\zeta} E_\phi = 0 \quad (71)$$

$$\frac{e^2}{a} \left(2\zeta - 2Z + \frac{5}{8} \right) = 0 \quad \zeta = Z - \frac{5}{16} \quad (72)$$

Como ya se había indicado, la carga nuclear efectiva está comprendida entre $Z - 1$ y Z . Sustituyendo ζ , el valor de la integral variacional E_ϕ es:

$$E_\phi = W = \frac{e^2}{a} \left(\zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta \right) = \frac{e^2}{a} \left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \right) = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a} \quad (73)$$

Tomando $Z = 2$, obtenemos un valor para la energía del estado fundamental del He

$$E_\phi = W = - \left(\frac{27}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a} = -77,48 \text{ eV}$$

Que, frente a $-79,01$ eV (valor experimental), representa un 1,9% de error. Este error que ha disminuido considerablemente respecto al obtenido con la función de prueba anterior para $Z = 2$: energía $-74,82$ eV, error del 5,3%.

Si se intenta rebajar el error, pero siguiendo trabajando con una función variacional de prueba producto de dos orbitales atómicos, el error más pequeño que se logra es del 1,4%. Es decir, con esta aproximación en la que la función de onda tiene las variables de los electrones 1 y 2 separadas, y no consideramos la distancia interelectrónica r_{12} , no se puede mejorar más.

- El trabajo pionero para mejorar la función de onda utilizando funciones variacionales que tienen en cuenta la distancia interelectrónica r_{12} , lo abordó Hylleraas en 1930. Una de las funciones utilizadas fue:

$$\phi = N[e^{-\zeta r_1/a} e^{-\zeta r_2/a} (1+b \cdot r_{12})] \quad (74)$$

Con los parámetros variacionales $\zeta = 1,849$ y $b = 0,364a$ se obtiene una energía del estado fundamental de $-78,7$ eV (error de 0,3 eV). Hylleraas, utilizando una función variacional más compleja (con seis términos que contienen r_{12}), llegó a obtener un valor de energía 0,01 eV mayor que el valor exacto de la energía del estado fundamental.

- Posteriormente otros autores han utilizados funciones variacionales lineales (se estudiará más adelante) obteniendo un valor de la energía con una precisión de una parte en 10^{14} .

Los cálculos con funciones variacionales que incluyen r_{ij} para átomos polielectrónicos con más electrones, tienen gran complejidad debido al gran número de términos y a la dificultad de integrales a resolver.

5.7. Función de prueba, determinantes y ecuaciones lineales simultáneas

Forma de trabajo en el marco de la Teoría de Variaciones:

- Proponemos una función de prueba, ϕ , que dependa de varios parámetros variacionales ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$).
- Calculamos la correspondiente energía, que dependerá de los parámetros usados:

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (75)$$

- Hallamos el valor de los parámetros que hacen mínima la energía (esto es, minimizamos E_ϕ respecto de los parámetros para hallarlos).
- Con los parámetros que hacen E_ϕ mínima, volvemos a la expresión de E_ϕ y sustituimos. El resultado será la aproximación a la energía del estado fundamental.

Determinantes

Un determinante es una ordenación cuadrada de n^2 elementos (cantidades), el número n es el orden del determinante:

$$\det(a_{ij}) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & & & a_{2n} \\ & & & & \\ & & & & \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (76)$$

Un determinante de primer orden tiene un solo elemento a_{11} ;

Un determinante de segundo orden tiene 4 elementos:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \quad (77)$$

Un determinante de tercer orden, tiene 9 elementos:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} = \quad (78)$$

$$= a_{11}a_{22}a_{33} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31}$$

Cada elemento de la primera fila con signos + y – alternados, se multiplican por un determinante de segundo orden que se obtiene suprimiendo la fila y la columna del determinante de tercer orden en las que se encuentra el elemento.

El determinante de orden $n-1$ que se obtiene suprimiendo la fila i y la columna j del determinante de orden n donde se encontraba el elemento a_{ij} , se denomina **Menor Complementario**, M_{ij} , del elemento a_{ij} . Se define C_{ij} , Adjunto de a_{ij} , como el **Menor Complementario de a_{ij} multiplicado por $(-1)^{i+j}$** :

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij} \quad (79)$$

Los determinantes se pueden desarrollar utilizando los elementos de cualquier fila o columna y sus correspondientes adjuntos.

Algunos teoremas sobre determinantes:

Si todos los elementos de una fila o columna son cero, el determinante es nulo.

Si dos filas o columnas cualesquiera son idénticas, el determinante es nulo.

El sumar a cada uno de los elementos de una fila el correspondiente elemento de otra fila multiplicado por una constante (la misma para todos los elementos), deja inalterado el valor del determinante.

El intercambio de todas las filas por todas las columnas no altera el valor del determinante.

Al intercambiar dos filas o columnas cualesquiera, el valor del determinante se multiplica por (-1) .

Si se multiplican todos los elementos de una fila o de una columna por una constante, el valor del determinante queda multiplicado por la constante.

Ecuaciones lineales simultáneas

Tenemos n ecuaciones lineales con n incógnitas,

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + a_{n3}x_3 + \dots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \quad (80)$$

donde los coeficientes $a_{11} \dots a_{nn} \dots b_n$, son coeficientes constantes y las variables $x_1 \dots x_n$, son las incógnitas.

Si **al menos uno de los coeficientes b , es distinto de cero** el sistema de ecuaciones anteriores es un **sistema no homogéneo de ecuaciones lineales**.

Estos sistemas se pueden resolver mediante la regla de Cramer, que establece que las incógnitas x_k ($k=1,2,3 \dots n$) vienen dadas por el cociente de determinantes:

$$x_k = \frac{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & b_1 & \dots & a_{1,k+1} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & b_2 & \dots & a_{2,k+1} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & b_n & \dots & a_{n,k+1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}}{\det(a_{ij})} \quad (81)$$

En el determinante del numerador, se han sustituido los coeficientes $a_{1,k}, a_{2,k}, \dots, a_{n,k}$ por los coeficientes $b_1, b_2, \dots, b_n$, y el determinante del denominador es el definido anteriormente.

Si todos los elementos $b_1, b_2, \dots, b_n$, son nulos, el sistema de ecuaciones lineales del que hemos partido, es un sistema de ecuaciones lineales homogéneas y el determinante del

numerador tiene una columna en la que todos los elementos son cero, por lo que el determinante es nulo. Esto lleva a la llamada solución trivial en la que todas las incógnitas, $x_1 \dots x_n$, son cero.

Otra solución, la que tiene interés, es que el determinante del denominador valga también cero. Es decir, en un sistema de ecuaciones lineales homogéneas, si el determinante del denominador, $\det(a_{ij}) \neq 0$ la única solución es la trivial, en la que todas las incógnitas valen cero, solución que no tiene interés. **Para que un sistema de ecuaciones lineales homogéneas con n incógnitas tenga solución diferente de la trivial, el determinante de los coeficientes debe de ser cero.**

Una función de prueba que depende linealmente de los parámetros variacionales conduce a un determinante secular.

Sea la función variacional ϕ combinación lineal de N funciones independientes

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_N f_N = \sum_1^N c_i f_i \quad (82)$$

donde f_i son funciones arbitrarias conocidas que deben satisfacer las condiciones límite de problema y c_i son los parámetros variacionales que hay que determinar minimizando la energía variacional. Por simplicidad elegiremos $N = 2$ y c_i y f_i reales.

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 \quad (83)$$

para calcular la energía variacional (E_{var} o E_ϕ o W)

$$E_\phi = W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (84)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau &= \int (c_1 f_1 + c_2 f_2)^* \hat{H} (c_1 f_1 + c_2 f_2) d\tau = \\ &= c_1^* c_1 \int f_1^* \hat{H} f_1 d\tau + c_1^* c_2 \int f_1^* \hat{H} f_2 d\tau + c_2^* c_1 \int f_2^* \hat{H} f_1 d\tau + c_2^* c_2 \int f_2^* \hat{H} f_2 d\tau \end{aligned} \quad (85)$$

Se llama $H_{ij} = \int f_i^* \hat{H} f_j d\tau$, con lo que la expresión de la ecuación (85) se escribe como:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + c_2^* c_2 H_{22} \quad (86)$$

Como $\hat{H}$ es un operador Hermítico y f_i y f_j son reales, $H_{ij} = H_{ji}$. Como además c_1 y c_2 también son reales:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \quad (87)$$

De forma similar:

$$\int \phi^* \phi d\tau = c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} \quad (88)$$

Donde:

$$S_{ij} = \int f_i^* f_j d\tau \quad (89)$$

(f_i y f_j no tienen por qué ser mutuamente ortogonales); como f_i y f_j son reales, entonces $S_{ij} = S_{ji}$, quedando la expresión:

$$\int \phi^* \phi d\tau = c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} \quad (90)$$

La energía variacional queda en función de los parámetros variacionales c_1 y c_2 queda:

$$E_{var}(c_1, c_2) = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \quad (91)$$

Como se desea obtener el valor más pequeño posible de la energía, hay que minimizar E_{var} respecto a c_1 y c_2 . Esto es, derivar $E_{var}(c_1, c_2)$ respecto de c_1 y c_2 e igualar a cero. Antes de ello conviene describir la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$E_{var}(c_1, c_2) \cdot (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \quad (92)$$

Al derivar respecto de c_1 se tiene:

$$(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})E + \frac{\partial E}{\partial c_1} (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \quad (93)$$

Puesto que estamos minimizando E respecto a c_1 , $\partial E / \partial c_1$ debe ser cero:

$$(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})E = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \quad (94)$$

que se puede reorganizar como

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (95)$$

De igual forma derivando $E_{var}(c_1, c_2)$ respecto de c_2 queda:

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (96)$$

Las ecuaciones:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned} \quad (97)$$

constituyen un sistema de ecuaciones lineal homogéneo en c_1 y c_2 . Existe solución distinta de la trivial (la trivial sería $c_1 = c_2 = 0$) si y solo si el determinante de los coeficientes es nulo

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (98)$$

Este determinante se llama *determinante secular*.

Cuando se desarrolla este determinante se obtiene una ecuación de segundo orden en E cuya resolución conduce a dos valores para E , el menor de los dos será nuestra aproximación variacional a la energía del estado fundamental. El segundo de ellos será nuestra aproximación a la energía del primer estado excitado.

Una vez obtenidos los valores de E , sustituyendo en las ecuaciones del sistema de ecuaciones (97) se puede obtener la relación entre c_1 y c_2 (por ejemplo, se obtiene $c_1 = c_2$ para la solución de menor energía, y $c_1 = -c_2$ para la de mayor energía). Aplicando que la función de prueba ϕ debe estar normalizada se obtiene el valor de c_1 . Con ello ya se tendrá la función de onda aproximada para el estado fundamental o para el primer estado excitado.

Si para la función de prueba ϕ usamos una combinación lineal de N funciones obtendremos un sistema lineal homogéneo de N ecuaciones

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + \dots + c_N(H_{1N} - ES_{1N}) = 0$$

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + \dots + c_N(H_{2N} - ES_{2N}) = 0$$

$$\begin{array}{ccc} \bullet & & \bullet \\ \vdots & & \vdots \\ \bullet & & \bullet \end{array}$$

$$c_1(H_{N1} - ES_{N1}) + c_2(H_{N2} - ES_{N2}) + \dots + c_N(H_{NN} - ES_{NN}) = 0 \quad (99)$$

Donde se ha tenido en cuenta que $H_{ij} = H_{ji}^*$ y $S_{ij} = S_{ji}^*$. Si además las funciones usadas en la combinación lineal son reales se cumple que $H_{ij} = H_{ji}$ y $S_{ij} = S_{ji}$.

Para que el sistema de ecuaciones tenga solución distinta de la trivial debe cumplirse

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - ES_{11}) & (H_{12} - ES_{12}) & \dots & (H_{1N} - ES_{1N}) \\ (H_{21} - ES_{21}) & (H_{22} - ES_{22}) & \dots & (H_{2N} - ES_{2N}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (H_{N1} - ES_{N1}) & (H_{N2} - ES_{N2}) & \dots & (H_{NN} - ES_{NN}) \end{vmatrix} = 0 \quad (100)$$

El determinante secular es de orden N . La ecuación a la que conduce este determinante secular es una ecuación polinómica en E de grado N . Tras ordenar las raíces $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots \leq E_N$, la menor de las raíces será la aproximación a la energía del estado fundamental, la siguiente será la aproximación a la energía del primer estado excitado y así sucesivamente. El método de variaciones proporciona límites superiores a las energías de los N estados más bajos del sistema.

Una vez obtenidos los valores de la energía E , sustituyendo en las ecuaciones del sistema de ecuaciones (99) se puede obtener la relación entre los coeficientes (por ejemplo c_2/c_1 , c_3/c_1 , ... c_N/c_1). Aplicando que la función de prueba ϕ debe estar normalizada se obtiene el valor de c_1 . Con ello ya se tendrá la función de onda aproximada para el estado fundamental, luego para el primer estado excitado, etcétera.

5.8. Comparación de los métodos de perturbaciones y variaciones

Perturbaciones: El método de perturbaciones es aplicable a todos los estados enlazantes de un sistema.

Los cálculos perturbativos son con frecuencia difíciles de hacer, porque hay que evaluar las infinitas sumas sobre estados discretos y las integrales sobre estados del continuo que aparecen en las correcciones de la energía de segundo orden y superiores.

En este método se puede calcular la energía mucho más precisamente que la función de onda.

Variaciones: El teorema variacional se limita al cálculo aproximado de la energía sólo para el estado de más baja energía. Sin embargo, se puede utilizar el método de variaciones lineal para tratar estados excitados enlazantes.

En este método también se puede calcular la energía mucho más precisamente que la función de onda.

5.9. Introducción al método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock (HF), también llamado de campo auto-consistente (en inglés, self-consistent field, SCF), se utiliza tanto para el tratamiento de átomos polielectrónicos como de moléculas.

El método se basa en que el movimiento de cada electrón puede describirse mediante una función de una sola partícula (esto es, una función de un solo electrón; esto es, mediante un orbital). Hay que recordar que estos orbitales son unas construcciones matemáticas que representan una aproximación a la realidad. Únicamente en el caso de los átomos hidrogenoides (sistemas de un solo núcleo y un solo electrón) los orbitales son funciones propias exactas del Hamiltoniano electrónico.

Siempre que nos conformemos con considerar moléculas cerca de la geometría del equilibrio la teoría de Hartree-Fock suele proporcionar un buen punto de partida para luego aplicar otras teorías más elaboradas y que conducen a mejores aproximaciones para la resolución ecuación de Schrödinger electrónica, que quedan fuera de esta asignatura por su mayor complejidad.

El Hamiltoniano del movimiento relativo interno de los átomos (suponiendo la masa del núcleo infinita y con el origen de coordenadas en el núcleo) en el sistema CGS es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (101)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right)$ es el operador correspondiente a la energía cinética de los electrones.

$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i}$ es el operador correspondiente a la energía potencial (electrostática) de interacción (atracción) entre el núcleo y los electrones

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$ es el operador correspondiente a la energía potencial de interacción (repulsión) entre los electrones.

Dado que sabemos resolver el problema electrónico del átomo más simple (un sistema hidrogenoide), podemos considerar que, al añadir un segundo electrón, un punto de partida razonable sería suponer que ambos electrones no interaccionan entre sí, es decir, que $\hat{V}_{ee} = 0$. Si fuera cierto, la función de onda $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sería separable en un producto de dos funciones, cada una de un solo electrón (con $\vec{r}_i$ estamos designando las variables de posición del electrón i , (r, θ, ϕ)).

Despreciar totalmente la interacción es una aproximación sumamente grosera. Pero comenzar con una función que sea producto de funciones, una para cada electrón, parece que puede ser un buen punto de partida. De modo que:

$$\psi_{PH} = \psi_{PH}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \dots \phi(\vec{r}_n) \quad (102)$$

PH = producto de Hartree.

$\phi_i(\vec{r}_i)$ es una función de las coordenadas de posición del electrón i . En el caso de átomos, es un orbital atómico, y en el caso de moléculas, un orbital molecular.

El primer inconveniente de ψ_{PH} es que no cumple el principio de antisimetría de Pauli: la función de onda debe incluir la variable de spin y, en un sistema formado por electrones (fermiones), debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos partículas cualesquiera. Ello nos lleva a recordar que para describir el estado de un electrón hacen falta tres coordenadas espaciales y la coordenada de spin (puede estar en la función de spin α o en la β). Así, la función debe depender de $\vec{x}\{r, \theta, \phi, m_s\}$.

Así, no debemos usar para cada electrón la función orbital $\phi(\vec{r})$, sino usar una función orbital-spin $\chi(\vec{x})$. En general, el orbital-spin es el producto del orbital espacial por la función de spin: $\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\alpha$ ó $\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\beta$. El producto de Hartree-Fock se convierte en:

$$\psi_{PH} = \psi_{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) = \chi(\vec{x}_1)\chi(\vec{x}_2) \dots \chi(\vec{x}_n) \quad (103)$$

Así expresado no cumple el principio de antisimetría de Pauli. Para un sistema de dos electrones la función de onda total debe cumplir:

$$|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2 \quad (104)$$

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = -\psi(2,1) \quad (105)$$

Vemos que ψ_{PH} no cumple ni la condición (104) ni la (105):

$$\hat{P}_{12}\psi_{PH}(1,2) = \hat{P}_{12}[\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)] = \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1) \neq -[\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)] \quad (106)$$

$$|\psi_{PH}(1,2)|^2 \neq |\psi_{PH}(2,1)|^2 \quad (107)$$

ya que:

$$|\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)|^2 \neq |\chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1)|^2 \quad (108)$$

Para que cumpla la condición de la ecuación (107) debería ser de la forma:

$$\psi = [\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)] \quad (109)$$

o bien:

$$\psi = [\chi_1(1)\chi_2(2) + \chi_1(2)\chi_2(1)] \quad (110)$$

Con un ejemplo concreto:

$$f_1 = 1s(1)\alpha(1) \cdot 1s(2)\beta(2) \text{ no cumple (104), ni cumple (105)}$$

Sí lo cumplen f_2 y f_3 (comprobarlo):

$$f_2 = 1s(1)\alpha(1) 1s(2)\beta(2) + 1s(2)\alpha(2) 1s(1)\beta(1) \quad (111)$$

$$f_3 = 1s(1)\alpha(1) 1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2) 1s(1)\beta(1) \quad (112)$$

Pero sólo f_3 es antisimétrica respecto de $\hat{P}_{12}$, esto es, cumple la ec. (105). Por ello sólo f_3 sería una función de onda aceptable.

$$\begin{aligned} f_3 \text{ normalizada} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)\alpha(1) 1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2) 1s(1)\beta(1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (113)$$

Para n electrones, tenemos el llamado **Determinante de Slater**:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (114)$$

χ_i es el orbital-spin del electrón i , en el caso de átomos lo llamaremos orbital atómico-spin, y en el caso de moléculas orbital molecular-spin.

• Así, expresando **la función de Hartree-Fock como determinante de Slater, la función no solo es antisimétrica, sino que además los electrones son indistinguibles.**

• Recordemos que en el método de Hartree-Fock cada electrón está asignado a una función orbital-spin. Si conocemos los orbitales ocupados:

$$\{\chi_i(\vec{x}), \chi_j(\vec{x}), \dots, \chi_j(\vec{x})\} \quad (115)$$

podemos construir el determinante. Por eso, a menudo se escribe como abreviatura la lista de los orbitales ocupados, pero no debe olvidarse qué es lo que hay detrás y lo que significa.

Aunque no resulte obvio, **al describir el sistema electrónico como un determinante de Slater está implícito que se está suponiendo que cada electrón se mueve independientemente de todos los demás salvo en que nota la repulsión culombiana debida a la posición promedio de todos los demás electrones** (también nota la llamada interacción de “intercambio” debida a la antisimetrización de Pauli y la interacción electrostática con el núcleo). De ahí que la Teoría de Hartree-Fock se denomine también teoría de campo medio.

El “procedimiento” del método del campo autoconsistente de Hartree -Fock

El procedimiento para encontrar las funciones $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_h$ lo introdujo Hartree en 1928, se denomina método del campo autoconsistente de Hartree (SCF) y llegó a él por métodos físicos intuitivos. Fock y Slater en 1930 demostraron que tal procedimiento proporciona la mejor función variacional posible en la que se separen las variables de los electrones (producto de funciones monoelectrónicas). Fock y Slater indicaron la necesidad de utilizar orbitales-spin ($\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$) y el cálculo SCF que utiliza orbitales-spin y lleva a la función de onda total antisimétrica se denomina cálculo de Hartree-Fock. El procedimiento en pocas palabras sería:

- Se parte de una función de prueba ψ_{prueba} , que en el caso del procedimiento de Hartree sería del tipo:

$$\psi_{\text{prueba}} = \phi_1(\vec{r}_1), \phi_2(\vec{r}_2), \dots, \phi_n(\vec{r}_n) \quad (116)$$

En la forma completa, en ψ_{prueba} se incluye la variable de spin y la antisimetría, por tanto, tendrá la forma de un determinante de Slater.

- Se calcula la energía variacional para la función de onda de prueba:

$$E_{var} = E_{\phi} = \frac{\int_{TE} \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int_{TE} \psi^* \psi d\tau} \quad (117)$$

variando los parámetros incluidos en la función de onda de prueba hasta hallar los que la hagan mínima.

Así el método de Hartree-Fock determinaría el conjunto de funciones orbital-spin que minimiza la energía y nos daría el mejor determinante de Slater. Pero para hacer el trabajo es necesario conocer previamente los orbitales. De modo que hay que empezar por suponer unos orbitales y luego refinarlos de forma iterativa. De ahí que el procedimiento se denomine del campo autoconsistente.

Vamos a explicar el procedimiento de Hartree, en el caso de átomos, y con un ejemplo simplificado con solo cuatro electrones. Cuando se trabaja con átomos, se suele usar la aproximación de que los orbitales (atómicos) que ocupan los electrones sean de la forma:

$$\phi_i = f_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \varphi_i) \quad (118)$$

Se toma una función de prueba para 4 electrones:

$$\psi_{prueba,0} = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) s_3(r_3, \theta_3, \varphi_3) s_4(r_4, \theta_4, \varphi_4) \quad (119)$$

Donde cada función s es de la forma de la ecuación (118), esto es, una función normalizada de la variable r multiplicada por un armónico esférico). Por ejemplo $\psi_{prueba,0}$ podría ser el producto de orbitales hidrogenoides con cargas nucleares efectivas.

Para la función $\psi_{prueba,0}$ la densidad de probabilidad del electrón i es $|s_i|^2$.

Nos fijamos en el electrón 1 y consideramos los electrones 2, 3 y 4 como si formaran una distribución estática de carga eléctrica a través de la cual se mueve el electrón 1. Lo que estamos haciendo es promediar las interacciones instantáneas entre el electrón 1 y los demás electrones, porque no vamos a considerar la energía potencial entre las cargas puntuales (la 1 y la 2, o la 1 y la 3, ...) sino entre la carga puntual del electrón 1 (e^-) y la distribución continua de carga creada por el electrón 2, y la creada por el electrón 3, y la creada por el electrón 4.

$|s_2|^2 d\tau_2$ es la probabilidad de encontrar el electrón 2 en la zona infinitesimal de volumen $d\tau_2$

$-e|s_2|^2 d\tau_2$ es la carga asociada a esa zona del espacio $d\tau_2$

Por tanto, la energía potencial V_{12} entre el electrón 1 (carga e^-) y la densidad de carga de la hipotética nube de carga del electrón 2 será (en el CGS):

$$V_{12} = e^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (120)$$

y de forma equivalente:

$$V_{13} = e^2 \int \frac{|s_3|^2}{r_{13}} d\tau_3 \quad V_{14} = e^2 \int \frac{|s_4|^2}{r_{14}} d\tau_4 \quad (121)$$

Por lo que la energía potencial total del electrón 1, V_1 , que incluirá la correspondiente a la interacción con el núcleo y con los electrones 2 y 3, será:

$$V_1 = \frac{-Ze^2}{r_1} + e^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} d\tau_2 + e^2 \int \frac{|s_3|^2}{r_{13}} d\tau_3 + e^2 \int \frac{|s_4|^2}{r_{14}} d\tau_4 \quad (122)$$

Se hace a continuación la aproximación de que el potencial efectivo V_1 solo depende de r_1 , y se usa esta expresión de V_1 como energía potencial en la ecuación de Schrödinger monoelectrónica del electrón 1:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (123)$$

Se resuelve la ecuación anterior para obtener $t_1(1)$, que será una función orbital mejorada para el electrón 1. ε_1 es la energía del orbital del electrón 1 en esta etapa del procedimiento.

Se considera ahora el electrón 2, al que se supone moviéndose en una nube de carga de densidad $|t_1(1)|^2$ debida al electrón 1, y $|s_3(3)|^2$ y $|s_4(4)|^2$ debidas a los electrones 3 y 4. Por lo que:

$$V_2 = \frac{-Ze^2}{r_2} + e^2 \int \frac{|t_1|^2}{r_{21}} d\tau_1 + e^2 \int \frac{|s_3|^2}{r_{23}} d\tau_3 + e^2 \int \frac{|s_4|^2}{r_{24}} d\tau_4 \quad (124)$$

Se utiliza esta expresión de V_2 en la ecuación de Schrödinger monoelectrónica del electrón 2:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + V_2(r_2) \right] t_2(2) = \varepsilon_2 t_2(2) \quad (125)$$

que se resuelve para hallar $t_2(2)$, que será una función orbital mejorada para el electrón 2, y ε_2 que será la energía del orbital del electrón 2 en esta etapa del procedimiento.

Se considera a continuación el electrón 3, y para expresar la densidad de la nube de carga por la que se mueve el electrón 3 se utilizan para los electrones 1 y 2 las funciones mejoradas $t_1(1)$ y $t_2(2)$ y para el electrón número 4 $s_4(4)$. Así:

$$V_3 = \frac{-Ze^2}{r_3} + e^2 \int \frac{|t_1|^2}{r_{31}} d\tau_1 + e^2 \int \frac{|t_2|^2}{r_{32}} d\tau_2 + e^2 \int \frac{|s_4|^2}{r_{34}} d\tau_4 \quad (126)$$

y al resolver la ecuación de Schrödinger monoelectrónica:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_3^2 + V_3(r_3) \right] t_3(3) = \varepsilon_3 t_3(3) \quad (127)$$

se obtendrá una función orbital mejorada $t_3(3)$ para el electrón 3 y ε_3 .

Luego se considera el electrón número 4, y se procede de forma semejante para obtener la función mejorada $t_4(4)$ para el electrón 4, así como ε_4 .

Importante: Estas funciones que se van obteniendo son orbitales porque son funciones de un solo electrón pero no son los orbitales hidrogenoides: la energía potencial en las ecuaciones de Schrödinger monoelectrónicas es diferente.

A continuación se vuelve a considerar el electrón 1 y se repite el proceso. En el nuevo ciclo, el electrón 1 se mueve dentro de la nube de carga que crean los electrones 2, 3 y 4 descritos por los orbitales mejorados $t_2(2)$, $t_3(3)$ y $t_4(4)$. Al terminar el ciclo se tendrán cuatro nuevos orbitales mejorados y sus energías correspondientes. Se sigue calculando orbitales mejorados hasta que no se encuentre cambio entre dos iteraciones sucesivas. El

conjunto final de orbitales (que no son hidrogenoides aunque se designen igual) proporciona la función de onda del campo autoconsistente de Hartree.

Como hemos dicho, Fock y Slater indicaron la necesidad de utilizar orbitales-spin ($\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$). El cálculo SCF que utiliza orbitales-spin y obtiene la función de onda total antisimétrica se denomina cálculo de Hartree-Fock. Las ecuaciones diferenciales para calcular los orbitales de Hartree-Fock tienen la forma:

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad \text{con} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (128)$$

Vemos que es la misma forma general que la ecuación (12)

Donde u_i es el i -ésimo orbital-spin, $\hat{F}$ es el llamado operador de Fock y es el Hamiltoniano Hartree-Fock efectivo, ε_i es la energía del orbital-spin. Cuando se compara el operador de Hartree-Fock $\hat{F}$ con el Hamiltoniano efectivo de la ecuación (123) se ve que $\hat{F}$ tiene términos adicionales. Las ecuaciones de Hartree-Fock (128) son muchos más complicadas que sus equivalentes en el procedimiento de Hartree y los cálculos de SCF Hartree-Fock de átomos polielectrónicos requieren un esfuerzo computacional considerable (mucho más en el caso de moléculas) y no se usaron mucho hasta la llegada de los ordenadores electrónicos en los años cincuenta. No obstante el advenimiento de los ordenadores y el gran trabajo realizado en su implementación hacen hoy sean ampliamente usados.

Ejercicio: Escribe la función de onda completa (esto es, incluyendo la variable de spin) como determinante de Slater del estado fundamental de un átomo de berilio.

Ayuda: Primero mira el número de electrones del sistema. Después escribe qué orbitales-spin van a estar ocupados (en un átomo se llenan orbitales atómicos, en una molécula veremos que se llenan orbitales moleculares). Finalmente escribe el determinante de Slater.

TEMA 6. Átomos polielectrónicos.

Función de onda de estados excitados. El momento angular en átomos polielectrónicos. Acoplamiento de momentos angulares. Términos energéticos espectroscópicos. Acción de un campo magnético sobre las líneas espectrales. Efecto Zeeman normal y anómalo. La estructura hiperfina de las líneas espectrales como consecuencia del spin nuclear.

Índice de contenidos:

6.1. Átomo de Helio: estados excitados	158
6.2. Momentos angulares en átomos polielectrónicos	161
6.2.1. Términos provenientes de una configuración electrónica dada	165
6.2.2. Regla empírica de Hund para decidir el término de menor energía	171
6.3. Hamiltoniano Atómico y Espectros Atómicos	172
6.3.1. Estructura fina del espectro	173
6.4. Efecto Zeeman	175
6.5. Estructura hiperfina de las líneas espectrales: spin nuclear	177
6.6. Espectroscopia de RMN	179

6.1. Átomo de Helio: estados excitados

La función de onda completa del estado fundamental del He con el método de Hartree-Fock se expresará con los orbitales-spin obtenidos mediante el determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (1)$$

Desarrollando el determinante:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)] \quad (2)$$

Así, para un sistema de dos electrones, la función de onda se puede expresar como el producto de una función orbital por una función de spin (no se puede en el caso de tres o más electrones):

$$\Psi = [1s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (3)$$

Vamos a considerar ahora las **funciones de onda totales de los estados excitados del He**. Hay ocho funciones orbitales correspondientes a un electrón en el orbital $1s$ y otro en un orbital con $n = 2$, podríamos pensar en escribirlas como

$$\begin{cases} 1s(1)2s(2), 1s(2)2s(1) \\ 1s(1)2p_x(2), 1s(2)2p_x(1) \\ 1s(1)2p_y(2), 1s(2)2p_y(1) \\ 1s(1)2p_z(2), 1s(2)2p_z(1) \end{cases} \quad (4)$$

Tendrían la misma energía si los orbitales fueran los hidrogenoides y no se tuviera en cuenta la repulsión interelectrónica. Pero, de entrada, no son funciones aceptables porque distinguen entre electrones (no son funciones propias del operador permutación). Para ser correctas deben escribirse como:

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)], \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_x(2) + 1s(2)2p_x(1)], \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_x(2) - 1s(2)2p_x(1)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_y(2) + 1s(2)2p_y(1)], \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_y(2) - 1s(2)2p_y(1)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_z(2) + 1s(2)2p_z(1)], \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_z(2) - 1s(2)2p_z(1)] \end{cases} \quad (5)$$

Cuando se introduce la repulsión interelectrónica $\frac{e^2}{r_{12}}$ en el tratamiento del átomo de helio y de los átomos polielectrónicos en general:

- Los orbitales ya no son los hidrogenoides (aunque se les siga llamando $s, p, \dots$).
- La función orbital combinación lineal diferencia tiene menor energía que la combinación lineal suma.
- La degeneración con el número cuántico ℓ desaparece de modo que

$$E(2s) < E(2p) ; \quad E(3s) < E(3p) < E(3d) ; \dots \quad (6)$$

Más adelante veremos que la interacción espín-órbita introduce nuevos cambios.

Así:

$$\begin{aligned}
 E \left(\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]}_{1^{\text{er}} \text{ estado excitado}} \right) &< E \left(\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)]}_{2^{\text{o}} \text{ estado excitado}} \right) \\
 < E \left(\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p(2) - 1s(2)2p(1)]}_{3^{\text{os}} \text{ estados excitados } (p_x, p_y, p_z)} \right) &< E \left(\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p(2) + 1s(2)2p(1)]}_{4^{\text{os}} \text{ estados excitados } (p_x, p_y, p_z)} \right)
 \end{aligned} \quad (7)$$

Vamos a ver cómo hay que tener en cuenta **la función de spin y el Principio de Pauli**:

$$\psi_{\text{total}} = \text{función espacial} \times \text{función de spin} \quad (8)$$

La **función de onda total debe ser antisimétrica respecto del intercambio de las coordenadas de dos partículas**. Las funciones posibles de spin para un sistema de dos electrones teniendo en cuenta que las partículas no son distinguibles son:

$$\alpha(1) \alpha(2); \quad \beta(1) \beta(2); \quad \alpha(1) \beta(2); \quad \alpha(2) \beta(1) \quad (9)$$

Las dos primeras son funciones propias del operador permutación con valor propio +1, es decir, son simétricas. Las dos últimas no son funciones propias del operador intercambio de coordenadas, por lo tanto, tenemos que considerar la combinación lineal normalizada de estas dos posibilidades:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad ; \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (10)$$

La función suma será simétrica y la resta antisimétrica, respectivamente.

Como la función de onda total debe ser antisimétrica, el **producto de la función orbital por la función de espín debe ser antisimétrica**. Es decir, si la función orbital es simétrica, la función de espín debe ser antisimétrica y viceversa.

Así, las funciones de onda totales de los estados excitados del He son:

Primer nivel excitado del Helio: triplemente degenerado.

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \alpha(1)\alpha(2) \\
 &\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \beta(1)\beta(2) \\
 &\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]
 \end{aligned} \quad (11)$$

Segundo nivel excitado del Helio: no está degenerado.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (12)$$

Tercer nivel excitado del Helio: nueve veces degenerado.

$$\left. \begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2p_x(2) - 1s(2)2p_x(1)] \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2p_y(2) - 1s(2)2p_y(1)] \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2p_z(2) - 1s(2)2p_z(1)] \end{aligned} \right\} \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{cases} \quad (13)$$

El tercer nivel excitado del He tiene nueve posibles funciones de onda totales antisimétricas distintas, por lo tanto, tendrá nueve estados diferentes con la misma energía. Diremos que su degeneración es 9, sin tener en cuenta la interacción espín-órbita. Veremos un poco más adelante que cuando se tiene en cuenta la interacción espín-órbita no todos tienen exactamente la misma energía.

Cuarto nivel excitado del Helio: triplemente degenerado

$$\left. \begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2p_x(2) + 1s(2)2p_x(1)] \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2p_y(2) + 1s(2)2p_y(1)] \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2p_z(2) + 1s(2)2p_z(1)] \end{aligned} \right\} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (14)$$

6.2. Momentos angulares en átomos polieletrónicos

La configuración electrónica es el conjunto de subcapas ocupadas. Como ha de cumplirse el Principio de Pauli, en algunos casos se pueden saber también los orbitales-spin ocupados. De una determinada configuración surgen muchos estados (en Termodinámica Estadística se llaman microestados), que pueden tener distintas energías (por ejemplo, lo visto para los estados excitados del helio). Estos estados se agrupan en **términos**: el mismo valor de L y el mismo valor de S . Y dentro de un término, en **niveles**: el mismo valor de L de S y de J .

L = número cuántico del momento angular orbital electrónico total (cuantiza el momento angular orbital electrónico total $\vec{L}$).

S = número cuántico del momento de spin electrónico total (cuantiza el momento de spin electrónico total $\vec{S}$).

J = número cuántico del momento electrónico total (cuantiza el momento de spin electrónico total $\vec{J}$).

Por ello, es necesario conocer cómo obtener estos momentos angulares (y sus números cuánticos) a partir de los valores de $\vec{L}$ y de $\vec{S}$ de los electrones individuales.

Adición de dos momentos angulares $\vec{M}_1$ y $\vec{M}_2$:

$$\vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 \quad (15)$$

Siendo $\vec{M}$ el **momento angular cuantizado total**. Se aplican las reglas de conmutación de los momentos angulares:

$$\begin{cases} |\vec{M}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar & j = \text{valores enteros o semienteros} \\ M_z = m_j \hbar & m_j = j, j-1, \dots, -j \end{cases}$$

$\vec{M}_1$ es el momento angular cuantizado del electron 1:

$$\begin{cases} |\vec{M}_1| = \sqrt{j_1(j_1+1)}\hbar \\ M_{z,1} = m_{j_1} \hbar \quad \left(\text{para un } j_1 \text{ dado, } m_{j_1} = j_1, j_1-1, \dots, -j_1 \right) \end{cases}$$

$\vec{M}_2$ es el momento angular cuantizado del electron 2.

$$\begin{cases} |\vec{M}_2| = \sqrt{j_2(j_2+1)}\hbar \\ M_{z,2} = m_{j_2} \hbar \quad \left(\text{para un } j_2 \text{ dado, } m_{j_2} = j_2, j_2-1, \dots, -j_2 \right) \end{cases}$$

Como se trabajó en el átomo de H, se suman las componentes z (las otras son desconocidas):

$$M_z = M_{z,1} + M_{z,2} \quad (16)$$

Por tanto:

$$m_j \hbar = m_{j,1} \hbar + m_{j,2} \hbar \Rightarrow m_j = m_{j,1} + m_{j,2} \quad (17)$$

Cómo $m_{j,1}$ tiene $(2j_1 + 1)$ valores y $m_{j,2}$ tiene $(2j_2 + 1)$ valores posibles:

m_j tendrá un total de $(2j_1 + 1) \cdot (2j_2 + 1)$ posibles valores. Esto lleva a:

$$j = |j_1 + j_2|, \dots, |j_1 - j_2| \quad (18)$$

(Véase el cuadro con el desarrollo de $j_1 = 1$ y $j_2 = 2$)

Se puede demostrar que sólo se pueden conocer simultáneamente:

$$|M|^2 \quad M_z \quad |M_1|^2 \quad |M_2|^2$$

Con números cuánticos:

$$j \quad m_j \quad j_1 \quad j_2$$

Ejemplo de suma de momentos angulares ($j_1 = 1; j_2 = 2$):

Si $j = 1$, los posibles $m_{j,1}$ son 1, 0, -1. Si $j = 2$, los posibles $m_{j,2}$ son 2, 1, 0, -1, -2.

$m_{j,1} \backslash m_{j,2}$	1	0	-1
2	3	2	1
1	2	1	0
0	1	0	-1
-1	0	-1	-2
-2	-1	-2	-3

Mayor M_J : 3 $\rightarrow \mathbf{J=3}$, implica $M_J = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$.

De los que quedan: Mayor M_J : 2 $\rightarrow \mathbf{J=2}$, implica $M_J = 2, 1, 0, -1, -2$.

De los que quedan: Mayor M_J : 1 $\rightarrow \mathbf{J=1}$, implica $M_J = 1, 0, -1$.

En general, los valores de **J total vienen dados por: $\mathbf{J} = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|$**

En este caso: $\mathbf{J} = 3, 2, 1$

Momento Angular en Átomos Polieletrónicos

❖ **Momento angular orbital electrónico total** (átomos polieletrónicos)

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (19)$$

• $\hat{L}^2$ conmuta con $\hat{H}$ (sin la interacción spin-orbita).

El módulo de $\hat{L}$ está determinado por el número cuántico L : $|\hat{L}|^2 = L(L+1)\hbar^2$.

Para cada valor de L : $M_L = L, L-1, \dots, -L+1, L \rightarrow 2L+1$ posibles valores.

• Para indicar el valor de L de un átomo se usa el código:

L	0	1	2	3	4	...
	S	P	D	F	G	...

Ejemplo: Deduce los valores de L para los estados que provienen de la configuración electrónica: $2p3d$.

Respuesta (hay que recordar cómo se suman momentos angulares)

$$\left. \begin{matrix} l_1 = 1 \\ l_2 = 2 \end{matrix} \right\} L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2| = (2+1), \dots, |2 - 1|$$

$$L = 3, 2, 1 \Rightarrow F, D, P$$

La configuración $2p3d$ incluye muchos estados electrónicos. De ellos algunos tienen el número cuántico $L = 3$, otros estados que tienen $L = 2$ y otros $L = 1$.

❖ Momento angular de spin electrónico total

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (20)$$

$$\bullet [\hat{S}^2, \hat{H}] = 0, [\hat{S}^2, \hat{P}_{ij}] = 0 \quad (\hat{H} \text{ sin la interacción spin-orbita}).$$

El módulo de $\hat{S}$ está determinado por el número cuántico S : $|\hat{S}|^2 = S(S+1)\hbar^2$.

Para cada valor de S : $M_S = S, S-1, \dots, -S+1, S \rightarrow 2S+1$ posibles valores.

Ejemplo: Deduce los valores de S para los estados que provienen de la configuración electrónica $2p3d$.

Tenemos dos electrones que están en distintos orbitales por lo que ya tienen algún número cuántico distinto, entonces todas las combinaciones de spin son posibles:

$$\left. \begin{matrix} s_1 = 1/2 \\ s_2 = 1/2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow S = (s_1 + s_2), \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$$

De otra forma:

$2p$	$3d$	M_S
$\uparrow$	$\uparrow$	1
$\uparrow$	$\downarrow$	0
$\downarrow$	$\uparrow$	0
$\downarrow$	$\downarrow$	-1

Luego la configuración $2p3d$ incluye muchos estados electrónicos. De ellos algunos tienen el número cuántico $S = 1$, otros estados que tienen $S = 0$.

Ejemplo: Deduce los términos en los que se agrupan los estados que provienen de la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p3d$.

Separamos las contribuciones de diferentes capas, obtenemos los momentos angulares por separado y después los sumamos.

$$\downarrow 1s^2$$

$$\text{Principio de exclusión de Pauli } \left\{ \begin{matrix} m_{s1} = +1/2 \\ m_{s2} = -1/2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow M_S = 0 \Rightarrow S = 0$$

$$\text{Orbitales } s \Rightarrow l=0 \left\{ \begin{matrix} m_l=0 \\ m_s=0 \end{matrix} \right\} \Rightarrow M_L=0 \Rightarrow L=0$$

Luego esos dos electrones contribuyen cero tanto al momento angular electrónico de spin ($\vec{S}$) como al momento angular electrónico orbital ($\vec{L}$).



$$\text{Principio de exclusión de Pauli } \left\{ \begin{matrix} m_{s1}=+1/2 \\ m_{s2}=-1/2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow M_S=0 \Rightarrow S=0$$

$$\text{Orbitales } s \Rightarrow l=0 \left\{ \begin{matrix} m_l=0 \\ m_s=0 \end{matrix} \right\} \Rightarrow M_L=0 \Rightarrow L=0$$

Luego esos dos electrones tampoco contribuyen ni a $\vec{S}$ ni a $\vec{L}$.



Como hemos visto, esta configuración implica que hay estados con $L = 3, 2$ y 1 . Por lo que se refiere al número cuántico de spin, hay estados con $S = 1$ y 0 .

Como son posibles todas las combinaciones, el resultado es:

$$\begin{array}{cccccc} L=3 & L=3 & L=2 & L=2 & L=1 & L=1 \\ \underbrace{S=1} & \underbrace{S=0} & \underbrace{S=1} & \underbrace{S=0} & \underbrace{S=1} & \underbrace{S=0} \\ {}^3F & {}^1F & {}^3D & {}^1D & {}^3P & {}^1P \end{array}$$

Como la contribución de $1s^2$ y de $2s^2$ es cero (a L y a S), los estados que proviene de la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p3d$ se agrupan en seis términos: ${}^3F, {}^1F, {}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P$.

Los estados atómicos que provienen de la misma configuración electrónica y tienen el mismo valor de L y S pertenecen al mismo término. Los estados que pertenecen a distintos términos tienen distinta energía.

- ¿Cuántos estados hay en un término?

Un término está caracterizado por sus valores de L y S : ^{2S+1}L

L determina M_L , que puede tomar $2L+1$ valores.

S determina M_S , que puede tomar $2S+1$ valores.

Un término constará de $(2L+1) \cdot (2S+1)$ estados.

Por ejemplo, en ${}^3F$,: $L = 3$ y $S = 1$, el número de estados total: $\underbrace{(2 \times 3 + 1)}_7 \underbrace{(2 \times 1 + 1)}_3 = 21 \text{ estados}$

Ejercicio: Comprueba que la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p3d$ engloba 60 estados.

❖ **Momento angular electrónico total de un átomo polieletrónico**

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (21)$$

- $[\hat{J}^2, \hat{H}] = 0$. Podemos caracterizar los estados atómicos con el número cuántico J

El módulo de J está determinado por el número cuántico J : $|\vec{J}|^2 = J(J+1)\hbar^2$.

Para cada valor de J : $M_J = J, J-1, \dots, -J+1, J \rightarrow 2J+1$ posibles valores.

Como J se obtiene se suman $L + S$: $J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$.

Nivel: $^{2S+1}L_J$

Ejemplo: En el término ^3P : $L = 1$ y $S = 1 \rightarrow J = 2, 1, 0$.

Esto da lugar a tres niveles: $^3P_0, ^3P_1$ y $^3P_2$. Los estados que pertenecen al mismo término y tienen el mismo valor de J pertenecen al mismo nivel de energía.

Cuando se introduce la interacción spin-órbita en $\hat{H}$: la energía depende de n y de $J(E_{n,J})$.

Por tanto, la energía de los estados del mismo término, pero de distinto nivel será ligeramente diferente.

Multiplicidad = $2S + 1$

$$\begin{cases} \text{Si } L > S \rightarrow \text{la multiplicidad} = n^\circ \text{ niveles} = n^\circ \text{ valores de } J \\ \text{Si } L < S \rightarrow n^\circ \text{ niveles} = n^\circ \text{ valores de } J = 2L+1 \end{cases}$$

6.2.1. Términos provenientes de una configuración electrónica dada

1º Configuraciones que solo tienen subcapas llenas: $^1S_0$

- Por cada e^- con $m_s = 1/2$ hay otro con $m_s = -1/2$:

$$M_S = \sum m_s = 0 \Rightarrow S = 0 \Rightarrow 2S + 1 = 1$$

- Por cada e^- con número cuántico m hay otro con número cuántico $-m$:

$$M_L = \sum m = 0 \Rightarrow L = 0 \Rightarrow \text{Término } S$$

Ejemplo: $2p^6$

$m = 1$	$m = 0$	$m = -1$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

$$J = (L+S), \dots, |L-S| = 0$$

Una subcapa cerrada contribuye con cero a L , S , y J : $^1S_0$.

2º Una configuración con subcapas cerradas y abiertas: las subcapas cerradas no contribuyen ni a L ni a S ni a J . Se pueden ignorar en el cálculo de los términos: habrá que deducir los términos de las subcapas parcialmente ocupadas.

3º Electrones de subcapas diferentes (electrones no equivalentes):

Tienen distintos valores de n , de l , o de ambos $\Rightarrow$ No hay restricciones en los valores de m_s debidas al Principio de exclusión de Pauli.

Ejemplo: configuración *pdf*. Cada electrón tiene: $l_1=1$ $s_1=1/2$, $l_2=2$ $s_2=1/2$, $l_3=3$ $s_3=1/2$

$$\begin{aligned} L=6 & \quad {}^4I(1) \quad {}^2I(2) \\ L=5 & \quad {}^4H(2) \quad {}^2H(4) \\ L=4 & \quad {}^4G(3) \quad {}^2G(6) \\ L=3 & \quad {}^4F(3) \quad {}^2F(6) \\ L=2 & \quad {}^4D(3) \quad {}^2D(6) \\ L=1 & \quad {}^4P(2) \quad {}^2P(4) \\ L=0 & \quad {}^4S(1) \quad {}^2S(2) \end{aligned}$$

Ejemplo: configuración *pp* (son dos electrones no equivalentes, como $2p3p$ o $2p4p$):

$${}^3S, {}^1S, {}^3P, {}^1P, {}^3D, {}^1D$$

4º Configuración con electrones equivalentes: cuando los electrones pertenecen a la misma subcapa, por lo tanto, tienen los mismos números cuánticos n y l . Hay que trabajar de modo que se cumpla el Principio de exclusión de Pauli y no haya dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales.

Ejemplo: p^2 (electrones equivalentes): ${}^1S, {}^3P, {}^1D$.

Hay que dibujar todos los estados (microestados) posibles. Para cada microestado se puede obtener el M_l y el M_s totales, como suma de los individuales:

p^2	$2p_1$	$2p_0$	$2p_{-1}$	$M_l =$ Suma m_l	$M_s =$ Suma m_s
1	$\uparrow\downarrow$			2	0
2	$\uparrow$	$\uparrow$		1	1
3	$\uparrow$	$\downarrow$		1	0
4	$\downarrow$	$\uparrow$		1	0
5	$\downarrow$	$\downarrow$		1	-1
6	$\uparrow$		$\uparrow$	0	1
7	$\uparrow$		$\downarrow$	0	0
8	$\downarrow$		$\uparrow$	0	0
9	$\downarrow$		$\downarrow$	0	-1
10		$\uparrow\downarrow$		0	0
11		$\uparrow$	$\uparrow$	-1	1
12		$\uparrow$	$\downarrow$	-1	0
13		$\downarrow$	$\uparrow$	-1	0
14		$\downarrow$	$\downarrow$	-1	-1
15			$\uparrow\downarrow$	-2	0

Podemos agrupar los 15 microestados en sus términos correspondientes. Para averiguar estos términos, comenzaremos con el de mayor valor de M_L , en este caso, 2. Este microestado tiene $M_L = 2$ y $M_S = 0$, por lo tanto, corresponderá a un término ^1D . El término ^1D contiene un total de 5 microestados $(2L+1) \cdot (2S+1)$ caracterizados por valores de $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ y valores de $M_S = 0$ (en todos los casos). Tenemos que tachar de la lista de 15 microestados aquellos 5 que corresponden al término ^1D (los que queramos si hay varias posibilidades).

Con los microestados restantes, buscamos el de valores más altos de M_L y M_S (ambos igual a 1 en este ejemplo). Este microestado corresponde a un término ^3P . Este término contiene 9 microestados en total, que tachamos de la lista.

Por último nos queda un microestado con $M_L = 0$ y $M_S = 0$, que será un término ^1S .

Así, esta configuración electrónica, los términos son $^1S, ^3P, ^1D$

Ejemplo: p^3 (electrones equivalentes)

p^3	$2p_1$	$2p_0$	$2p_{-1}$	$M_L =$ Suma m_l	$M_S =$ Suma m_s
1	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		2	1/2
2	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$		2	-1/2
3	$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$	1	1/2
4	$\uparrow\downarrow$		$\downarrow$	1	-1/2
5	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$		1	1/2
6	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		1	-1/2
7		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	-1	1/2
8		$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	-1	-1/2
9	$\uparrow$		$\uparrow\downarrow$	-1	1/2
10	$\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	-1	-1/2
11		$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	-2	1/2
12		$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-2	-1/2
13	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	0	3/2
14	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	0	1/2
15	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	0	1/2
16	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	0	1/2
17	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	0	-3/2
18	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	0	-1/2
19	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	0	-1/2
20	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	0	-1/2

En general, los términos que provienen de una subcapa con N electrones son los mismos que los de una subcapa a la que le faltan N electrones para estar completa. Así, las configuraciones p^2 y p^4 tienen los mismos términos.

Explicación: Subcapa llena: $L = 0, S = 0 \Rightarrow$ Los momentos angulares de p^2 y p^4 deben compensarse $\Rightarrow$ se obtienen los mismos términos.

Electrones equivalentes		Electrones no equivalentes	
s^2, p^6, d^{10}	^1S	ss	$^1S, ^3S$
p^1, p^5	^2P	sp	$^1P, ^3P$
p^2, p^4	$^1S, ^3P, ^1D$	sd	$^1D, ^3D$
p^3	$^4S, ^2P, ^2D$		
d^1, d^9	^2D		
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$	dd	$^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$

5º Configuración con electrones equivalentes y no equivalentes:

- Se hallan los términos provenientes de los e^- equivalentes
- Se hallan los términos provenientes de los e^- no equivalentes
- Se hacen todas las combinaciones posibles de los valores de L y S de los dos conjuntos que se han obtenido.

Ejemplo: Configuración electrónica sp^3

De $s \rightarrow ^2S$ (esto es, $L = 0$ y $S = 1/2$)

De $p^3 \rightarrow ^4S, ^2P, ^2D$

Sumando: ^2S y ^4S se obtienen: ^5S y ^3S

Sumando: ^2S y ^2P se obtienen: ^3P y ^1P

Sumando: ^2S y ^2D se obtienen: ^3D y ^1D

Por tanto, el resultado final son los términos: $^5S, ^3S, ^3P, ^1P, ^3D, ^1D$

Términos, Niveles y estados del Helio

❖ Configuración $1s^2$ (subcapa cerrada):

$$L = 0, S = 0, J = 0 \rightarrow {}^1S_0 \text{ un único nivel}$$

$$\downarrow M_J = 0 \text{ un solo estado (no degenerado)}$$

$$\downarrow 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

❖ Configuración $1s2s$

$$\left. \begin{matrix} l_1 = 0 \\ l_2 = 0 \end{matrix} \right\} L = 0$$

$$\left. \begin{matrix} s_1 = 1/2 \\ s_2 = 1/2 \end{matrix} \right\} S = 1, 0$$

$$\begin{array}{l} \nearrow {}^3S \quad J = 1 \quad M_J = 1, 0, -1 \quad \text{tres estados} \begin{cases} 2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \alpha(1)\alpha(2) \\ 2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \beta(1)\beta(2) \\ 2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{cases} \\ \searrow {}^1S \quad J = 0 \quad M_J = 0 \text{ un estado: } 2^{-1/2} [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{array}$$

❖ Configuración $1s2p$

$$\left. \begin{array}{l} l_1 = 0 \\ l_2 = 1 \end{array} \right\} L = 1$$

$$J = \left\{ \begin{array}{l} 2 \rightarrow {}^3P_2 \rightarrow M_J = 2, 1, 0, -1, -2 \rightarrow \text{cinco estados} \\ 1 \rightarrow {}^3P_1 \rightarrow M_J = 1, 0, -1 \rightarrow \text{tres estados} \\ 0 \rightarrow {}^3P_0 \rightarrow M_J = 0 \rightarrow \text{un estado} \end{array} \right\} \quad 9 \text{ estados} = 9 \text{ funciones de onda}$$

$$\left. \begin{array}{l} s_1 = \frac{1}{2} \\ s_2 = \frac{1}{2} \end{array} \right\} S = 1, 0$$

$$J = 1 \text{ un nivel; } M_J = 1, 0, -1 \rightarrow 3 \text{ estados: 3 func. de onda: } \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_x(2) + 1s(2)2p_x(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_y(2) + 1s(2)2p_y(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2p_z(2) + 1s(2)2p_z(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{array} \right.$$

En la configuración $1s2p$ hay 12 estados agrupados en cuatro niveles de energía. Estos, a su vez, agrupados en dos términos.

6.2.2. Regla empírica de Hund para decidir el término de menor energía

Para una configuración dada, podemos seleccionar el término de menor energía utilizando la regla empírica de Hund:

“De los términos que provienen de una configuración electrónica dada, el término con mayor multiplicidad (esto es, el de mayor S) tiene menor energía. Si hay varios términos con el mayor valor de la multiplicidad, entonces el de mayor valor de L tiene menor energía”.

Funciona bien para la configuración del estado fundamental pero a veces falla para configuraciones de estados excitados.

Esta regla sólo indica el término de menor energía, pero no ordena los términos.

Por ejemplo, experimentalmente se encuentra que en la configuración $1s^2 2s^2 p^3$, la secuencia de energía es: $^5S < ^3D < ^3P < ^1D < ^3S < ^1P$.

Ejercicio: Deduce razonadamente el término de menor energía de las siguientes configuraciones

a) $1s^2 2s^2 2p^2$

b) $1s^2 2s^2 2p^3$

c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

Solución:

a) Términos que salen de la configuración: ^3P , ^1D y ^1S . El de menor energía es el de mayor multiplicidad: ^3P .

b) Términos que salen de la configuración: ^3P , ^1P , ^3D , ^1D , ^5S , ^3S . El de menor energía es el de mayor multiplicidad: ^5S .

c) Términos: ^3F , ^3P , ^1G , ^1D , ^1S . Términos de mayor multiplicidad: 3 (^3F , ^3P); el de mayor L será el de menor energía: el ^3F .

6.3. Hamiltoniano Atómico y Espectros Atómicos

Hay que recordar la forma del hamiltoniano atómico para entender la estructura de los espectros y entender el origen de las diferencias en energía entre los estados que pertenecen a la misma configuración:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{\text{rep}} + \hat{H}_{\text{S-O}} \quad (22)$$

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n (\hat{h}_i) = \text{Suma de hamiltonianos hidrogenoides: } \hat{h}_i = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}.$$

$$\hat{H}_{\text{rep}} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} = \text{Suma de las repulsiones interelectrónicas.}$$

$$\hat{H}_{\text{S-O}} = \sum_{i=1}^n \xi_i \hat{L}_i \hat{S}_i = \text{Interacción spin-órbita}$$

- Si sólo existiera $\hat{H}^0$, todos los estados de la misma configuración serían degenerados.
- Al añadir $\hat{H}_{\text{rep}}$: los estados de distinto L y/o S tienen distinta energía. Esto desdobra los estados de una determinada configuración electrónica en términos (de distinta energía).
- Al añadir $\hat{H}_{\text{S-O}}$: la energía de cada estado depende de $J \Rightarrow$ cada término se desdobra en niveles de energía según el valor de J . En un nivel hay $2J+1$ estados, correspondientes a los $2J+1$ valores posibles de M_J .

$$E_{\text{S-O}}^{\text{Polielectr.}} \approx \frac{1}{2} A \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (23)$$

Siendo A una constante para un término dado

- Véase la figura 1.

El desdoblamiento en niveles debido a la interacción spin-órbita da lugar a la estructura fina de los espectros atómicos. El origen de la interacción spin-órbita es que el movimiento del electrón da lugar a un campo magnético que interacciona con el momento magnético intrínseco del electrón (el del spin).

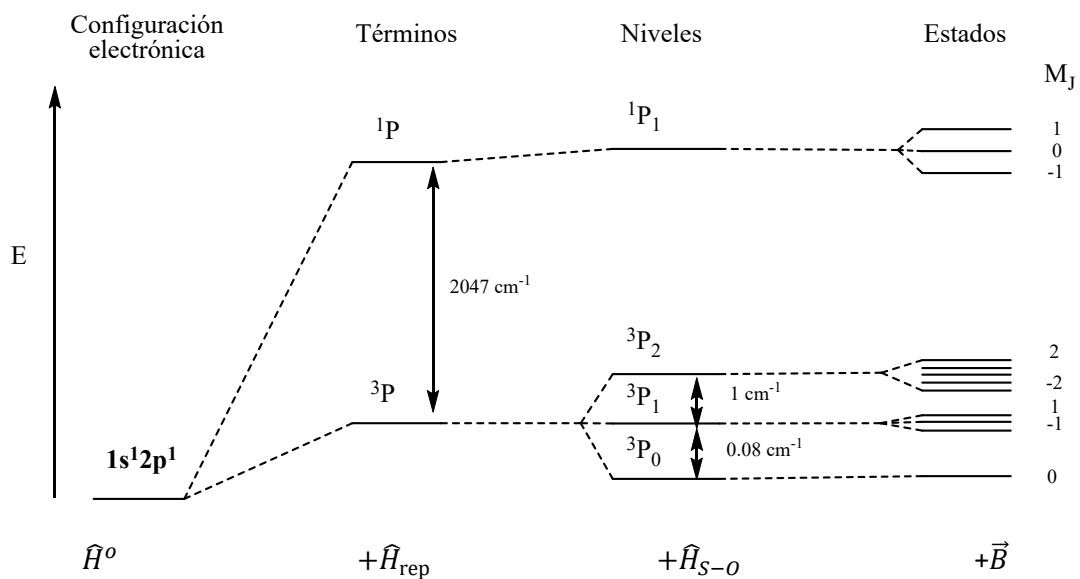


Figura 1. Efecto de la inclusión de términos sucesivos en el Hamiltoniano atómico para la configuración $1s2p$ del helio. El operador H_B no es parte del Hamiltoniano atómico sino que se debe a la aplicación de un campo magnético.

Los diferentes niveles de un determinado término forman la estructura multiplete. La energía relativa de los distintos niveles que provienen de un término viene dada por el sumando: $A[J(J+1)]$

El signo de A depende de la configuración electrónica, concretamente de la ocupación parcial de la subcapa:

- Si $A > 0$: Menor $J \Rightarrow$ menor energía $\Rightarrow$ multiplete **regular**. Sucede si subcapa está ocupada menos de la mitad de su capacidad (ej: $p^1, p^2, d^1, d^2, d^3, d^4 \dots$).
- Si $A < 0$: Mayor $J \Rightarrow$ menor energía $\Rightarrow$ multiplete **invertido**. Sucede si subcapa está ocupada más de la mitad de su capacidad (ej: $p^4, p^5, d^6, d^7, d^8, d^9 \dots$).

Estas reglas sólo pueden aplicarse cuando hay una única subcapa parcialmente ocupada.

Ejercicio: Deduce el nivel fundamental del átomo de oxígeno. Solución: $^3P_2$.

¿Y para el átomo de carbono?

6.3.1. Estructura fina del espectro

Probabilidad de transición entre los niveles n y $m = |\mu_{m,n}| = \int \psi_m \hat{\mu} \psi_n d\tau$ (24)

Reglas de selección (estructura fina): $\Delta S = 0$

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad J = 0 \nrightarrow J = 0 \quad (25)$$

Ejemplo: Desdoblamiento de un término en niveles debido al acoplamiento espín-órbita en la transición del átomo de Na desde la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ a la configuración fundamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

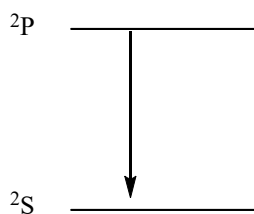
1) Estado excitado: $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$. $L = 1$; $S = 1/2 \rightarrow$ Un único término: ^2P .

$J = (L+S) \dots |L-S| = 3/2, 1/2 \rightarrow$ Dos niveles: $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$.

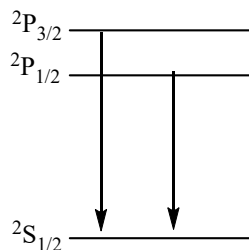
2) Estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. $L = 0$; $S = 1/2 \rightarrow$ Un único término: ^2S .

$J = (L+S) \dots |L-S| = 1/2 \rightarrow$ Un nivel: $^2S_{1/2}$.

Espectro grueso (términos)



Espectro fino (niveles)



Se observa 1 línea en el espectro grueso y 2 líneas en el fino.

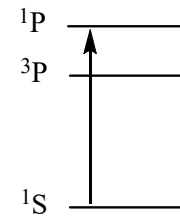
En la estructura fina de la línea D del sodio se observan dos transiciones ligeramente desdobladas a 589,0 y 589,6 nm.

Transiciones para el átomo de He espectros grueso y fino:

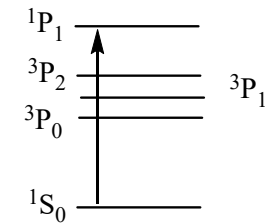
$1s^2$ a $1s1np^1$

Calcular términos y niveles de la c.e. inicial: $1s^2$ ^1S y $^1S_0$

Calcular términos y niveles de la c.e. final: $1s1np^1$ ^1P ^3P y $^1P_1$ $^3P_{2,1,0}$



1 linea

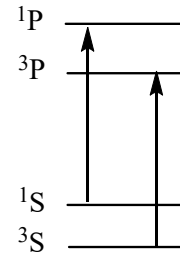


1 linea

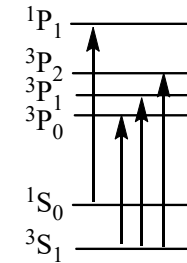
$1s12s^1$ a $1s1np^1$

Calcular términos y niveles de la c.e. inicial: $1s12s^1$ ^1S ^3S y $^1S_0$ $^3S_1$

Calcular términos y niveles de la c.e. final: $1s1np^1$ ^1P ^3P y $^1P_1$ $^3P_{2,1,0}$



2 lineas

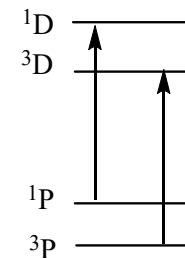


4 lineas

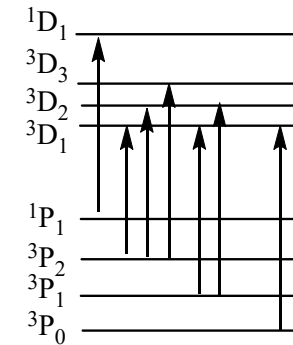
$1s1np^1$ a $1s1nd^1$

Calcular términos y niveles de la c.e. inicial: $1s1np^1$ ^1P ^3P y $^1P_1$ $^3P_{2,1,0}$

Calcular términos y niveles de la c.e. final: $1s1nd^1$ ^1D ^3D y $^1D_2$ $^3D_{3,2,1}$



2 lineas



7 lineas

6.4. Efecto Zeeman

Los estados de un mismo nivel dejan de tener la misma energía cuando se aplica un campo magnético. El desdoblamiento de las líneas espectrales de un átomo cuando éste se somete a un campo magnético se denomina efecto Zeeman.

Puede demostrarse que la energía de interacción con el campo magnético aplicado $\vec{B}$ es:

$$E_B = g\beta_e B \cdot M_J \quad (26)$$

Donde g es el factor de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (27)$$

B es el módulo del campo magnético aplicado, y β_e es una constante que recibe el nombre de magnetón de Bohr.

Para un J dado, $M_J = J, J-1, \dots, -J+1, -J$. Luego en presencia de un campo magnético los $2J+1$ estados de un nivel tienen distinta energía. Las transiciones entre estos estados siguen las reglas de selección ya mencionadas, más la siguiente:

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \text{ (excepto la transición } M_J = 0 \rightarrow 0 \text{ si } \Delta J = 0) \quad (28)$$

❖ Cuando la transición tiene lugar entre estados que pertenecen a un singlete: $S = 0 \Rightarrow J = L$, y el factor de Landé es $g = 1$ tanto para el nivel de partida como para el de llegada. Por tanto, el desdoblamiento de energía de los estados es igual en los dos niveles. Por ello las transiciones con igual ΔM_J tienen la misma energía y aparecen a la misma frecuencia del espectro. Este efecto se conoce como efecto Zeeman normal. Esto se ilustra en la figura 2 para la transición: $^1P_1 \rightarrow ^1D_2$. La transición original se desdobla en tres líneas espectrales en presencia del campo magnético aunque hay 9 transiciones permitidas. Véase también $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$.

❖ Cuando los niveles implicados en la transición no son singletes, los valores de g , y por tanto los desdoblamientos energéticos en los niveles implicados en la transición, son distintos. Esto hace que las transiciones con igual ΔM_J tengan diferente energía y aparezcan en el espectro tantas líneas como transiciones. Este es el caso más frecuente y se denomina efecto Zeeman anómalo. Véase el ejemplo de la transición $^2P_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$.

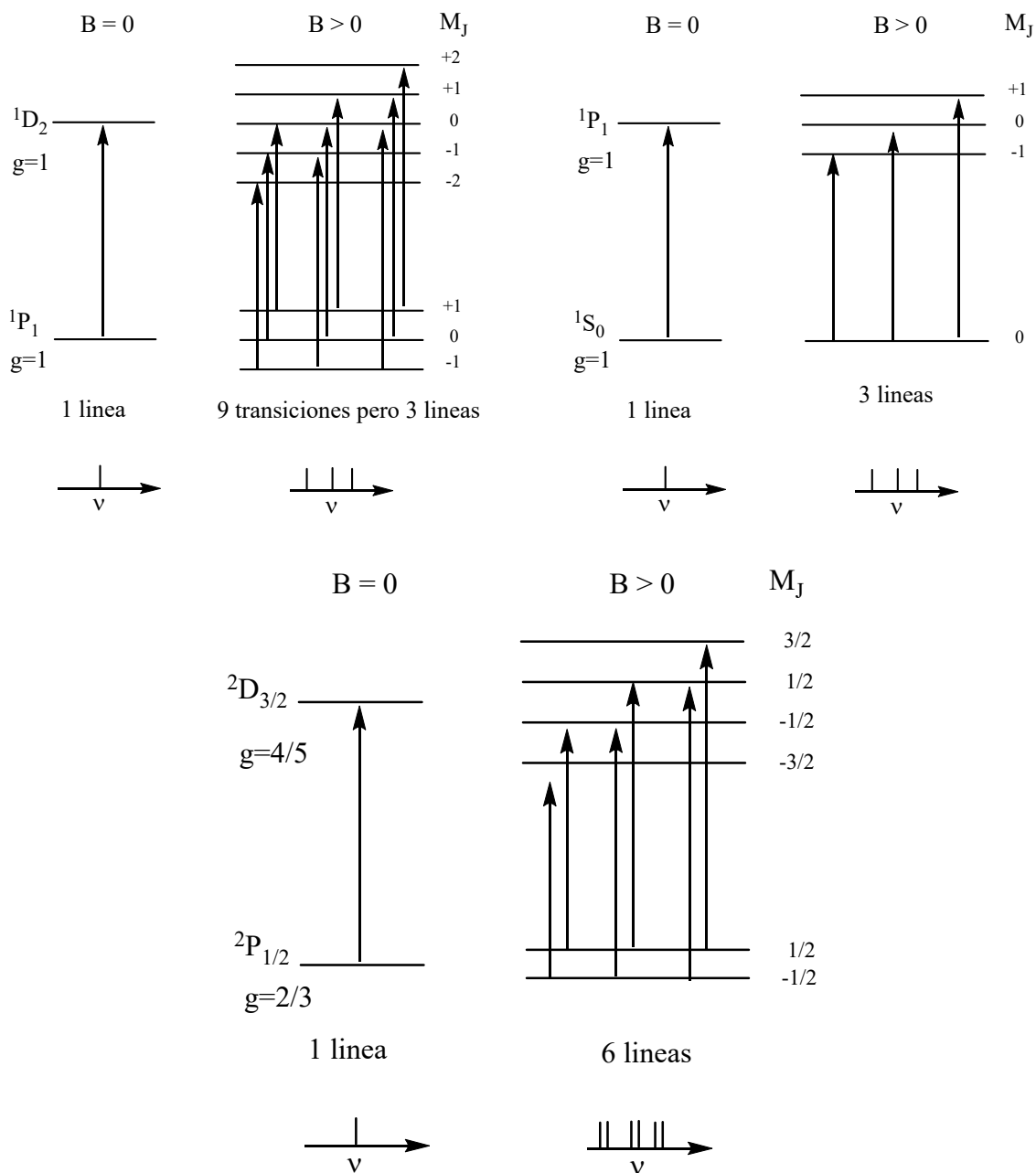


Figura 2. Transiciones con efecto Zeeman

En la figura 1 (sección 6.3) se muestra el efecto de las sucesivas interacciones que tienen lugar en un átomo. Así, una configuración dada se desdobla en “*términos espectrales*” al considerar la repulsión entre los electrones. Cada uno de los términos espectrales se desdobla en “*niveles*” cuando se tiene en cuenta la interacción spin-órbita. Por último, cada uno de estos niveles se desdobla en $2J+1$ “*estados*” al aplicar un campo magnético.

6.5. Estructura hiperfina de las líneas espectrales: spin nuclear

En los aparatos con poder de resolución muy grande se encuentra que las líneas correspondientes a transiciones ente distintos niveles (nivel: L, S, J dados) están desdobladas.

El número de líneas nuevas depende del elemento en cuestión, y también se observa que las nuevas líneas están muy próximas a la posición de la línea primitiva. Esta estructura de las líneas espectrales **se debe al momento angular de spin nuclear** y se denomina **estructura hiperfina**.

En el núcleo hay neutrones y protones que tienen $s = 1/2$. Por tanto, el núcleo tendrá un momento angular de spin: el momento angular de spin nuclear $\vec{I}$.

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (29)$$

I es el número cuántico de spin nuclear, y puede ser: 0, entero o semientero

$$I_z = M_I \hbar \quad (30)$$

$$M_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad (2I+1 \text{ posibles valores}) \quad (31)$$

El número cuántico de spin nuclear, como el momento angular de spin nuclear, dependerá de las partículas que haya en el núcleo. Por tanto, será distinto para los distintos isótopos de un átomo.

Las reglas que rigen la adición de spines nucleares son desconocidas aún y no se puede predecir el spin de un núcleo, sin embargo los valores observados permiten elaborar unas reglas empíricas.

Número másico		
nº de protones	nº de neutrones	
Par	Par	0 $^4_2\text{He}, ^{12}_6\text{C}, ^{16}_8\text{O}$
Impar	Impar	Entero, $I = 1: ^2_1\text{H}, ^{14}_7\text{N}$ $I = 3: ^{10}_5\text{B}$
Par	Impar	Semientero, $I = 1/2: ^1_1\text{H}, ^{15}_7\text{N}$ $I = 5/2: ^{17}_8\text{O}$
Impar	Par	

En los átomos con $I \neq 0$ existe un $\vec{I}$ que se podrá acoplarse con el momento angular electrónico total $\vec{J}$. La suma vectorial que dará el **momento angular total del átomo** $\vec{F}$.

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad (32)$$

$$|\vec{F}| = \sqrt{F(F+1)}\hbar \quad (33)$$

Donde $F = (I + J), \dots, |I - J|$

Si $I > J$: habrá $2J + 1$ posibles valores de F .

Si $I < J$: habrá $2I + 1$ posibles valores de F .

$$F_Z = M_F \hbar \quad (34)$$

Siendo $M_F = F, F - 1, \dots, -F + 1, -F$ (tendrá $2F + 1$ valores)

Ejemplos: Calcula los valores de F :

a) Si $J = 2; I = 3/2$.

b) Si $J = 1; I = 3/2$.

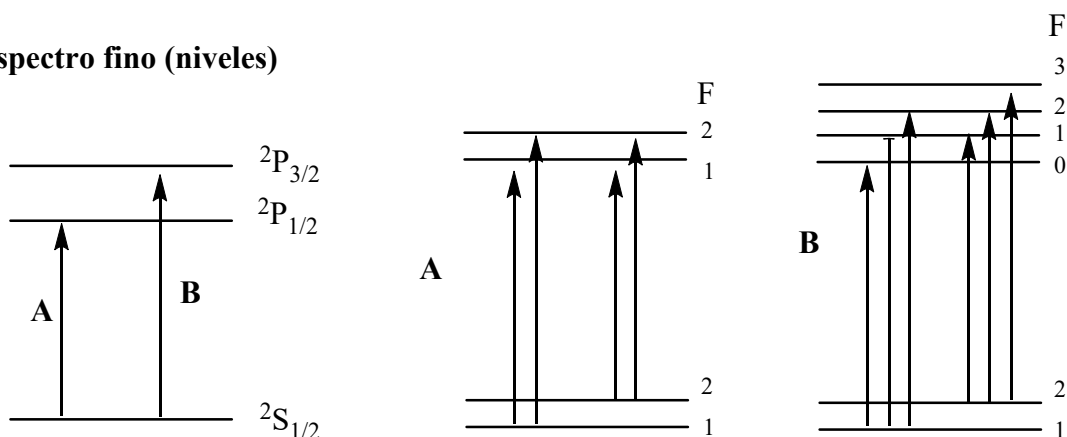
Cuando se tiene en cuenta el acoplamiento de $\vec{I}$ con $\vec{J}$, la energía depende del número cuántico F . Por lo tanto, para un nivel dado, o sea, L, S y J dados, va a haber $(2J + 1)$ o $(2I + 1)$ valores distintos de la energía.

Regla de selección adicional:

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad \text{con } F = 0 \not\rightarrow F = 0 \quad (35)$$

Ejemplo, espectro de absorción para la transición desde la configuración electrónica del estado fundamental ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) a la configuración excitada $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ para un átomo de $^{23}_{11}\text{Na}$ ($I = 3/2$).

Espectro fino (niveles)



$$^{23}_{11}\text{Na} \quad I = 3/2 \quad \left\{ \begin{array}{ll} J = 3/2 & F = 3, 2, 1, 0 \\ I = 3/2 & \\ J = 1/2 & F = 2, 1 \\ I = 3/2 & \\ J = 1/2 & F = 2, 1 \\ I = 3/2 & \end{array} \right.$$

6.6. Espectroscopia de RMN

En la espectroscopía RMN se aplica un campo magnético externo $\vec{B}$ a una muestra que contiene núcleos con spin no nulo. Un núcleo que tenga un momento angular de spin nuclear distinto de cero, $\vec{I} \neq 0$, interacciona con un campo magnético externo. Para mayor simplicidad vamos a considerar un núcleo sencillo aislado. La energía de interacción con el campo magnético es:

$$E_B = -g_N \beta_N B M_I \quad (36)$$

g_N es un factor característico de cada núcleo, B es el módulo del campo magnético aplicado, y β_N es una constante que recibe el nombre de magnetón nuclear.

Para un número cuántico I dado, M_I puede valer $I, I-1, \dots, -I+1, -I$. Esto es, puede tomar $2I+1$ valores. Por tanto, cuando un átomo está dentro de un campo magnético externo, la energía del núcleo puede tomar $2I+1$ valores distintos. La energía dependerá de M_I y del campo magnético aplicado.

La separación entre dos valores de energía consecutivos viene dada por la expresión:

$$|\Delta E| = |g_N| \beta_N B \quad (37)$$

Depende del campo aplicado, de modo que al aumentar B , la separación entre niveles de energía aumenta (ver figura 3).

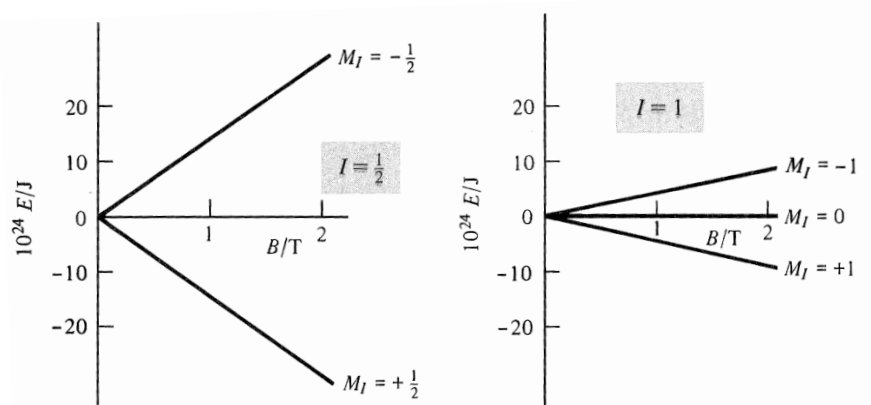


Figura 3. Niveles de energía de spin nuclear para un núcleo ^1H ($I = 1/2$), izda, y para ^2H ($I = 1$), dcha, en función de B .

En ausencia de campo magnético externo todas las orientaciones del spin nuclear tienen la misma energía. Pero si el átomo está dentro de un campo magnético las orientaciones tienen distinta energía, por lo que aparece la posibilidad de transiciones entre los niveles de energía de spin nuclear. Exponiendo la muestra a radiación electromagnética de la frecuencia adecuada pueden producirse y observarse transiciones entre los niveles de energía del spin nuclear.

La regla de selección es:

$$\Delta M_I = \pm 1 \quad (38)$$

La frecuencia en RMN es:

$$\nu = \left| \frac{g_N \beta_N B}{h} \right| \quad (39)$$

Aunque para cada valor de I hay $2I + 1$ valores distintos de ΔM_I , como la regla de selección solo permite transiciones entre niveles consecutivos y la separación entre niveles con M_I consecutivo es la misma, un conjunto de núcleos idénticos que no interaccionen entre sí dará una única frecuencia de absorción en RMN.

Sin embargo, en realidad no se tiene un núcleo aislado. Cuando se aplica la espectroscopía RMN en moléculas, el campo magnético al que está sometido un núcleo dado difiere ligeramente del campo magnético externo aplicado (B_0) debido al campo magnético que produce el movimiento de los electrones de la molécula. De ahí que el campo magnético en cada núcleo pueda ser diferente, dependiendo de su entorno electrónico. Por ello, un mismo campo externo puede dar lugar a distintas frecuencias de absorción en un mismo tipo de átomo en función de su entorno.

Los valores de g_N son muy distintos para distintos tipos de núcleos (^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{19}_9\text{F}$, etc.) por lo que las frecuencias de absorción tienen valores muy distintos. Debido a ello, la espectroscopia de RMN se usa ampliamente en la determinación de estructuras químicas. En un experimento de RMN sólo se examina el espectro de RMN de un tipo de núcleo.

En espectroscopía normalmente se va variando la frecuencia de la radiación electromagnética incidente hasta que se observa absorción. En la espectroscopía RMN, cabe la posibilidad de mantener ν fija e ir variando la magnitud del campo aplicado hasta que la separación de los niveles de energía corresponda a la frecuencia de la radiación.

Los núcleos con $I = 0$ no tendrán espectro de RMN, se dice que no son activos en RMN (por ejemplo, $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$).

TEMA 7: Enlace químico

El enlace químico: introducción a las teorías propuestas para su explicación. Aproximación de Born-Oppenheimer. La molécula-ión hidrógeno H_2^+ . Teoría de Orbitales Moleculares (OM). La molécula de hidrógeno. Teoría de Orbitales Moleculares y Modelo del Enlace de Valencia (VB). El tratamiento de Orbitales Moleculares para moléculas diatómicas homo y heteronucleares. Moléculas poliatómicas.

Índice de contenidos:

7.1. Estructura electrónica de moléculas	184
7.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	185
7.2.1. Unidades atómicas	190
7.2.2. Moléculas	191
7.3. El ion molécula de hidrógeno: H_2^+	192
7.4. Tratamiento de la estructura electrónica de moléculas	197
7.4.1. Modelo de Orbitales Moleculares (OM)	197
7.5. Tratamiento aproximado del estado electrónico fundamental del H_2^+	200
7.5.1. Tratamiento Variacional para la función de prueba	201
7.6. Molécula de Hidrógeno, H_2	208
7.7. Método del enlace de valencia (EV o VB)	212
7.8. Comparación de ambos métodos (OM vs. VB)	213
7.9. Modelo de OM para moléculas diatómicas del 1 ^{er} y 2 ^o periodo	215

7.1. Estructura electrónica de moléculas

Para un sistema de núcleos ($\alpha, \beta, \dots$) y electrones ($i, j, \dots$), en el que las masas son puntuales, sin considerar la interacción spin-órbita ni otras interacciones relativistas, el Hamiltoniano molecular es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

Siendo: α, β los núcleos atómicos, $r_{\alpha\beta} = r_{\beta} - r_{\alpha}$ la distancia entre los núcleos, i, j los electrones y $r_{ij} = r_j - r_i$ la distancia entre los electrones, $r_{\alpha i} = r_i - r_{\alpha}$ la distancia entre el núcleo α y el electrón i , M_{α} la masa del núcleo α , m la masa del electrón y Z_{α} el número atómico. Por ejemplo, para la molécula de H_2 :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_H} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_H} \nabla_{\beta}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} - \frac{e^2}{r_{\alpha 1}} - \frac{e^2}{r_{\alpha 2}} - \frac{e^2}{r_{\beta 1}} - \frac{e^2}{r_{\beta 2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2)$$

Hay dos tipos de operadores: los de energía cinética, que contienen el operador Laplaciana ∇_k^2 ; y los de energía potencial, con un operador de la forma $1/r$.

Así, diremos que los dos primeros términos representan el operador de la energía cinética de los núcleos, $\hat{T}_N$, y los dos siguientes son el operador de energía cinética de los electrones ($\hat{T}_e$). Los operadores energía potencial son debidos a fuerzas electrostáticas entre los núcleos ($\hat{V}_{NN}$) entre cada núcleo y cada electrón ($\hat{V}_{eN}$) y entre los electrones ($\hat{V}_{ee}$):

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

Las funciones de onda y las energías de los estados estacionarios se calculan a partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_{\alpha}) = E \cdot \psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (4)$$

q_i = coordenadas de los electrones; q_{α} = coordenadas de los núcleos

¿Cómo podemos resolver el problema?

Necesitamos aproximaciones precisas que lo simplifiquen y que hagan posible la resolución.

7.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en que la masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos ($m_e \ll M$). Esto se relaciona con la energía cinética: los electrones son mucho más rápidos que los núcleos en sus movimientos.

Gracias a ello, podemos asumir que los núcleos están fijos mientras que los electrones llevan a cabo su movimiento. Es decir, durante el tiempo de un ciclo del movimiento electrónico, el cambio en la configuración nuclear es despreciable.

El marco de trabajo en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer es el siguiente:

1º) Se estudia el movimiento de los electrones para una determinada configuración nuclear; es decir, una determinada geometría de los núcleos (unos determinados valores de las distancias y ángulos entre los núcleos).

Para ello se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica para una determinada configuración nuclear:

$$\left(\hat{H}'_{\text{elec}} + V_{\text{NN}}\right) \psi_{\text{elec}}(q_{\alpha} \text{ fija}, q_i) = U(q_{\alpha} \text{ fija}) \cdot \psi_{\text{elec}}(q_{\alpha} \text{ fija}, q_i) \quad (5)$$

Donde q_{α} son valores fijos: las coordenadas de los núcleos en esa configuración nuclear dada. Las únicas variables en esta ecuación son las coordenadas electrónicas.

$\hat{H}'_{\text{elec}}$ es el Hamiltoniano puramente electrónico:

$$\hat{H}'_{\text{elec}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6)$$

No hay término de energía cinética de los núcleos en $\hat{H}'_{\text{elec}}$ ya que éstos se encuentran en posiciones fijas (por lo que la derivada de las coordenadas será cero).

La energía potencial de repulsión internuclear es:

$$V_{\text{NN}} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (7)$$

Las distancias entre los núcleos, $r_{\alpha,\beta}$, son fijas.

La resolución de la ecuación (5) conduce a las funciones y las energías electrónicas permitidas para la geometría seleccionada:

- $\psi_{\text{elec},n}$ para la geometría nuclear (q_{α}), que dependerá de dicha geometría y de las coordenadas de los electrones (q_i).
- U_n es el valor de la energía electrónica (que tiene en cuenta la repulsión nuclear) para la geometría nuclear estudiada en el estado electrónico n .
 n simboliza los distintos estados electrónicos posibles, fundamental (de menor energía, $n = 1$) o estados excitados ($n = 2, 3, \dots$).

Como V_{NN} es una constante para cada configuración nuclear la ecuación que hay que resolver realmente es:

$$\left(\hat{H}'_{\text{elec}}\right) \psi_{\text{elec},n} = E_{\text{elec},n} \psi_{\text{elec},n} \quad (8)$$

$E_{\text{elec},n}$ es la energía puramente electrónica.

Posteriormente se hace la suma: $U_n = E_{\text{elec},n} + V_{\text{NN}}$.

La energía electrónica es U_n , e incluye la energía puramente electrónica y la repulsión internuclear.

2º) Se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica para distintas configuraciones nucleares (esto es, para distintas posiciones de los núcleos).

Se tendrá un conjunto de parejas $\psi_{\text{elec},n}, U_n$ (función y energía electrónicas para cada uno de los estados electrónicos de la molécula).

Esto es, la repetición del paso número 1 para distintas disposiciones geométricas de los núcleos, lleva a:

- Una configuración de los núcleos $q_\alpha \rightarrow \psi_{\text{elec},n}(q_i), U_n$ para esa configuración;
- otra configuración de los núcleos $q_\alpha' \rightarrow \psi_{\text{elec},n}(q_i'), U_n'$ para esa configuración;
- otra configuración de los núcleos $q_\alpha'' \rightarrow \psi_{\text{elec},n}(q_i''), U_n''$ para esa configuración;
- etc.

Cuando los núcleos pasan de una configuración nuclear a otra, los electrones ajustan su movimiento inmediatamente a la nueva configuración nuclear.

Así, la función $U_n(q_\alpha)$, representa en efecto la energía potencial para el movimiento nuclear. Se tendrá la curva de energía potencial (si la molécula es diatómica) o la (hiper)-superficie de energía potencial (SEP o PES en inglés, si la molécula es poliatómica). Estas curvas representan la dependencia de la energía electrónica con la configuración nuclear.

3º) Una vez resuelta la ecuación de Schrödinger electrónica y obtenida U_n para distintas geometrías nucleares (configuraciones), se aborda el estudio del movimiento nuclear.

En el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda completa es el producto de la función nuclear por la función electrónica:

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{\text{elec}}(q_i, q_\alpha) \psi_{\text{nuc}}(q_\alpha) \quad (9)$$

$\psi_{\text{elec}}(q_i, q_\alpha)$ se han obtenido al resolver la ecuación de Schrödinger con $\hat{H}_{\text{elec}}'$.

Para el movimiento nuclear, el operador hamiltoniano es:

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha) \quad (10)$$

El operador hamiltoniano para los núcleos, $\hat{H}_N$, contiene los operadores correspondientes a la energía cinética de éstos, más $U(q_\alpha)$: la energía potencial para el movimiento nuclear, que se ha obtenido en la etapa anterior.

Como los movimientos de los e^- son mucho más rápidos que los de los núcleos, cuando la posición de los núcleos cambia (cambian las q_α), los electrones se ajustan inmediatamente al cambio: **$U(q_\alpha)$ representa de hecho la energía potencial para el movimiento nuclear.**

La resolución de la ecuación:

$$\hat{H}_N \psi_{\text{nuc}}(q_\alpha) = E \cdot \psi_{\text{nuc}}(q_\alpha) \quad (11)$$

conduce a E que es la **Energía molecular total para el estado electrónico estudiado**. Al resolver la ecuación anterior, encontraremos la función de onda nuclear y la energía total de la molécula para el estado electrónico estudiado.

La función de onda total de la molécula vendrá dada por el producto de la función de onda nuclear y de la electrónica, como se muestra en la ecuación 9.

En los apartados siguientes sólo abordaremos la parte electrónica: función de onda electrónica y energía de los estados electrónicos. La parte nuclear se añadiría a posteriori a partir de los resultados obtenidos al resolver la parte electrónica para diferentes configuraciones nucleares.

La aproximación de Born-Oppenheimer introduce un error relativamente pequeño en el estado electrónico fundamental de las moléculas, que se mayor para los estados excitados. Sin embargo, en la mayoría de los casos, estos errores son despreciables frente a los errores introducidos por las aproximaciones utilizadas para encontrar las funciones de onda y energías de las moléculas polielectrónicas.

Ejemplo: En el caso de una molécula diatómica (H_2 , O_2 , N_2 , ...), la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica para distintas configuraciones nucleares significa repetir los cálculos para distintas distancias internucleares (R). Para cada una de ellas, se obtendrá: $\psi_{\text{elec},n}(q_i)$, $E_{\text{elec},n}$; y $U_n = E_{\text{elec},n} + V_{\text{NN}}$.

Los valores de U_n obtenidos para el estado electrónico n se pueden representar frente a R , y se obtendrá una curva de energía potencial:

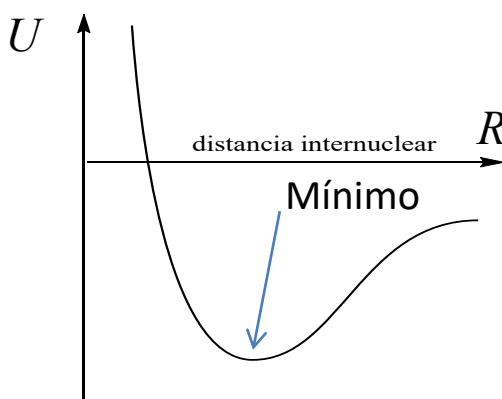


Figura 1. Curva de energía potencial U_n para distintos valores de R (distancia internuclear).

Si para un estado n la curva U_n tiene un mínimo, ese estado es un estado estable y la geometría correspondiente al mínimo sería la geometría nuclear más estable. Si para un estado n , U_n no tiene mínimo, no es un estado estable, y, para cada separación internuclear, el sistema tiene más energía que los átomos por separado.

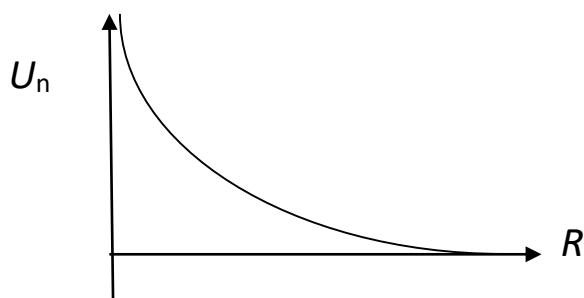


Figura 2. Curva de energía potencial para un estado no estable.

Al tener en cuenta el movimiento de los núcleos se encontrarán los niveles de vibración y los niveles de rotación dentro del estado electrónico dado.

En la figura 3 se muestra una representación esquemática de dos niveles electrónicos de energía (de una molécula diatómica). Se puede observar que dentro de un nivel electrónico hay niveles de vibración y de rotación que corresponden al movimiento de los núcleos dentro del potencial que les crean los electrones.

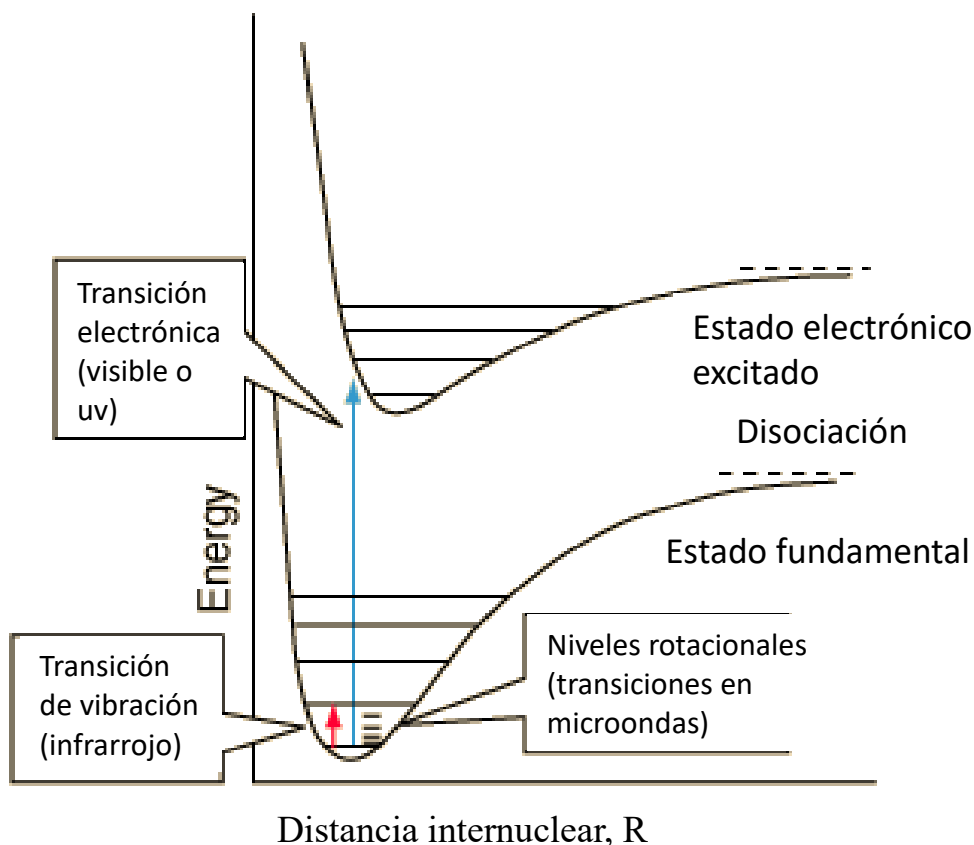


Figura 3. Curvas de energía potencial para dos estados electrónicos indicando los niveles vibracionales y rotacionales y otros datos.

En la figura 4 se representa esquemáticamente la curva de energía electrónica U para una molécula cuyo estado fundamental es estable. Se ha incluido el nivel de vibración de menor energía. Debe recordarse que la energía de un oscilador no puede ser cero. Por

tanto, la energía de una molécula en el nivel más bajo no puede ser cero, sino que es igual a la del nivel de vibración más bajo de sus núcleos.

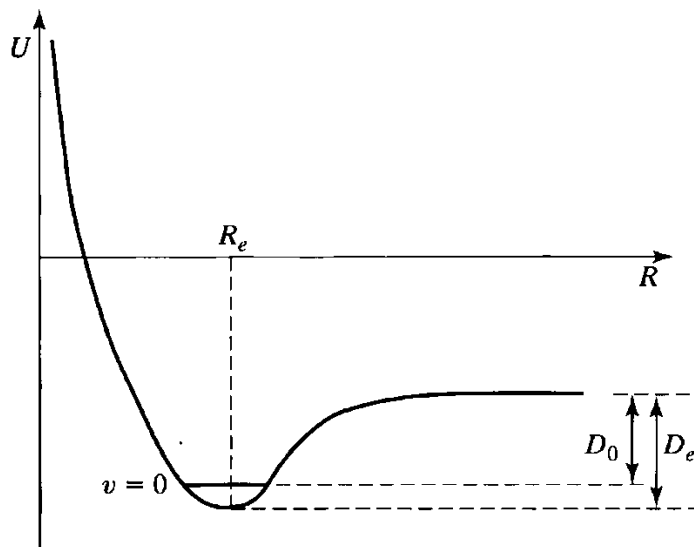


Figura 4. Curva de energía potencial, cálculo de energía de disociación D_0 y D_e .

R_e = Distancia internuclear de equilibrio (aquella cuya U es mínima).

Definimos la energía de disociación de equilibrio (energía de disociación desde el mínimo de energía potencial) como:

$$D_e = U(\infty) - U(R_e) \quad (12)$$

Esta energía está relacionada con la energía de enlace.

D_0 es la energía de disociación de una molécula diatómica en el estado más bajo del movimiento molecular para el estado electrónico dado. El estado más bajo del movimiento molecular tiene energía de vibración: **la energía del punto cero (ZPE)**. Esta energía es más similar a la obtenida mediante técnicas experimentales. Aproximando el movimiento de vibración nuclear al de un oscilador armónico, se obtiene:

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h\nu \quad (13)$$

En el caso de moléculas poliatómicas, en lugar de curvas de energía potencial de dos dimensiones, se obtendrán hiper-superficies de energía potencial (PES, o SEP por sus siglas en inglés: “*Potential Energy Surface*”). En estos casos, U_n depende de las coordenadas relativas de todos los núcleos, y no sólo de la distancia entre dos de ellos.

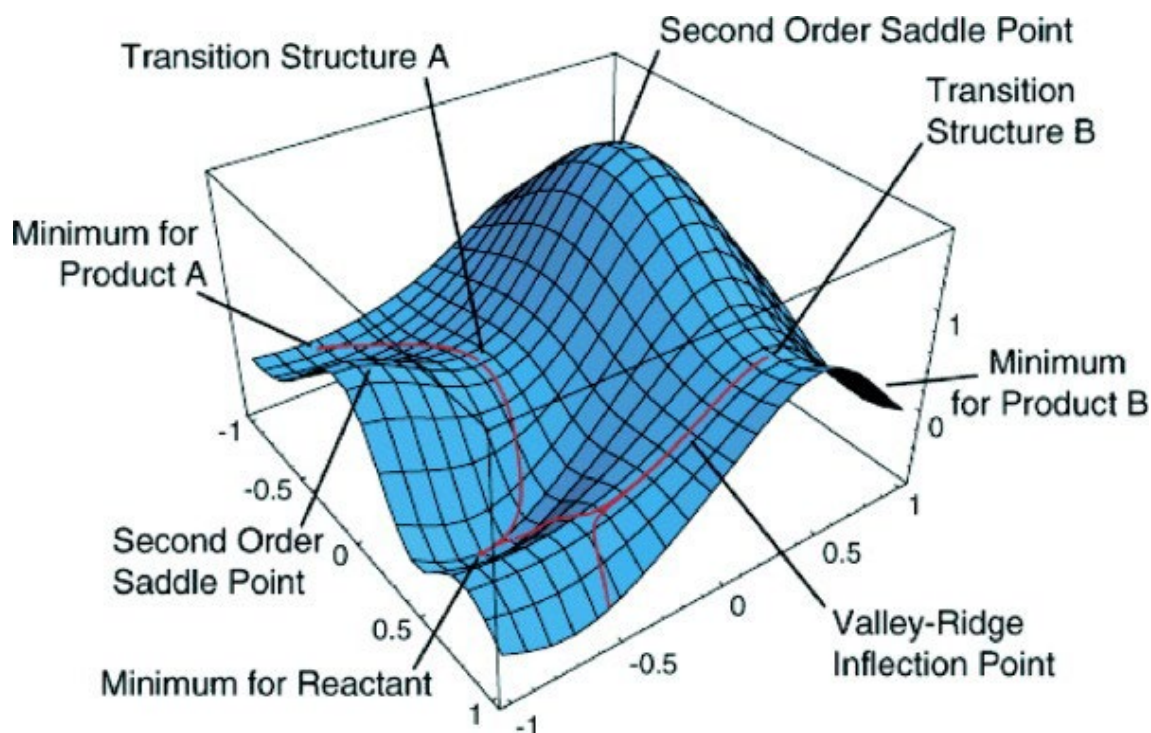


Figura 5. Ejemplo de una SEP para una molécula poliatómica.

7.2.1. Unidades atómicas

Hasta ahora hemos utilizado las unidades del sistema CGS. Por comodidad, la mayor parte de los resultados de los cálculos cuánticos químicos, y también las ecuaciones, se dan en unidades atómicas o unidades Hartree, definidas así:

Unidades atómicas y su equivalencia en el S.I.

Magnitud	Definición	Nombre	S.I.
Longitud	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	bohr	$5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Masa	m_e		$9,10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Carga	e		$1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Energía	$E_h = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$	hartree	$4,35975 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Momento angular	$\hbar$		$1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Tiempo	$\frac{\hbar}{E_h}$		$2,41888 \cdot 10^{-17} \text{ s}$
Permitividad eléctrica	$\frac{1}{4\pi}$		$8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}$
Potencial eléctrico	$\frac{E_h}{e}$		$27,2114 \text{ V}$
Momento dipolar eléctrico	$e \cdot a_0$		$8,87836 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$
Densidad de flujo magnético	$\frac{\hbar}{e a_0}$		$2,35052 \cdot 10^5 \text{ T}$
Momento dipolar magnético	$\frac{e\hbar}{m_e}$		$1,85480 \cdot 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$

El operador Hamiltoniano de un átomo hidrogenoide (colocando el núcleo en el origen de coordenadas) es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad \text{en el sistema CGS}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{Z}{r} \quad \text{en unidades atómicas}$$

La energía del estado fundamental de un átomo hidrogenoide, está dada por:

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{2a} = -\frac{Z^2 m_e c^4}{2\hbar^2} \quad \text{en el CGS,}$$

pero en unidades atómicas valdrá ($e^2/a = 1$ hartree):

$$E = -\frac{Z^2}{2} E_h = -\frac{Z^2}{2} \text{ hartrees.}$$

La unidad atómica de energía atómica es el hartree. $1E_h = 1 \text{ hartree} = 27,212 \text{ eV}$.

La energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno es $-0.5 \text{ hartrees} = -0.5 E_h$, si no se considera el movimiento nuclear.

7.2.2. Moléculas

Al realizar el estudio de las energías electrónicas de las moléculas utilizaremos la aproximación de Born-Oppenheimer (B-O): con los núcleos en una posición fija, se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el movimiento de los electrones. No consideraremos interacciones entre las moléculas, por lo que los resultados solo serán aplicables a moléculas en fase gas a bajas presiones.

Dentro de la aproximación de B-O, la resolución de la ecuación de Schrödinger puramente electrónica (en unidades atómicas):

$$\left(\hat{H}'_{\text{elec}} \right) \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} \quad (14)$$

$$\hat{H}'_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15)$$

La función de onda electrónica no debe distinguir entre electrones (tampoco la parte espacial ni la de spin en el caso de que la función completa se pueda separar).

La función electrónica completa (incluyendo las variables de posición y de spin) **debe ser antisimétrica respecto del intercambio de dos electrones cualesquiera.**

Los términos de la repulsión interelectrónica impiden la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica para una molécula polielectrónica. Por ello, habrá que usar técnicas semejantes a las usadas en átomos polielectrónicos para encontrar soluciones aproximadas.

La molécula ion H_2^+ sí se puede resolver de forma exacta dentro de la aproximación de B-O.

7.3. El ion molécula de hidrógeno: H_2^+

La molécula diatómica más sencilla es el ion molécula de hidrógeno, H_2^+ , que consta de dos núcleos y un electrón. Fue descubierto por J. J. Thomson en rayos catódicos, y se obtiene bombardeando H_2 con electrones a presiones bajas.

Igual que el átomo de hidrógeno (un núcleo y un electrón), sirve de partida para el tratamiento de los átomos polielectrónicos: esta molécula proporciona muchas ideas útiles para abordar las moléculas diatómicas polielectrónicas.

La ecuación de Schrödinger electrónica para la molécula H_2^+ es separable y se pueden obtener soluciones exactas para las funciones propias y valores propios de $\hat{H}'_{elec}$.

La figura 6 muestra la molécula H_2^+ : los núcleos están situados en a y b . Para una posición de los núcleos dada, la distancia R es fija y V_{NN} es una constante. El **hamiltoniano puramente electrónico**, en unidades atómicas es:

$$\hat{H}'_{ele} = -\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \quad (16)$$

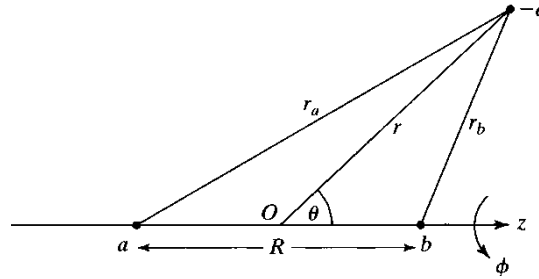


Figura 6. Representación geométrica de la molécula H_2^+ .

Al tener un solo electrón, la función de onda espacial se puede separar de la de spin: $\Psi_{ele} = f_{espacial} \cdot f_{spin}$. Además, la función de onda espacial es función de un solo electrón: es un orbital. A continuación buscaremos la función de onda espacial.

Si se intenta resolver la ecuación de Schrödinger electrónica utilizando coordenadas polares esféricas (r, θ, Φ) para el electrón, expresando r_A y r_B en estas coordenadas, se observa que la ecuación no es separable. Por la simetría del problema **hay que utilizar coordenadas elípticas confocales**, con variables ξ, η y φ . De esta forma, la separación de variables es posible.

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{r_A + r_B}{R} & \eta &= \frac{r_A - r_B}{R} & 0 \leq \varphi \leq 2\pi \\ r_A &= \frac{1}{2}R(\xi + \eta) & r_B &= \frac{1}{2}R(\xi - \eta) & 1 \leq \xi \leq \infty \quad -1 \leq \eta \leq 1 \end{aligned} \quad (17)$$

Se obtiene la expresión del hamiltoniano puramente electrónico en función de estas variables y se encuentra que para esta molécula no conmutan los operadores asociados a la energía y al cuadrado del momento angular ya que no hay simetría esférica. Sin embargo, como hay simetría axial sí que conmutan los operadores $\hat{H}'_{ele}$ y $\hat{L}_z$:

$$[\hat{H}'_{ele}, \hat{L}^2] \neq 0 \quad (18)$$

$$[\hat{H}'_{\text{ele}}, \hat{L}_z] = 0 \quad (19)$$

Por lo tanto, las funciones de onda de los estados estacionarios de esta molécula serán también funciones propias de $\hat{L}_z$.

Como ya hemos visto, las funciones propias de $\hat{L}_z$ son:

$$F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad (20)$$

Las funciones de onda espaciales electrónicas de esta molécula vienen dadas por el producto de tres funciones L , M y F que dependen, respectivamente, de las tres variables independientes ξ , η , φ :

$$\psi_{\text{ele,esp}} = L(\xi) \cdot M(\eta) \cdot F(\varphi) = L(\xi) M(\eta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (21)$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, con el hamiltoniano puramente electrónico en función de estas tres coordenadas elípticas confocales se obtienen dos ecuaciones diferenciales ordinarias de orden dos:

- Una ecuación para la función L , con la variable ξ :

$$(\xi^2 - 1)L'' + 2\xi L' + \left(A + 2R\xi + \frac{1}{2} E_{\text{ele}} R^2 \xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right) L = 0 \quad (22)$$

- Otra ecuación para la función M , con la variable η :

$$(1 - \eta^2)M'' - 2\eta M' - \left(A + \frac{1}{2} E_{\text{ele}} R^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right) M = 0 \quad (23)$$

La solución de estas ecuaciones se obtiene a través de los Polinomios asociados de Legendre.

Para que la función de onda se comporte bien, se concluye que para un valor dado de R , sólo están permitidos ciertos valores de E_{ele} . A diferencia de lo que ocurría con los átomos hidrogenoides, **no existe ahora una expresión analítica (fórmula) para E_{ele} , hay que calcularla numéricamente para cada valor de R y para cada estado.**

Para el estado electrónico fundamental el número cuántico m es 0.

Para $R = \infty$, la molécula de H_2^+ en el estado fundamental, está disociada en un protón y en un átomo de hidrógeno en su estado fundamental, por lo que la energía puramente electrónica será:

$$E_{\text{ele}}(R = \infty) = -1/2 \text{ hartree} \quad (24)$$

La repulsión internuclear será:

$$V_{\text{NN}} = \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R}; \quad V_{\text{NN}}(R = \infty) = 0 \quad (25)$$

Para $R = 0$: los dos protones estarían juntos en el mismo núcleo y el sistema químico es como el He^+ (sistema hidrogenoide atómico: núcleo con carga $= +2e$ y un único electrón); es decir el He^+ representa bien el estado límite del H_2^+ cuando $R = 0$ y por tanto, en este caso, la energía puramente electrónica de este ion molecular en el estado fundamental es:

$$E_{\text{ele}}(R=0) = -\frac{Z^2}{2} E_h = \left(-\frac{1}{2} \right) (2)^2 E_h = -2 \text{ hartree} \quad (26)$$

La repulsión internuclear:

$$V_{NN}(R \rightarrow 0) \rightarrow \infty \quad (27)$$

La suma de la energía de repulsión entre los núcleos, V_{NN} , a los valores de E_{ele} da lugar $U(R)$, que es la curva de energía potencial para el movimiento nuclear. La representación de $E_{el}(R)$ y $U(R)$ para el estado fundamental, tal y como se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger electrónica, se muestra en la siguiente figura:

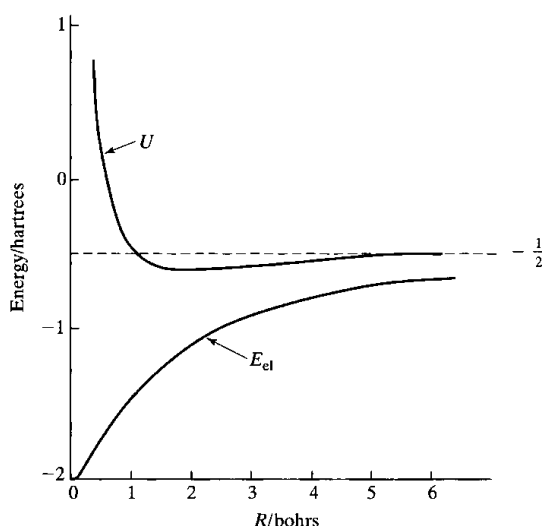


Figura 7. Representación de U y E_{ele} frente a R para el estado electrónico fundamental de la molécula H_2^+ .

La curva $U(R)$ tiene un mínimo en $R_e = 1,9972$ bohr, lo que indica que el estado electrónico fundamental del H_2^+ es un estado enlazante estable. El valor calculado para la energía electrónica a la distancia de equilibrio R_e es: $E_{ele} = -1,1033$ hartree.

Al sumar la energía de repulsión internuclear, V_{NN} , se obtiene: $U(R_e) = -0,6026$ hartree por lo que la energía de disociación del estado fundamental será:

$$D_e = U(\infty) - U(R_e) = -0,500 - (-0,6026) = 0,1026 \text{ hartree} \quad (28)$$

La figura 8 muestra las curvas $U(R)$ para varios niveles de energía electrónicos del H_2^+ .

Cada estado tiene un valor definido de m (al ser un problema tridimensional m no especifica unívocamente el estado). Hay otros dos números cuánticos que especifican el estado, correspondientes a las soluciones de las funciones L y M . Estos números cuánticos dan el número de nodos de las variables ξ y η de la función de onda.

En estas ecuaciones diferenciales aparece m^2 . La energía electrónica depende sólo de $|m|$, y cada nivel de energía electrónica con $m \neq 0$ está doblemente degenerado.

El valor absoluto de m se denota por λ : $\lambda = |m|$. Para especificar el valor de λ (que también determinará el valor absoluto de L_z) se usa un código literal, similar al de la notación s , p , d , f , para los estados de los átomos hidrogenoides, pero con letras del alfabeto griego:

λ	0	1	2	3	4	...
Símbolo	σ	π	δ	ϕ	γ	...

Por lo tanto, el estado electrónico más bajo del H_2^+ es un estado σ .

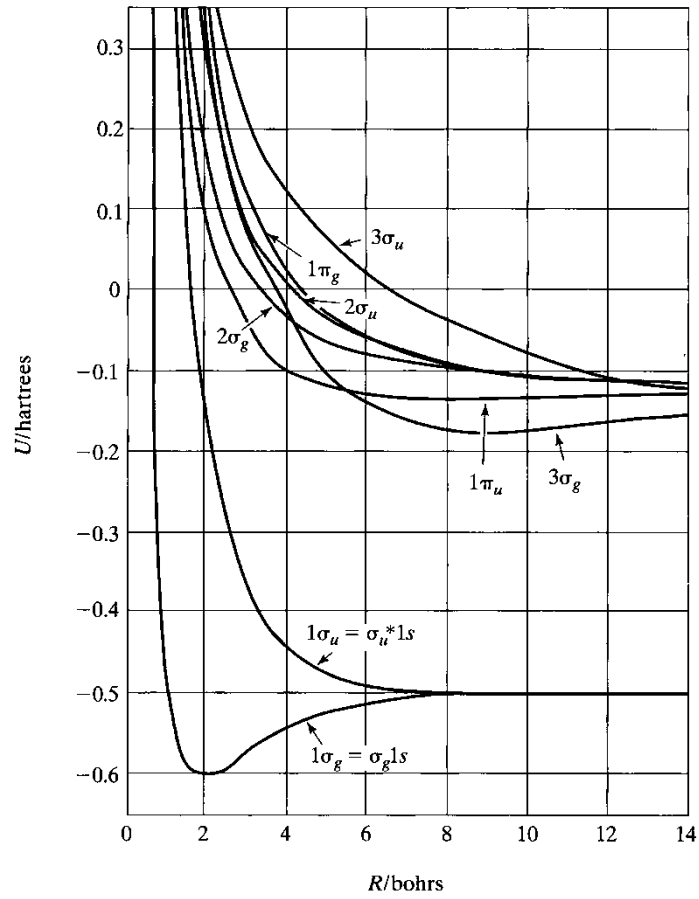


Figura 8. Curvas de $U(R)$ para varios estados electrónicos de H_2^+

Además, los estados electrónicos de este sistema se pueden clasificar por su paridad. En la siguiente figura, observa que la inversión de las coordenadas del electrón respecto del origen, O , transforma ϕ en $\phi + \pi$; r_A en r_B , y r_B en r_A ; esto hace que la energía potencial del hamiltoniano electrónico permanezca inalterada:

$$\hat{H}'_{\text{elec}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \quad (29)$$

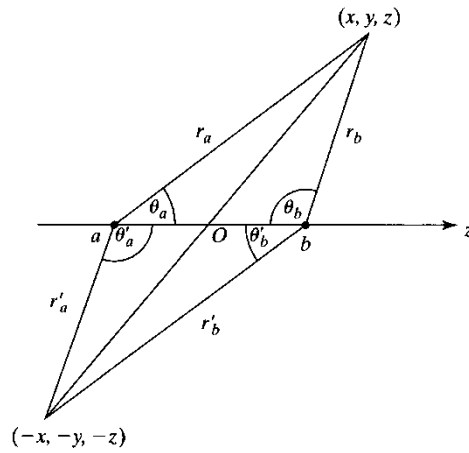


Figura 9. Efecto de la inversión en las coordenadas del electrón en H_2^+ . $r'_a = r_b$, $r'_b = r_a$, $\phi' = \phi + \pi$

El operador energía cinética es invariable respecto de la inversión. Esto quiere decir que el operador paridad conmuta con el hamiltoniano y las funciones de onda electrónicas de este sistema pueden clasificarse como pares o impares.

Recordatorio:

El operador paridad, $\hat{\Pi}$, aplicado sobre cualquier función arbitraria, f , $\hat{\Pi}f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$; $\hat{\Pi}^2 = \hat{1}$ Por tanto los valores propios del operador paridad son ± 1 .

Si el **valor propio es +1**:

$$\hat{\Pi} g_i(x_i, y_i, z_i) = +g_i(x_i, y_i, z_i) = g_i(-x_i, -y_i, -z_i) \quad (30)$$

$g_i(x_i, y_i, z_i) = g_i(-x_i, -y_i, -z_i)$ se dice la función g_i es una función par.

Si el **valor propio es -1**:

$$\hat{\Pi} g_i(x_i, y_i, z_i) = -g_i(x_i, y_i, z_i) = g_i(-x_i, -y_i, -z_i) \quad (31)$$

$g_i(x_i, y_i, z_i) = -g_i(-x_i, -y_i, -z_i)$ se dice que la función g_i es una función impar.

Para las funciones de onda pares empleamos el subíndice g (en alemán, *gerade* = par) y para las impares el subíndice u (en alemán, *ungerade* = impar). El significado del asterisco se explicará más adelante.

En una forma de notación de los niveles de energía, se indica además en qué átomos se disocia ese estado energético (esto es indicando el estado energético del átomo de hidrógeno que se obtiene al disociar la molécula-ion hidrógeno) y se escribe este estado a continuación del símbolo de λ . Por ejemplo $\sigma_g 1s$ significa que una molécula-ión H_2^+ en ese estado al disociarse daría un átomo de hidrógeno en un orbital $1s$ y un protón. En la gráfica se ve que los dos niveles más bajos de energía se disocian en átomos de hidrógeno $1s$.

Todo esto que hemos visto afecta a la parte espacial, luego hay que tener en cuenta las funciones de spin: α (para la cual $m_s = 1/2$) o β (para la cual $m_s = -1/2$).

La ecuación de Schrödinger para moléculas diatómicas uni-electrónicas, es separable en coordenadas elípticas confocales, por lo que **dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer es posible obtener las energías electrónicas de cualquier molécula con un solo electrón**. Por ejemplo, de la molécula heteronuclear HeH^{2+} .

A partir de ahora, se omite el subíndice *ele* de la función de onda electrónica, el hamiltoniano electrónico y la energía electrónica, sabiendo que estamos tratando siempre con este tipo de contribución.

7.4. Tratamiento de la estructura electrónica de moléculas

Dentro de la aproximación de B-O, la resolución de la ecuación de Schrödinger puramente electrónica:

$$\left(\hat{H}'_{\text{elec}}\right)\psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}\psi_{\text{elec}} \quad (32)$$

$$\hat{H}'_{\text{elec}} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{en u.a.}) \quad (33)$$

$$\hat{H}'_{\text{elec}} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (34)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (35)$$

Como hemos visto, la función de onda electrónica no debe distinguir entre electrones. Además, la función electrónica completa (incluyendo las variables de posición y de spin) debe ser antisimétrica respecto del intercambio de dos electrones cualesquiera.

Los términos de la repulsión interelectrónica impiden la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica para una molécula polielectrónica. Por ello, hay que usar técnicas semejantes a las usadas en átomos polielectrónicos para obtener soluciones aproximadas pero precisas.

Estudiaremos dos de las principales teorías del enlace químico:

- Teoría de Orbitales Moleculares (OM):

El modelo de trabajo es la molécula-ion H_2^+ .

- Método del Enlace de valencia:

El modelo de trabajo es la molécula H_2 .

7.4.1. Modelo de Orbitales Moleculares (OM)

Para cualquier molécula con más de un electrón el Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_e = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (36)$$

incluye términos de interacción entre los electrones ($\hat{V}_{ee}$). Por tanto, no se pueden separar las variables de los distintos electrones, y la función propia estrictamente no se puede expresar como producto de funciones de un solo electrón.

En este contexto, se introduce la **aproximación orbital**:

Ésta es un **modelo de partículas** en el que cada electrón ocupa su propio *orbital-spin*, sin tener en cuenta correctamente la correlación (interdependencia) entre el comportamiento de cada electrón y el de los otros electrones.

La función de onda será un producto “antisimetrizado” de una función para cada electrón, esto es, la función es producto de orbitales-spin

$$\psi = \chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N) \quad \text{donde} \quad \chi_i = \phi_i\sigma_i = \text{orbital-spin} \quad (37)$$

ϕ_i es el orbital espacial, es decir, la función de onda monoelectrónica que depende de las coordenadas espaciales. En átomos se refiere a orbitales atómicos, y en moléculas se refiere a orbitales moleculares.

σ_i es la función de espín, solo puede tener dos valores, α o β .

Debido al principio de Pauli, expresaremos la función de onda completa como determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{para una molécula con } n \text{ electrones}) \quad (38)$$

Concepto de orbital molecular

En los átomos hidrogenoides las funciones espaciales monoelectrónicas (los orbitales atómicos) son funciones propias de $\hat{H}$; mientras que en los átomos polielectrónicos los orbitales atómicos se calculaban (de forma aproximada) con el método de campo autoconsistente (SCF).

Los **orbitales moleculares (OM)** serían la parte espacial de las funciones propias (aproximadas) del hamiltoniano electrónico para sistemas moleculares de un solo electrón. En las moléculas polielectrónicas los orbitales moleculares se calculan (de forma aproximada) con el método de campo autoconsistente (SCF).

Los OM se utilizan para en el estudio aproximado de sistemas polielectrónicos ya que para éstos la ecuación de Schrödinger de $\hat{H}_{\text{ele}}$ no se puede resolver de forma exacta. El orbital molecular se extiende por varios núcleos. Si la molécula tiene simetría, los orbitales moleculares se denominan según su simetría.

La función de onda de una molécula polielectrónica se expresará como el producto antisimetrizado de orbitales moleculares – spin (o sea, como determinante/s de Slater).

Construcción de los orbitales moleculares:

Modelo $\Rightarrow$ Molécula de H_2^+ , porque sólo tiene 1 electrón.

- Se propone una función de prueba, ϕ , para el OM con parámetros ajustables.
- Se calcula la energía variacional, E_ϕ .
- Se determinan los valores de los parámetros que hagan E_ϕ mínima.

Con ellos se tendrá: la energía variacional, E_ϕ , y el orbital molecular (parte espacial).

¿Cómo se pueden construir esas funciones de prueba ϕ que llevarán a los orbitales moleculares?

Hay que seleccionar una serie de funciones matemáticas, de modo que la función orbital se obtendrá como combinación lineal de ellas. Las funciones empleadas en la combinación lineal se llaman conjunto de base o *basis set*.

Una forma habitual de expresar la función de prueba es como **combinación lineal de orbitales atómicos** (CLOA, o, de las siglas en inglés LCAO: *Linear Combination of Atomic Orbitals*).

$$\phi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \quad (39)$$

Por ejemplo, una posibilidad para estudiar la molécula de H_2^+ sería (este caso lo desarrollaremos más adelante):

$$\phi = c_1 1s_A + c_2 1s_B \quad (40)$$

De cualquier modo, la ecuación 39 no fija la localización de las funciones base, aunque nuestra intuición química pueda sugerir usar funciones centradas en los átomos de la molécula. Para la situación general será más conveniente considerar que las φ_i son solo funciones elegidas adecuadamente.

El siguiente paso es calcular la energía variacional E_ϕ en función de los parámetros (c_i), y después seleccionar los parámetros que proporcionan la menor energía posible. Recuerda que la función de prueba, ϕ , es una función variacional.

7.5. Tratamiento aproximado del estado electrónico fundamental del H_2^+

Aunque la ecuación de Schrödinger electrónica de la molécula de H_2^+ se pueda resolver de forma exacta, se obtienen funciones complicadas en las partes que corresponden a las variables ξ y η . Por tanto, estas funciones no son adecuadas para utilizar como orbitales en el estudio de sistemas con más electrones. La idea es buscar una aproximación sencilla para los OM que permita comprender el enlace químico.

Buscaremos funciones más sencillas que proporcionen una aproximación razonablemente precisa a las funciones de onda del H_2^+ y a la vez que puedan servir para construir los OM de las moléculas polieletrónicas.

Vamos a ver cómo será la función de onda del H_2^+ para valores grandes de la distancia internuclear, R . Cuando el electrón está cerca del núcleo A , el núcleo B , está tan lejos que realmente tenemos un átomo de hidrógeno situado en A . Por tanto cuando r_A es pequeña, la función de onda electrónica del estado fundamental del H_2^+ tendrá que parecerse a la función de onda electrónica del estado fundamental del átomo de hidrógeno situado en A , que en unidades atómicas es $\pi^{-1/2}e^{-r_A}$;

De forma similar, cuando el electrón está cerca del núcleo B , la función de onda electrónica del estado fundamental del H_2^+ tendrá que parecerse a $\pi^{-1/2}e^{-r_B}$. Esto sugiere que podemos elegir como función de prueba la función:

$$c_1 \pi^{-1/2} e^{-r_A} + c_2 \pi^{-1/2} e^{-r_B} \quad (41)$$

Donde c_1 y c_2 son los parámetros variacionales que hay que determinar, imponiéndoles que conduzcan al menor valor de energía.

Vamos a ver el comportamiento de la función variacional en el caso extremo en el que $R \rightarrow 0$ (los dos protones no están separados).

En ese caso, la molécula de H_2^+ en el estado fundamental tiende al He^+ en el estado fundamental, cuya función de onda exacta es:

$$2^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-2r} \quad (42)$$

Sin embargo en la molécula de H_2^+ , cuando $R \rightarrow 0$, r_A y $r_B \rightarrow r$ y la función de prueba es:

$$c_1 \pi^{-1/2} e^{-r_A} + c_2 \pi^{-1/2} e^{-r_B} \rightarrow (c_1 + c_2) \pi^{-1/2} e^{-r} \quad (43)$$

Por tanto, la función de prueba elegida no se comporta bien para valores pequeños de R al no converger al valor correcto para $R=0$, $\Rightarrow \propto e^{-2r}$.

Este problema se puede solucionar multiplicando r_A y r_B por un parámetro variacional, k , que será una función de R ; $k = k(R)$. Para tener un comportamiento límite correcto para las distancias internucleares de 0 e ∞ se tendrá que cumplir que para el estado fundamental $k(0) = 2$ y $k(\infty) = 1$. Físicamente k , es una especie de carga nuclear efectiva que aumenta desde 1 hasta 2 según se aproximan los núcleos.

Tomamos, por tanto, como función de prueba variacional:

$$c_A 1s_A + c_B 1s_B \quad 1s_A = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_A} \quad 1s_B = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_B} \quad (44)$$

el factor $k^{3/2}$ normaliza las funciones.

La función $c_A 1s_A + c_B 1s_B$ es un Orbital Molecular, expresado como Combinación Lineal de dos Orbitales Atómicos (CLOA).

Esta función se utilizó por primera vez en 1928.

7.5.1. Tratamiento Variacional para la función de prueba

$$\phi = c_A 1s_A + c_B 1s_B \quad (45)$$

$$E = W = \frac{\int_{TE} (c_A^* 1s_A^* + c_B^* 1s_B^*) \hat{H} (c_A 1s_A + c_B 1s_B) d\tau}{\int_{TE} (c_A^* 1s_A^* + c_B^* 1s_B^*) (c_A 1s_A + c_B 1s_B) d\tau} \quad (46)$$

$\hat{H}$ aquí es el Hamiltoniano puramente electrónico. $1s_A^* = 1s_A$ al ser funciones reales.

$$H_{AB} = \int_{TE} 1s_A^* \hat{H} (1s_B) d\tau \quad (47)$$

$$H_{BA} = \int_{TE} 1s_B^* \hat{H} (1s_A) d\tau \quad (48)$$

como $\hat{H}$ es un operador Hermítico y las funciones son reales $H_{AB} = H_{BA}$.

$$H_{AA} = \int_{TE} 1s_A^* \hat{H} (1s_A) d\tau; \quad H_{BB} = \int_{TE} 1s_B^* \hat{H} (1s_B) d\tau \quad (49)$$

$$S_{AB} = \int_{TE} 1s_A^* 1s_B d\tau; \quad S_{BA} = \int_{TE} 1s_B^* 1s_A d\tau \quad (50)$$

Al intercambiar la notación A por B , $1s_A$ cambia a $1s_B$, pero $\hat{H}$ no varía, por ello:

$$H_{AA} = H_{BB} \quad (51)$$

Igualmente:

$$S_{AB} = S_{BA} \quad (52)$$

$$S_{AA} = \int_{TE} 1s_A^* 1s_A d\tau = 1 \quad S_{BB} = \int_{TE} 1s_B^* 1s_B d\tau = 1 \quad (53)$$

Ya que los orbitales atómicos están normalizados.

$$E = W = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 S_{AA} + c_B^2 S_{BB} + 2c_A c_B S_{AB}} \quad (54)$$

$$W(c_A^2 S_{AA} + c_B^2 S_{BB} + 2c_A c_B S_{AB}) = c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB} \quad (55)$$

Hay que encontrar los valores de c_A y c_B que conduzcan al menor valor de la energía. Para ello, hay que derivar respecto de c_A e igualar a cero; y derivar respecto de c_B e igualar a cero. Así, obtendremos un sistema de dos ecuaciones lineales homogéneas.

Al derivar respecto de c_A se tiene:

$$(2c_A S_{AA} + 2c_B S_{AB})W + \frac{\partial W}{\partial c_A} (c_A^2 S_{AA} + 2c_A c_B S_{AB} + c_B^2 S_{BB}) = 2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB} \quad (56)$$

Puesto que estamos minimizando W respecto de c_A ,

$$\frac{\partial W}{\partial c_A} = 0 \quad (57)$$

La ecuación anterior queda:

$$(2c_A S_{AA} + 2c_B S_{AB})W = 2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB} \quad (58)$$

que se puede reorganizar como

$$c_A (H_{AA} - WS_{AA}) + c_B (H_{AB} - WS_{AB}) = 0 \quad (59)$$

De igual forma diferenciando $W(c_A, c_B)$ respecto de c_B queda otra ecuación similar y obtenemos las dos ecuaciones lineales homogéneas (ELH):

$$c_A(H_{AA} - WS_{AA}) + c_B(H_{AB} - WS_{AB}) = 0 \quad (60)$$

$$c_A(H_{AB} - WS_{AB}) + c_B(H_{BB} - WS_{BB}) = 0 \quad (61)$$

c_A y c_B son las incógnitas. La solución de este sistema de ELH (además de la trivial) se obtiene haciendo que el determinante secular sea cero:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - WS_{AA} & H_{AB} - WS_{AB} \\ H_{BA} - WS_{BA} & H_{BB} - WS_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (62)$$

$$H_{ii} = \int 1s_i^* \hat{H} 1s_i d\tau, \text{ se le llama integral de Coulomb} \quad (63)$$

$$H_{ij} = \int 1s_i^* \hat{H} 1s_j d\tau, \text{ es la integral de Resonancia (o enlace)} \quad (64)$$

$$S_{ij} = \int 1s_i^* 1s_j d\tau, \text{ integral de Solapamiento} \quad (65)$$

Como el ión molécula H_2^+ es homonuclear, tal como se ha dicho previamente:

$$H_{AA} = H_{BB}; H_{AB} = H_{BA}; S_{AB} = S_{BA} \quad (66)$$

además los orbitales atómicos $1s_A$ y $1s_B$ están normalizados, por tanto: $S_{AA} = 1$ y $S_{BB} = 1$ y el determinante secular será:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - W & H_{AB} - WS_{AB} \\ H_{AB} - WS_{AB} & H_{AA} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (67)$$

que conduce estas dos soluciones (con signos + y -):

$$H_{AA} - W = \pm(H_{AB} - WS_{AB}) \quad (68)$$

Al tomar el valor negativo,

$$H_{AA} - W = -(H_{AB} - WS_{AB}) \quad (69)$$

se obtiene el valor de la energía más bajo, correspondiente al estado fundamental:

$$E_1 = W_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (70)$$

Al tomar el valor positivo:

$$H_{AA} - W = (H_{AB} - WS_{AB}) \quad (71)$$

se obtiene E_2 , que corresponde al 1^{er} estado excitado, $E_1 < E_2$:

$$E_2 = W_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \quad (72)$$

Los valores de E_1 y E_2 dependen de R (la distancia internuclear), por lo que este proceso se repetiría para diferentes distancias (aproximación de B-O).

Sustituyendo el valor de $E_1 = W_1$ en el sistema de ecuaciones lineales homogéneas:

$$c_A(H_{AA} - W_1 S_{AA}) + c_B(H_{AB} - W_1 S_{AB}) = 0 \quad (73)$$

$$c_A(H_{AB} - W_1 S_{AB}) + c_B(H_{BB} - W_1 S_{BB}) = 0 \quad (74)$$

Se obtiene $c_A = c_B$. Normalizando la función ϕ_I obtenemos estos coeficientes y la sustitución de la expresión obtenida conduce a la función aproximada ϕ_I . El Orbital Molecular ϕ_I se ha construido como Combinación Lineal de los dos Orbitales Atómicos $1s_A$ y $1s_B$. Como H_2^+ solo tiene 1 electrón ϕ_I es la parte espacial del estado fundamental.

$$\phi_1 = c_A(1s_A + 1s_B) \quad (75)$$

$$|c_A|^2 \int_{TE} (1s_A^2 + 1s_B^2 + 2 \cdot 1s_A 1s_B) d\tau = 1 \quad (76)$$

$$|c_A| = \frac{1}{(2 + 2S_{AB})^{1/2}} \quad (77)$$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (1s_A + 1s_B) \quad (78)$$

$$E_1 = W_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (79)$$

Sustituyendo el valor de $E_2 = W_2$ en el sistema de ecuaciones lineales homogéneas:

$$c_A(H_{AA} - W_2 S_{AA}) + c_B(H_{AB} - W_2 S_{AB}) = 0 \quad (80)$$

$$c_A(H_{AB} - W_2 S_{AB}) + c_B(H_{BB} - W_2 S_{BB}) = 0 \quad (81)$$

Se obtiene $c_A = -c_B$ y normalizando la función:

$$\phi_2 = c_A(1s_A - 1s_B) \quad (82)$$

$$|c_A|^2 \int_{TE} (1s_A^2 + 1s_B^2 - 2 \cdot 1s_A 1s_B) d\tau = 1 \quad (83)$$

$$|c_A| = \frac{1}{(2 - 2S_{AB})^{1/2}} \quad (84)$$

La función aproximada que representa el primer estado excitado del H_2^+ será:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (1s_A - 1s_B) \quad (85)$$

Como los núcleos A y B son idénticos ni $|\phi_I|^2$, ni $|\phi_2|^2$ varían al cambiar A por B , es decir, no hay polaridad en el enlace.

Como se ha indicado, E_1 y E_2 dependen de R , por lo que los valores de ϕ_I y ϕ_2 en los distintos puntos del espacio también depende de la distancia entre los núcleos. Además, el valor del parámetro k (equivalente a la carga nuclear efectiva) también depende de R .

Para analizar estos dos estados de la molécula ion hidrógeno hay que:

- Calcular y obtener los distintos valores de E_1 y E_2 para distintos valores de R .
- Sumar $E_{ele} + V_{NN}$ (siendo $V_{NN} = 1/R$) para obtener U para distintos valores de R .
- Hacer la representación de U frente a R para las dos soluciones ϕ_I y ϕ_2 .

Al representar $U(\phi_I)$ frente a R , se obtiene una gráfica (figura 10) con un valor de $R_e = 2,02$ bohr, (valor verdadero es 2,00 bohr) y $D_e = 2,35$ eV (valor verdadero: 2,79 eV). Se trata de un **estado enlazante** $\sigma_g 1s$.

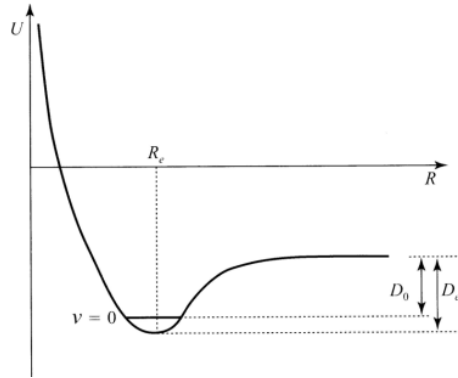


Figura 10. Curva de energía potencial $U(\phi_1)$

Comparación de los modelos utilizados en H_2^+			
k	1	$k(0)=2$ $k(\infty) = 1$	Solución exacta
R_e/bohr	2,49	2,02	2,00
D_e/eV	1,76	2,35	2,79

Al representar $U(\phi_2)$ frente a R , se observa que la energía siempre disminuye al aumentar R , sin pasar por un mínimo. El valor más pequeño de U se obtiene cuando R tiende a valores muy grandes (no existe enlace). Se trata de un **estado antienlazante**, σ_u^*1s , y no es estable.

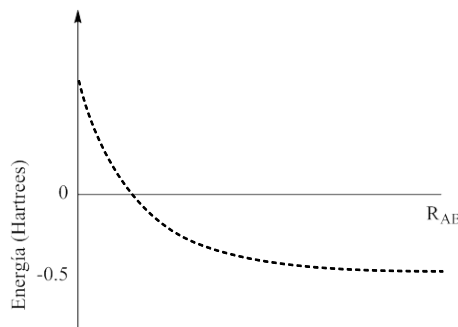


Figura 11. Curva de energía potencial $U(\phi_2)$

Si Representamos $\frac{1}{2}|1s_A|^2$ y $\frac{1}{2}|1s_B|^2$ en determinados puntos del eje internuclear, z , obtenemos las siguientes figuras, que representan la densidad de probabilidad de carga para H_2^+ cuando el electrón está situado en A o en B .

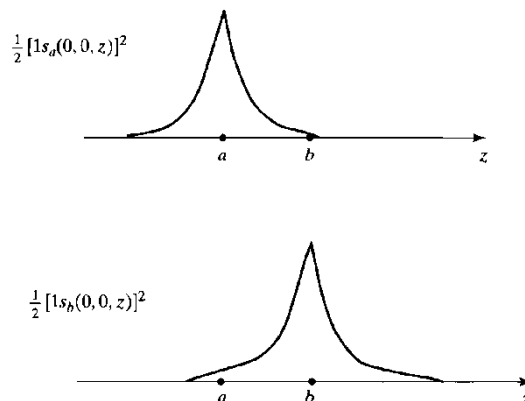


Figura 12. Densidades de probabilidad atómicas para H_2^+ , hay un a cúspide en el núcleo.

Ahora bien, para la función ϕ_1 , combinación lineal suma, la densidad de probabilidad, densidad electrónica es:

$$|\phi_1|^2 = \frac{(1s_A + 1s_B)^2}{2(1 + S_{AB})} \quad (86)$$

y su representación a lo largo del eje internuclear es:

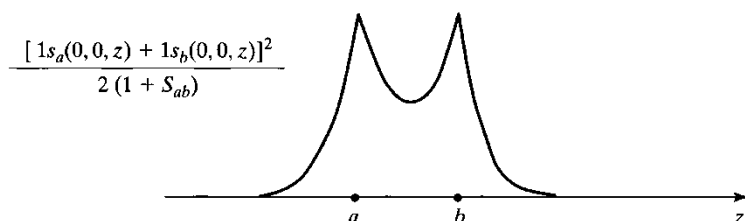


Figura 13. Densidad de probabilidad a lo largo del eje internuclear obtenida con la función MO-CLOA $N(1s_a+1s_b)$

Se ve que hay un reforzamiento de la carga en el espacio entre los núcleos A y B . Es decir, la densidad electrónica en esa zona es mayor que la que se obtiene al sumar la mitad de la densidad de probabilidad para un electrón en un OA $1s_A$ y la mitad en un OA $1s_B$. Esta situación corresponde a una mayor probabilidad de encontrar el electrón en la región internuclear cuando se ha establecido el enlace que cuando el electrón forma parte del átomo de hidrógeno. En la zona internuclear el electrón está solicitado simultáneamente por los dos núcleos, los dos protones de la molécula, experimentando atracciones que hacen más negativa la energía potencial (atractiva) y por tanto disminuyendo la energía del sistema. Cuanto mayor sea el solapamiento en la región internuclear entre los orbitales atómicos que forman el enlace, mayor será el aumento de la densidad de carga en esa región. Así, un mayor solapamiento conduce a una menor energía, es decir, a una mayor estabilidad del sistema.

La función ϕ_2 , que representa el estado antienlazante σ_u^*1s , es la combinación lineal diferencia $1s_A - 1s_B$, y es proporcional a $e^{-kr_A} - e^{-kr_B}$. En un plano perpendicular al eje internuclear y en el punto medio entre los núcleos $r_A=r_B$ la función se anula, de forma que este plano es un plano nodal para la función σ_u^*1s .

La representación de la densidad de probabilidad $|\phi_2|^2$ a lo largo del eje internuclear para esta función se muestra a continuación.

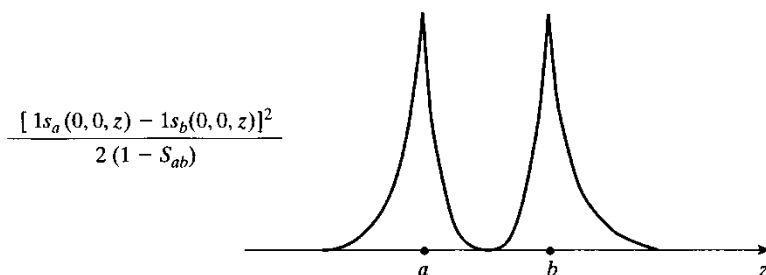


Figura 14. Densidad de probabilidad a lo largo del eje internuclear para la función ϕ_2

En este caso, en la densidad electrónica, $|\phi_2|^2$, el término $2 \cdot 1s_A 1s_B$ resta del término de densidad de los núcleos $(1s_A)^2 + (1s_B)^2$, y disminuye la probabilidad de encontrar el electrón en la región internuclear. En el punto medio entre los núcleos la densidad electrónica es igual a cero, ya que en ese punto la función se anula, y por lo tanto su cuadrado también.

Si el único electrón de la molécula ion H_2^+ está en ese orbital molecular, la molécula es menos estable que los átomos por separado.

Para analizar estos efectos, resulta útil hacer los diagramas de contorno de estos orbitales. A continuación se representa el contorno para una densidad de probabilidad constante de los orbitales $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$. Las superficies de contorno tridimensionales se generarían por rotación en torno al eje z .

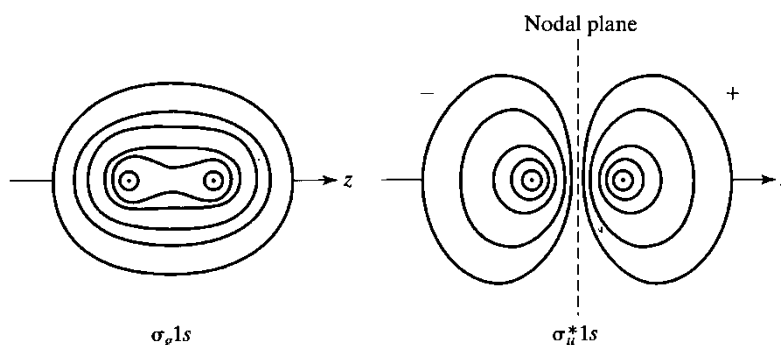


Figura 15. Densidad de probabilidad en el plano que contiene los núcleos de los orbitales $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$.

La función $\sigma_g 1s$ está caracterizada por una gran amplitud en la región internuclear; por el contrario en la región internuclear de $\sigma_u^* 1s$ se obtiene una pequeña amplitud, y en el punto equidistante, como la contribución de los dos orbitales atómicos es igual y de signo contrario, la función se anula.

El orbital enlazante $\sigma_g 1s$ está estabilizado y el antienlazante $\sigma_u^* 1s$ desestabilizado respecto a las energías de los orbitales atómicos.

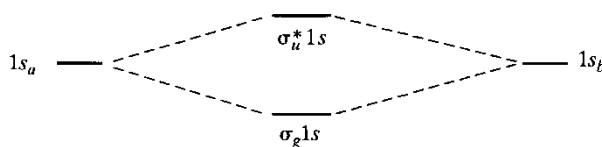


Figura 16. Energía de los orbitales $\sigma_g 1s$ $\sigma_u^* 1s$ relativa a los orbitales atómicos.

La fuerza de la interacción entre los orbitales atómicos, se mide por la estabilización y la desestabilización de los respectivos orbitales enlazante y antienlazante y esto depende de la integral de solapamiento:

$$S_{AB} = \int 1s_A 1s_B d\tau \quad (87)$$

Una integral de solapamiento grande hace que los valores de las energías de estabilización de los estados enlazantes y de desestabilización de los antienlazantes sean grandes.

Hemos construido las funciones de onda electrónicas aproximadas de los dos estados más bajos de energía del H_2^+ , mediante la Combinación Lineal de dos Orbitales Atómicos. **Si quisiéramos obtener las funciones electrónicas aproximadas para otros estados excitados con el fin de disponer de un conjunto de orbitales moleculares del H_2^+ , o si quisiéramos mejorar los resultados, utilizaríamos el mismo método pero construyendo la función variacional de prueba combinando más orbitales atómicos.**

Por ejemplo, para obtener los seis estados σ de menor energía del H_2^+ utilizamos la combinación lineal de las tres funciones hidrogenoides de menor energía (orbitales atómicos) con $m=0$ (para que los OM resultantes sean de tipo σ), para cada átomo. Trabajando como se ha visto anteriormente obtendríamos seis valores de energía $E_1 < E_2 < \dots < E_6$ y seis funciones diferentes $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_6$ de la forma:

$$\phi = c_1 1s_A + c_2 2s_A + c_3 (2p_0)_A + c_4 1s_B + c_5 2s_B + c_6 (2p_0)_B \quad (88)$$

Estas funciones son distintas porque los valores de los coeficientes $c_1, c_2, \dots, c_6$ (que indican la contribución de los orbitales atómicos $1s, 2s, 2p_0$ de cada átomo) son diferentes. Las seis funciones ϕ_i son los seis OM de tipo σ de menor energía:

$\sigma_g 1s; \sigma_u^* 1s; \sigma_g 2s; \sigma_u^* 2s; \sigma_g 2p_z; \sigma_u^* 2p_z$

7.6. Molécula de Hidrógeno, H₂

La molécula de H₂ es la molécula más sencilla que contiene un enlace con un par de electrones, y es probablemente la molécula más estudiada en química cuántica. Tratamos a continuación el estado fundamental.

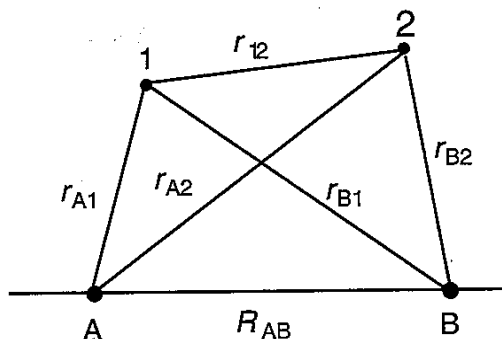


Figura 17. Parámetros geométricos de la molécula de H₂

El hamiltoniano puramente electrónico de esta molécula es:

$$\hat{H}_{\text{ele}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (89)$$

A, B = núcleos $1, 2$ = electrones ∇_k^2 = operador Laplaciana para los electrones

Como en el átomo de He, el término de repulsión entre los electrones impide que la ecuación de Schrödinger sea separable y tenga solución, por lo que hay que utilizar métodos aproximados.

Estudio del estado fundamental: La configuración electrónica es $(\sigma_g 1s)^2$ y la función de onda aproximada que representa este estado viene dada por el determinante de Slater:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (90)$$

Para un problema de dos electrones la función de spin y la espacial son separables y omitir la función de spin no afecta a la integral variacional. Por ello, plantearemos esta integral sólo con la función espacial.

$$E_{\text{var}} = \frac{\iint [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)]^* \hat{H} [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] d\tau_1 d\tau_2}{\iint [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)]^* [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] d\tau_1 d\tau_2} \quad (91)$$

El valor resultante al evaluar esta integral depende de las funciones matemáticas que se utilicen para construir la función que hemos denotado como $\sigma_g 1s$. Recordemos que estamos construyendo los orbitales moleculares como una combinación de funciones:

$$\varphi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (92)$$

Vamos a utilizar las mismas funciones matemáticas que hemos utilizado para el H₂⁺, ya que la finalidad de buscar funciones aproximadas para este sistema era utilizarlas en moléculas poli-electrónicas. Trabajaremos, por tanto, con las funciones siguientes:

$$\sigma_g 1s = \varphi_1 = c_A 1s_A + c_B 1s_B = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (1s_A + 1s_B) \quad (93)$$

$$1s_A = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_A} \quad 1s_B = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_B} \quad (94)$$

En este caso el valor de la carga nuclear efectiva k es diferente, ya que ahora al tener dos electrones, cada uno de ellos está parcialmente apantallado por el otro. Por lo tanto, para la parte espacial de la función de onda electrónica aproximada del estado fundamental tomaremos:

$$\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) = \frac{1}{2+2S_{AB}} [1s_A(1) + 1s_B(1)] \cdot [1s_A(2) + 1s_B(2)] \quad (95)$$

La integral variacional queda:

$$E_{\text{var}} = \frac{\iint [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)]^* \hat{H} [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] d\tau_1 d\tau_2}{\iint [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)]^* [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] d\tau_1 d\tau_2} \quad (96)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} \quad (97)$$

$$\hat{H}_1^0 = \hat{T}_1 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} \quad \} \text{ es } = \hat{H}(\text{H}_2^+) \quad (98)$$

$$\hat{H}_2^0 = \hat{T}_2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} \quad \} \text{ es } = \hat{H}(\text{H}_2^+) \quad (99)$$

El denominador será igual a 1

$$\{ \int |\sigma_g 1s(1)|^2 d\tau_1 \} \{ \int |\sigma_g 1s(2)|^2 d\tau_2 \} = 1 \quad (100)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{var}} = & \iint [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)]^* \hat{H}_1^0 [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \iint [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)]^* \hat{H}_2^0 [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \iint [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)]^* \frac{1}{r_{12}} [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (101)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{var}} = & \int |\sigma_g 1s(2)|^2 d\tau_2 \int [\sigma_g 1s(1)]^* \hat{H}_1^0 [\sigma_g 1s(1)] d\tau_1 \\ & + \int |\sigma_g 1s(1)|^2 d\tau_1 \int [\sigma_g 1s(2)]^* \hat{H}_2^0 [\sigma_g 1s(2)] d\tau_2 \\ & + \iint [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)]^* \frac{1}{r_{12}} [\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (101)$$

$$E_{\text{var}} = 2W_1(\text{H}_2^+) + \iint |\sigma_g 1s(1)|^2 |\sigma_g 1s(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (102)$$

Donde W_1 es la energía puramente electrónica que hemos obtenido para el estado fundamental del H_2^+ .

Para la molécula de hidrógeno, Coulson (1937) obtuvo con estas expresiones un valor de $R_e = 0,732 \text{ \AA}$, muy próximo al verdadero valor medido experimentalmente de $0,742 \text{ \AA}$. Para la energía de disociación obtuvo: $D_e = 3,49 \text{ eV}$; el resultado no es muy bueno, si se compara con el experimental de $D_e = 4,75 \text{ eV}$.

Utilizando funciones matemáticas más complejas y en mayor número para construir los orbitales moleculares ($\phi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i$), se obtuvieron mejoras en la energía de disociación. Sin embargo, llega un momento en el que al añadir más funciones ya no mejora la calidad de la energía: **Límite de Hartree-Fock**.

Para obtener un valor más preciso de la energía de enlace, hay que ir más allá de la aproximación SCF o de Hartree-Fock (que escribe la función como producto de funciones individuales para cada electrón). Esto es, hay que hacer algo más que mejorar las

funciones matemáticas que representan los orbitales moleculares: **Hay que tener en cuenta la correlación electrónica.**

- Una forma de hacerlo es aplicar una **interacción de configuraciones (CI)**: sumar a la función de onda del estado fundamental contribuciones de estados excitados con la misma simetría que el estado fundamental. Esto implica añadir determinantes de Slater adicionales en la descripción de la función de onda.
- También se ha obtenido una función de onda mejorada cuando se **incluye la distancia entre los electrones r_{12}** . Estas funciones son de gran complejidad, pero conducen a un valor de la energía de disociación prácticamente igual al experimental.

A continuación, **nos centraremos en la interacción de configuraciones.**

Vamos a ver cómo influyen las contribuciones de los estados excitados más próximos al fundamental, en la interacción de configuraciones, cuando esta aproximación se utiliza para mejorar el estado fundamental del H_2 .

Previamente, hay que obtener los términos espectroscópicos moleculares que derivan de las diferentes configuraciones electrónicas y ver los que tienen la misma simetría, porque sólo ellos pueden contribuir en la interacción de configuraciones.

Los términos espectroscópicos moleculares se describen de la siguiente forma:

En el centro una letra griega mayúscula, que proviene de adicionar los valores de $\lambda = |m|$ de los distintos electrones. Por ejemplo, si son dos electrones σ : $m = 0$; $0 + 0 = 0$ da un término Σ .

Como superíndice a la izquierda se pone la multiplicidad $(2S+1)$. $S = N^\circ$ Cuántico que cuantiza el módulo del momento angular de spin del conjunto de electrones del OM.

Como subíndice a la derecha, el resultado del producto de la paridad de las dos funciones ($g \cdot g = g$; $u \cdot u = g$; $g \cdot u = u$).

La configuración del estado fundamental es $\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)$ que da lugar a un término espectroscópico de tipo Σ .

Por otra parte, $S=0$ ya que los dos electrones están en el mismo orbital, por lo tanto se tienen que diferenciar en m_s ; Para un electrón $m_s = +1/2$ y para el otro $m_s = -1/2$, por lo tanto $M_s = 0$ y $S = 0$, es decir, la multiplicidad será $= 2S + 1 = 1 \rightarrow {}^1\Sigma$.

Finalmente tenemos el producto de dos funciones pares, por lo que el término será también par: ${}^1\Sigma_g$.

La primera configuración excitada es $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$, es decir un electrón en el nivel fundamental y otro en el siguiente nivel:

Son dos electrones σ $m = 0$; $0 + 0 = 0$. Da un término Σ ; tenemos los dos electrones en dos orbitales moleculares diferentes, por lo tanto dos posibles valores de S ; $S=1$ y $S=0$; ${}^3\Sigma$, ${}^1\Sigma$.

En este caso es el producto de una función par, por una impar, por lo que los términos serán impares. $^3\Sigma_u$, $^1\Sigma_u$. Por lo tanto **no hay contribución de este primer estado excitado ($\sigma_g 1s$)($\sigma_u^* 1s$) a la interacción de configuraciones.**

La configuración del siguiente estado excitado es $(\sigma_u^* 1s)^2$ que tiene un único término espectroscópico, $^1\Sigma_g$. Éste sí tiene la simetría adecuada para contribuir a mejorar la función de onda del estado fundamental.

Entonces una función aproximada mejorada con CI para representar el estado fundamental será:

$$N\{[\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] + c \cdot [\sigma_u^* 1s(1)\sigma_u^* 1s(2)]\} \quad (103)$$

Donde c es un parámetro variacional, N la constante de normalización. $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$ son los orbitales moleculares determinados anteriormente:

$$\sigma_g 1s(1) = \frac{1s_A(1) + 1s_B(1)}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} \quad (104)$$

$$\sigma_u^* 1s(1) = \frac{1s_A(1) - 1s_B(1)}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} \quad (105)$$

$$1s_A(1) = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_{A1}} \quad (106)$$

$$1s_B(1) = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_{B1}} \quad (107)$$

El resultado de este cálculo conduce a una longitud de enlace, $R_e = 0,7500 \text{ \AA}$ y una energía de disociación $D_e = 4,02 \text{ eV}$ frente al de $3,49 \text{ eV}$ sin interacción de configuraciones y de $4,75 \text{ eV}$ el experimental.

De esta forma, introduciendo la contribución de más configuraciones, se pueden mejorar los resultados. Para el estado fundamental, la función de onda con una mezcla de cien términos es indistinguible de la función de onda exacta (se obtiene el mismo valor de energía).

7.7. Método del enlace de valencia

El método del enlace de valencia (EV, o VB por sus siglas en inglés: “*Valence Bond*”) desarrollado por Heitler y London inicialmente para la molécula de hidrógeno, está más relacionado con la idea que tiene el químico de que la molécula está constituida por átomos unidos por enlaces. Sin embargo, hoy en día los cálculos para las energías de las moléculas se hacen de forma mayoritaria con el método de OM.

En el método de EV se considera la molécula formada por *cores* atómicos (núcleos y electrones de capas internas) y electrones de valencia. Para la molécula de hidrógeno los dos electrones que tienen son enlazantes.

Se estudia el proceso de formación del enlace:

- ¿Qué ocurre cuando se aproximan dos átomos de hidrógeno?

Cuando están separados, el hamiltoniano total (molecular) es la suma de dos hamiltonianos atómicos independientes

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B \quad (108)$$

La solución exacta de este Hamiltoniano es:

$$\Psi(1,2) = 1s_A(1)1s_B(2) \quad (109)$$

donde se ha asociado el electrón 1 al átomo *A* y el 2 al *B*.

Otra función igualmente válida sería asociar el electrón 2 al átomo *A* y el 1 al *B*:

$$\Psi(2,1) = 1s_A(2)1s_B(1) \quad (110)$$

Heitler y London trabajaron con una combinación lineal de ambas para la función dependiente de las coordenadas de posición:

$$\psi = c_1 1s_A(1)1s_B(2) + c_2 1s_A(2)1s_B(1) \quad (111)$$

y obtuvieron $R_e = 0,80 \text{ \AA}$ y $D_e = 3,20 \text{ eV}$. Estos resultados no son muy buenos si se comparan con los experimentales: $R_e = 0,742 \text{ \AA}$ y $D_e = 4,75 \text{ eV}$ y algo peores que los encontrados con el método de OM sin mejorar mediante Interacción de Configuraciones: $R_e = 0,732 \text{ \AA}$ y $D_e = 3,49 \text{ eV}$

Los cálculos mejoran incluyendo en la combinación lineal orbitales atómicos $2p_z$ además de los $1s$. Sin embargo, la forma de analizar este efecto es más complicada.

7.8. Comparación de ambos métodos (OM vs. VB)

El estado fundamental de la molécula de H₂ es un singlete y los dos métodos (OM y VB) tienen la misma parte de spin, la diferencia está en la parte orbital.

En el Método de OM la función de onda que utilizamos para el estado fundamental fue:

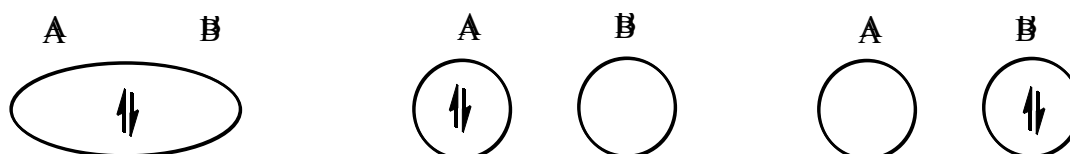
$$\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) = \frac{1}{2+2S_{AB}} [1s_A(1)+1s_B(1)][1s_A(2)+1s_B(2)] \quad (112)$$

$$\phi_{OM} = N[1s_A(1)1s_A(2)+1s_B(1)1s_B(2)+1s_A(1)1s_B(2)+1s_B(1)1s_A(2)] \quad (113)$$

En el Método de EV la función de onda para el estado fundamental es:

$$\phi_{EV} = N'[1s_A(1)1s_B(2)+1s_B(1)1s_A(2)] \quad (114)$$

La función de onda OM-CLOA tiene dos términos adicionales respecto de la de EV que corresponden a la presencia de los dos electrones en el mismo átomo.



Estas dos estructuras del método de OM (adicionales a las que posee en común con el de EV) se llaman iónicas, porque en ellas los dos electrones están sobre un mismo átomo: en el primer caso tenemos: H_A(-) y H_B(+), y en el segundo al contrario: H_A(+); H_B(-), y deben tener igual peso entre ellas puesto que la molécula es simétrica.

Pero estos términos exageran la probabilidad (pequeña) de encontrar los dos electrones en el mismo átomo frente a la de estar uno en cada átomo. Estas estructuras tienen el mismo peso que las otras que hacen un reparto equitativo de la carga electrónica, las denominadas estructuras covalentes.

Por ello, la energía de disociación es menor de lo que debería ser y la curva está muy por encima de donde debería.

Este es un defecto intrínseco de los métodos de OM (que usan el método SCF o HF) porque en ellos:

- La presencia de un electrón en un punto del espacio no modifica la probabilidad de presencia del otro electrón en los diferentes puntos del espacio.
- Es decir, **falta la correlación electrónica**.

Si el electrón 1 está en el orbital $1s_A$, debería ser más probable encontrar el otro electrón, 2, en el $1s_B$ que en el mismo átomo A.

De este modo, el método de OM da un peso excesivo a las estructuras iónicas, frente al peso de las covalentes (les da el mismo peso). Así, cuando se disocia la molécula de hidrógeno en el estado fundamental no da un hidruro y un protón, sino siempre dos átomos de hidrógeno.

Mejora de los resultados

Ambos métodos se mejoran superando las limitaciones fundamentales que presentan.

El método EV se mejora introduciendo una contribución de funciones que representen estructuras iónicas, $1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2)$, que su función de onda original no tiene:

$$\phi_{EV} = N' [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] \quad (115)$$

Si no tenemos en cuenta las estructuras iónicas, consideramos que no existe probabilidad alguna de que los dos electrones estén en algún instante en las proximidades del núcleo A , o en las de B , lo que no es correcto. Tiene que haber una probabilidad finita, aunque sea un valor pequeño, de que los dos electrones estén en cualquier parte del sistema:

$$\phi_{EV+Estruct\ iónicas} = N' [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] + \delta [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] \quad (116)$$

con un valor de δ menor que 1.

De este modo, se incluye la contribución de los términos iónicos, pero con un peso menor que el de los covalentes.

En el método de OM hemos visto que la forma de mejorar las funciones de onda es mediante la interacción de configuraciones.

El primer estado excitado que puede contribuir a mejorar el estado fundamental es $(\sigma_u^* 1s)^2$ y da lugar a la función de onda, que, sin tener en cuenta las constantes de normalización es:

$$\begin{aligned} \phi_{OM+IC} &= \sigma_g 1s(1) \sigma_g 1s(2) + c [\sigma_u^* 1s(1) \sigma_u^* 1s(2)] = \\ &= [1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)] + c [1s_A(1) - 1s_B(1)][1s_A(2) - 1s_B(2)] = \\ &= [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) + 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] + \\ &\quad c [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) - 1s_A(1)1s_B(2) - 1s_B(1)1s_A(2)] = \\ &= (1 + c)[1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] + (1 - c)[1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] \end{aligned} \quad (117)$$

Como no hemos normalizado, podemos dividir todo por $(1 - c)$:

$$\phi_{OM+IC} = [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] + \frac{1+c}{1-c} [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] \quad (118)$$

$$\frac{1+c}{1-c} = \delta \quad (119)$$

y vemos que resulta que, con estas modificaciones:

$$\phi_{OM+Interac.\ Configur.} = \phi_{EV+Estruct\ iónicas} \quad (120)$$

7.9. Modelo de OM para moléculas diatómicas del 1^{er} y 2^o periodo

a) Configuración de las moléculas diatómicas homonucleares según la teoría de OM:

Los tamaños y energías de los OM varían al cambiar la distancia internuclear para cada molécula, y varían también cuando pasamos de una molécula a otra. El parámetro $k(R)$ varía con R , y aumenta al pasar a moléculas con mayor carga nuclear, sobre todo para el OM $\sigma_g 1s$, dando un OM más compacto.

En principio, si considerásemos que sólo se pueden mezclar los OA de la misma naturaleza, los OA $1s$ sólo se mezclarían con los $1s$ para dar los OM $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$; los orbitales atómicos $2s$ se mezclarían con los $2s$ para dar los OM $\sigma_g 2s$ y $\sigma_u^* 2s$; los OA $2p_z$ con los $2p_z$ para dar los OM $\sigma_g 2p_z$ y $\sigma_u^* 2p_z$, etc. La secuencia de energía de los OM formados en moléculas diatómicas sería la que se muestra en la figura 18. En las figuras 19 a 21 se muestran esquemas correspondientes a la formación de los orbitales moleculares.

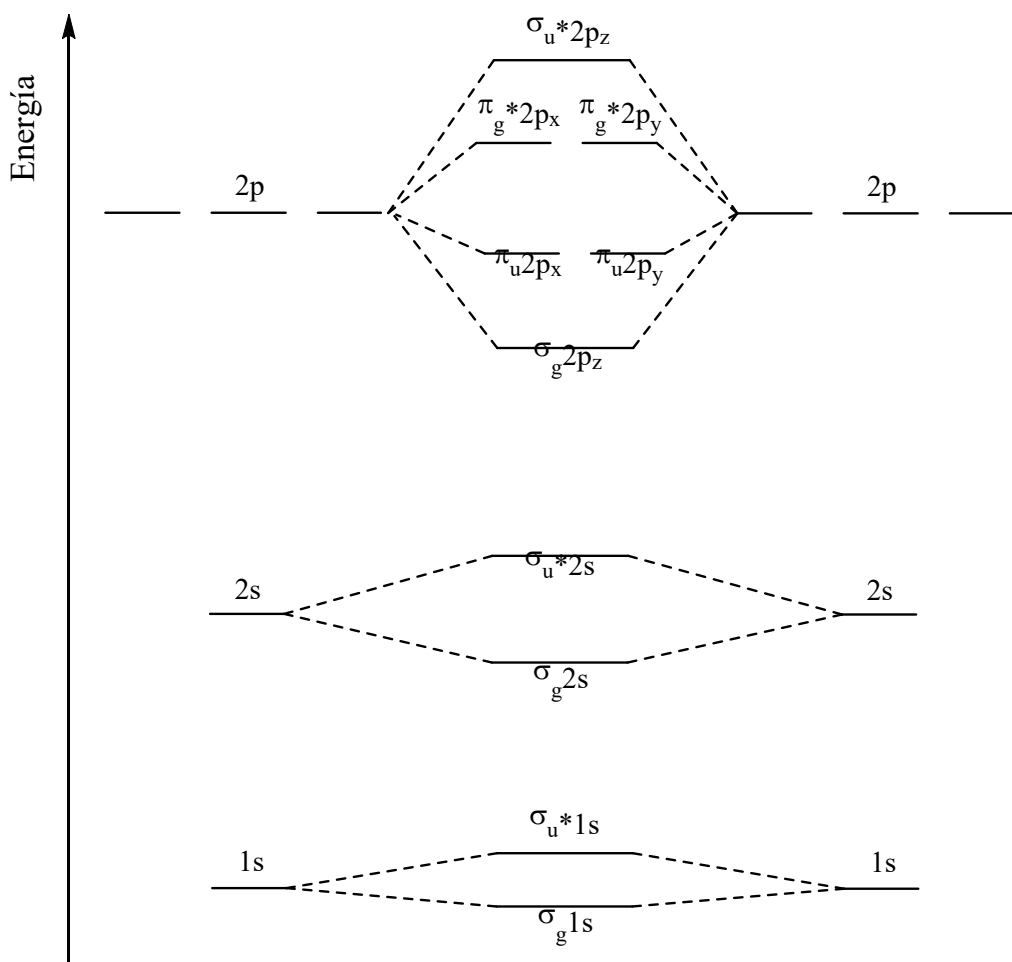


Figura 18. Diagrama de OM para moléculas diatómicas, secuencia de energías.

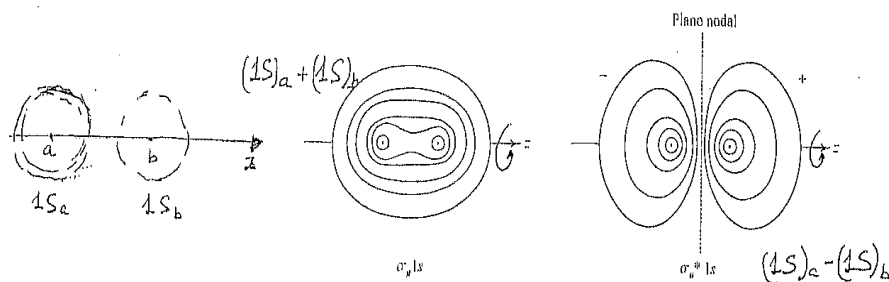


Figura 19. Contorno, para un valor constante, de los OM $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$. Las superficies de contorno tridimensional se generan rotando estas figuras en torno al eje z .

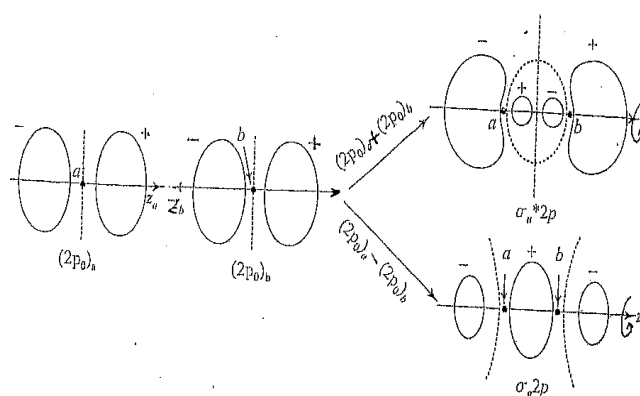


Figura 20. Formación de los OM $\sigma_g 2p$ y $\sigma_u^* 2p$ a partir de los OA $2p_z$. Las líneas de trazos indican las superficies nodales. Los signos sobre los contornos corresponden al signo de la función de onda. Los contornos son simétricos respect al eje z .

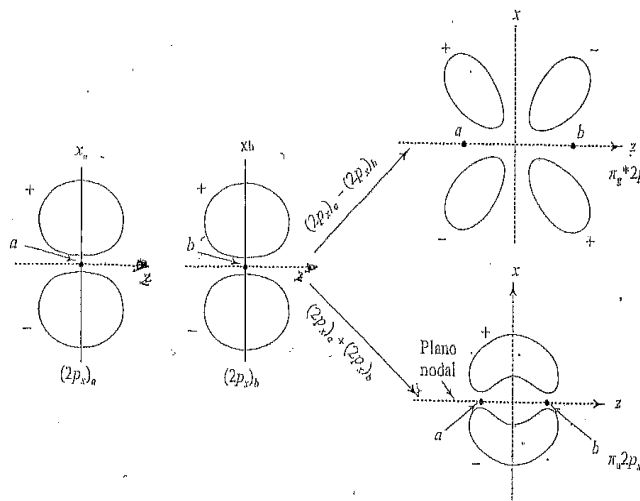


Figura 21. Formación de los OM $\pi_u 2p_x$ y $\pi_g^* 2p_x$ a partir de los OA $2p_x$.

Sin embargo, los OA pueden mezclarse entre sí si tienen la misma simetría y si la diferencia de energía entre ellos no es muy grande. En el caso de las moléculas diatómicas, en las que tradicionalmente se toma como eje z la línea de enlace, los OA ns se pueden mezclar por simetría con los np_z pero no con los np_x ni con los np_y , que estarán dirigidos a los largo de los ejes x e y respectivamente (véase la figura 22).

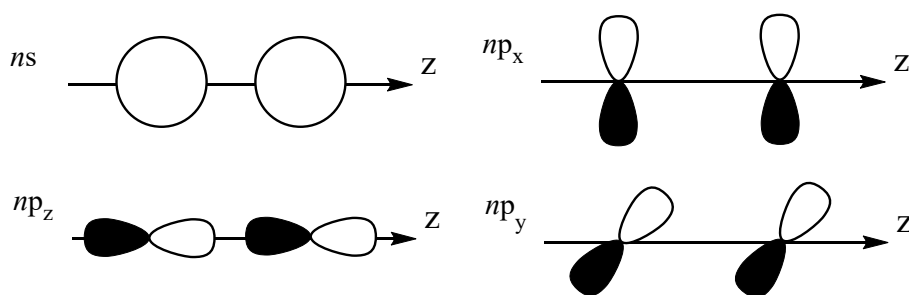


Figura 22. Representación de los OM ns, np_z, np_y y np_x.

Por lo que se refiere a la energía, en la figura 23 se representa la energía de los orbitales atómicos 2s y 2p para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica.

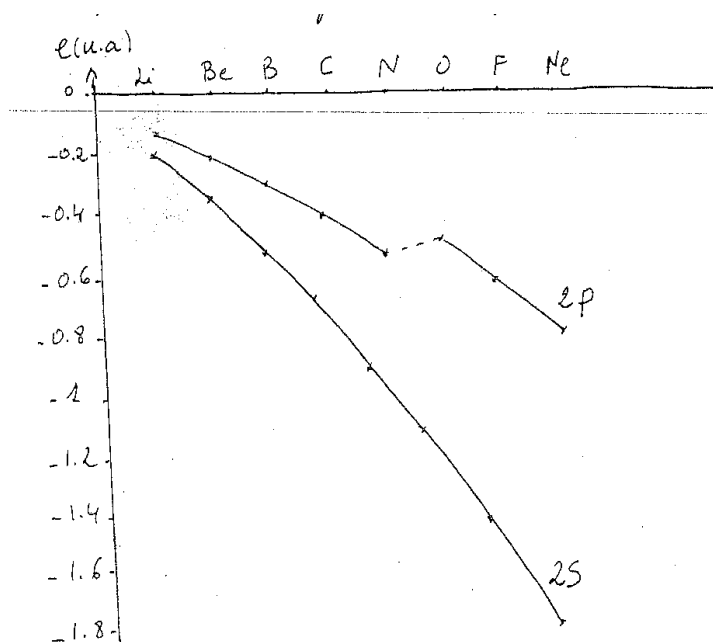
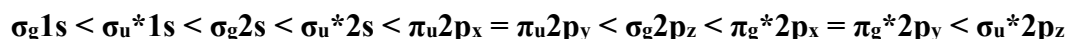


Figura 23. Energía de los orbitales atómicos 2s y 2p para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica

Hasta el nitrógeno, la simetría y las diferencias de energías entre los OA 2s y 2p permiten que estos OA se mezclen entre sí para obtener 4 OM de tipo sigma, dos de ellos ($\sigma_g 2s$ y $\sigma_u^* 2s$) formados con una mayor contribución de los OA 2s que los 2p_z y que están estabilizados (con menor energía) respecto a los $\sigma_g 2s$ y $\sigma_u^* 2s$ del esquema anterior de OM sin mezclar; y otros dos orbitales sigma ($\sigma_g 2p_0$ y $\sigma_u^* 2p_0$) formados con mayor contribución de los OA 2p_z que de los 2s, y que están desestabilizados (mayor energía) respecto de los $\sigma_g 2p_0$ y $\sigma_u^* 2p_0$ del esquema anterior. Se obtiene así el diagrama de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas homonucleares hasta N₂ (inclusive) mostrado en la figura 24.

Por tanto, el orden que se sigue para llenar los OM, al avanzar en la tabla periódica hasta N₂ es el siguiente:



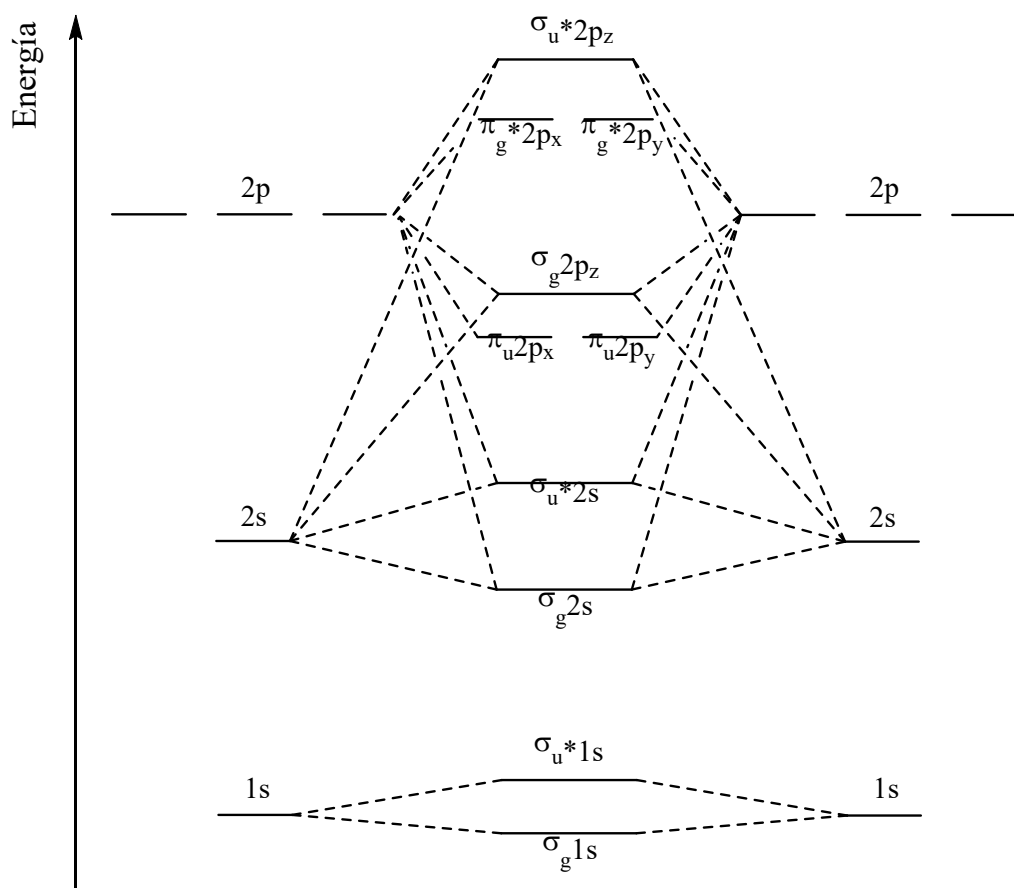


Figura 24. Diagrama de la energía de los OM para las moléculas diatómicas homonucleares hasta N₂ (inclusive). Por motivos visuales, la energía no está a escala, y los orbitales 1s deberían estar más abajo.

Como se observa, todo orbital enlazante se llena antes que el correspondiente antienlazante. Los orbitales π_u y π_g^* están degenerados (degeneración = 2). Los orbitales degenerados $\pi_u 2p_x$ y $\pi_u 2p_y$ tienen una energía ligeramente inferior a la del $\sigma_g 2p_z$.

Debido a que los orbitales 2s y 2p están bastante próximos en energía, la mezcla entre ellos es muy alta. Este efecto proporciona una mayor estabilidad a los orbitales de menor energía que resultan de la combinación ($\sigma_g 2s$ y $\sigma_u^* 2s$), pero hace que se desestabilicen los orbitales de mayor energía ($\sigma_g 2p_z$ y $\sigma_u^* 2p_z$). Por ello, el orbital $\sigma_g 2p_z$ tiene mayor energía que los orbitales $\pi_u 2p_x$ y $\pi_u 2p_y$.

Al pasar del nitrógeno al oxígeno, la diferencia de energía entre los OA 2s y los 2p aumenta considerablemente, y la mezcla entre los orbitales 2s y 2p_z es menos importante que en los casos anteriores. Como consecuencia, el orbital $\sigma_g 2p_z$ tiene menos energía que los $\pi_u 2p_{x/y}$ degenerados. A partir del oxígeno (incluido) se obtiene el siguiente diagrama de orbitales moleculares.

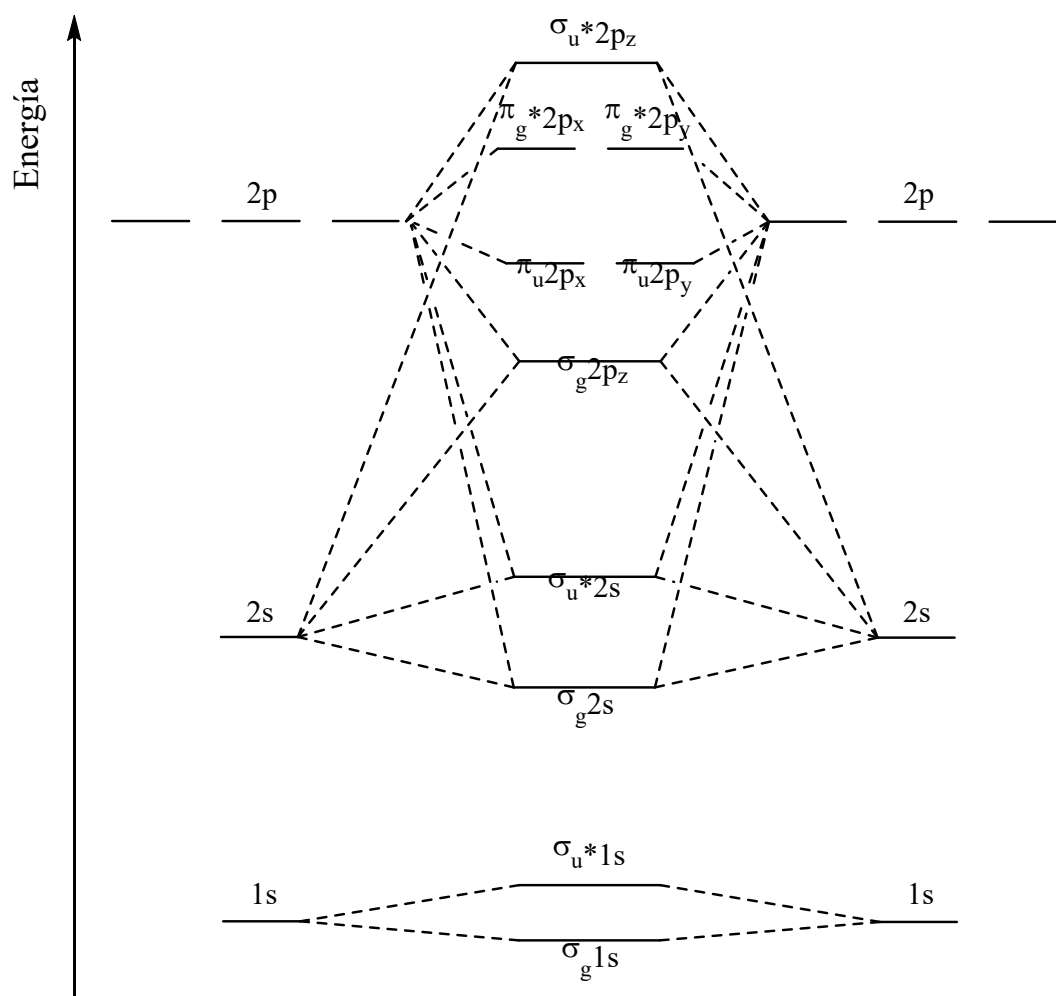


Figura 25. Esquema de la energía para los OM de las moléculas diatómicas O₂, F₂, y Ne₂.

El orden de energía de los OM del esquema de la figura 25 coincide con el primero que se ha expuesto cuando no se había tenido en cuenta la mezcla entre los OA 2s y 2p_z.

En la formación de los OM de estas tres moléculas (O₂, F₂ y Ne₂), sí que existe mezcla de los OA 2s y 2p_z, pero menor que en los OM correspondientes a las moléculas X₂ (siendo X un átomo de la segunda fila de la tabla periódica hasta el átomo de N). Así, la contribución de los orbitales 2p_z en los OM $\sigma_g 2s$ y $\sigma_u^* 2s$ de estas tres moléculas es menor que en el caso anterior, y también es menor la contribución de los orbitales 2s en la formación de los orbitales $\sigma_g 2p_z$ y $\sigma_u^* 2p_z$.

Igual que en los átomos se llenan los OA con los electrones dando lugar a las configuraciones electrónicas correspondientes (por ejemplo, la configuración **1s²2s²** para el estado fundamental del Be); ahora se irán llenando los OM y obtendremos las configuraciones electrónicas moleculares (máximo dos electrones en un OM para cumplir el Principio de Pauli).

El orden de enlace (O.E.) de una molécula diatómica se obtiene como:

$$\text{O.E.} = \frac{1}{2} \cdot (\text{n}^\circ \text{e}^- \text{ enlazantes} - \text{n}^\circ \text{e}^- \text{ antienlazantes}) \quad (121)$$

H₂: ($\sigma_g 1s$)² los dos electrones enlazantes dan un enlace sencillo.

Los dos electrones en el OM $\sigma_g 1s$ con los spines opuestos, dando un término para el estado fundamental: $^1\Sigma_g$

He₂: ($\sigma_g 1s$)²($\sigma_u^* 1s$)². Con dos electrones enlazantes y dos electrones antienlazantes, es de esperar que no haya enlace neto: orden de enlace cero. Esto está de acuerdo con el hecho conocido de que no existe la molécula He₂ en el estado fundamental; la curva de energía potencial $U(R)$ no tiene mínimo.

Sin embargo, si se excita un electrón desde un OM $\sigma_u^* 1s$ a uno más alto enlazante, tendremos tres electrones enlazantes y un electrón antienlazante, orden de enlace uno, de forma que habrá estados excitados enlazantes con mínimo en la curva $U(R)$ de energía potencial. Se han observado en tubos de descarga de gases unas dos docenas de estos estados excitados estables, que, cuando decaen al estado electrónico fundamental dejan de ser estables (el orden de enlace pasa a cero) y entonces la molécula se disocia.

Li₂: ($\sigma_g 1s$)²($\sigma_u^* 1s$)²($\sigma_g 2s$)² será la configuración del estado electrónico fundamental. Tiene dos electrones enlazantes netos, lo que lleva a describir la molécula como con un enlace sencillo Li–Li. Experimentalmente se encuentra que el Li₂ es una especie estable. El exponente en el OA que utilizamos en la expresión matemática para construir en OM de la molécula Li₂ es considerablemente mayor que en el H₂⁺ o en la molécula H₂ debido a que la carga nuclear (Z) es 3 en vez de 1. Esto hace que la representación de la densidad electrónica del orbital **1s** del Li decaiga con mucha mayor pendiente que la del **1s** del H. En consecuencia, el solapamiento entre los dos OA **1s**_{Li} en la molécula de Li₂ será menor y las integrales S_{ab} y H_{ab} serán mucho más pequeñas que para el H₂.

Como resultado, las energías de los OM $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$ del Li₂ están muy próximas entre sí y son casi iguales a la energía de un OA **1s** del Li. Frecuentemente, se escribe la configuración del estado fundamental del Li₂ como KK ($\sigma_g 2s$)² para indicar el cambio despreciable en la energía orbital de las capas internas con la formación de la molécula, es decir en la molécula de Li₂ los OM $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$ están prácticamente como OA. En cambio, el exponente de los OA **2s** en el Li₂ no es mucho mayor que 1 debido a que estos electrones están apantallados por los electrones **1s**.

Be₂: KK($\sigma_g 2s$)²($\sigma_u^* 2s$)². No tiene electrones enlazantes netos. No se observa esta molécula en el estado fundamental.

B₂: KK($\sigma_g 2s$)²($\sigma_u^* 2s$)²($\pi_u 2p$)² con dos electrones enlazantes netos que indican un estado fundamental estable como se encuentra experimentalmente. Los electrones enlazantes son electrones π . Hay dos orbitales $\pi_u 2p$ con la misma energía. De esa configuración electrónica se obtienen dos términos, un singlete y un triplete, y según la regla de Hund el de más baja energía será el de máxima multiplicidad, lo que obligará a que los dos electrones con los espines paralelos estén uno en un OM $\pi_u 2p_x$ y el otro en el $\pi_u 2p_y$ y así la multiplicidad será $2S+1=3$. Experimentalmente se obtiene que el estado fundamental del B₂ es un triplete.

C₂: KK($\sigma_g 2s$)²($\sigma_u^* 2s$)²($\pi_u 2p$)⁴ en el estado fundamental con 4 electrones enlazantes netos, lo que indica un estado fundamental estable con un doble enlace. Todos los espines apareados. El estado fundamental es un singlete.

N₂: $\text{KK}(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$ con 6 electrones netos enlazantes en el estado fundamental, lo que indica un enlace triple de acuerdo con la estructura de Lewis :N≡N:

O₂: $\text{KK}(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$. Espectroscópicamente se observa que en las moléculas diatómicas O₂ y F₂ el orbital $\sigma_g 2p$ tiene menos energía que los $\pi_u 2p$. En el estado fundamental de la molécula O₂, hay 4 electrones enlazantes netos, con el resultado de un doble enlace. Los OM $\pi_g^* 2p_x$ y $\pi_g^* 2p_y$ son degenerados, por lo que habrá un electrón en cada uno de ellos con los espines paralelos (para conseguir la máxima multiplicidad). Esta explicación del paramagnetismo del O₂ fue uno de los primeros éxitos de la teoría de OM.

F₂: $\text{KK}(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4$ con 2 electrones enlazantes netos que dan un enlace simple.

Ne₂: $\text{KK}(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4(\sigma_u^* 2p)^2$. No hay electrones enlazantes netos y por lo tanto no hay enlace en el estado fundamental, lo que concuerda con la evidencia experimental.

Se podría seguir describiendo moléculas diatómicas homonucleares y así Na₂ tiene la configuración $\text{KKLL}(\sigma_g 3s)^2$.

En general, la energía de disociación D_e aumenta al aumentar el orden de enlace mientras que la distancia de equilibrio R_e entre los dos átomos disminuye.

El criterio para designar un OM como enlazante o antienlazante es el de que la energía de disociación, D_e , disminuya o aumente al eliminar un electrón de dicho OM. En la tabla siguiente vemos algunas propiedades de las moléculas diatómicas homonucleares en sus estados electrónicos fundamentales:

Molécula	Término fundamental	Orden de enlace	D_e/eV	$R_e/\text{\AA}$	$\tilde{\nu}_e$
H ₂ ⁺	$^2\Sigma_g^+$	$\frac{1}{2}$	2.79	1.06	2322
H ₂	$^1\Sigma_g^+$	1	4.75	0.741	4403
He ₂ ⁺	$^2\Sigma_u^+$	$\frac{1}{2}$	2.5	1.08	1698
He ₂	$^1\Sigma_g^+$	0	0.0009	3.0	
Li ₂	$^1\Sigma_g^+$	1	1.07	2.67	351.4
Be ₂	$^1\Sigma_g^+$	0	0.10	2.45	
B ₂	$^3\Sigma_g^-$	1	3.1	1.59	1051
C ₂	$^1\Sigma_g^+$	2	6.3	1.24	1855
N ₂ ⁺	$^2\Sigma_g^+$	$2\frac{1}{2}$	8.85	1.12	2207
N ₂	$^1\Sigma_g^+$	3	9.91	1.10	2358
O ₂ ⁺	$^2\Pi_g^+$	$2\frac{1}{2}$	6.78	1.12	1905
O ₂	$^3\Sigma_g^-$	2	5.21	1.21	1580
F ₂	$^1\Sigma_g^+$	1	1.66	1.41	892
Ne ₂	$^1\Sigma_g^+$	0	0.0036	3.1	14

Moléculas diatómicas heteronucleares:

En principio vamos a suponer que los dos átomos tienen números atómicos que difieren sólo ligeramente: por ejemplo, el CO. Se podría considerar el CO como formado a partir de una molécula isoelectrónica de N_2 en la que se produce una transferencia gradual de carga nuclear de un núcleo al otro. Durante esta hipotética transferencia los OM del N_2 se irían transformando lentamente hasta dar los del CO. Por lo tanto, es de esperar que los OM del CO sean parecidos a los del N_2 . Para una molécula diatómica heteronuclear como el CO se utilizan muchos de los razonamientos que hemos visto en el caso de las moléculas diatómicas homonucleares. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en las moléculas heteronucleares, $\hat{H}_{elec}$ ya no es invariante con respecto a la inversión de las coordenadas electrónicas, es decir, $\hat{H}_{elec}$ ya no conmuta con el operador paridad, $\hat{\Pi}$. Así, las funciones matemáticas que representan los OM ya no son simétricas o antisimétricas respecto de la inversión de las coordenadas de los electrones, por lo que desaparecen las propiedades g y u . La notación cambia, los OM de la misma simetría se numeran en orden creciente de energía: $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma\dots$ y $1\pi, 2\pi, 3\pi, 4\pi\dots$

En el caso de las moléculas diatómicas heteronucleares, al igual que en el de las homonucleares, los OM se aproximan mediante combinaciones lineales de OA. Pero ahora, la molécula ya no es simétrica respecto al origen de coordenadas y, por ejemplo, cuando se combinan un OA de cada átomo para formar dos OM (el enlazante y el antienlazante) en el OM enlazante participará más (mayor coeficiente en la combinación lineal) el OA de menor energía, y en el antienlazante el de mayor energía.

Igual que en las moléculas diatómicas homonucleares, por razones de simetría, los OAs se podrán mezclar con los np_z y darán OM σ . Asimismo, en la formación de estas moléculas, habrá que tener en cuenta las diferencias de energía entre los OA; si estas son grandes no se combinarán los OA, incluso los de la misma simetría. El esquema de los OM en una molécula como el CO sería el de las figuras 26 y 27.

Los dos primeros OM son prácticamente los OA $1s$ del oxígeno y del carbono respectivamente, que en la configuración electrónica se simbolizan como **KK**. Cuando los enlaces químicos se han formado los átomos como tal no existen, el sistema químico que tenemos es la molécula y, por lo tanto, los electrones deben estar situados en los OM (no pueden estar en los OA).

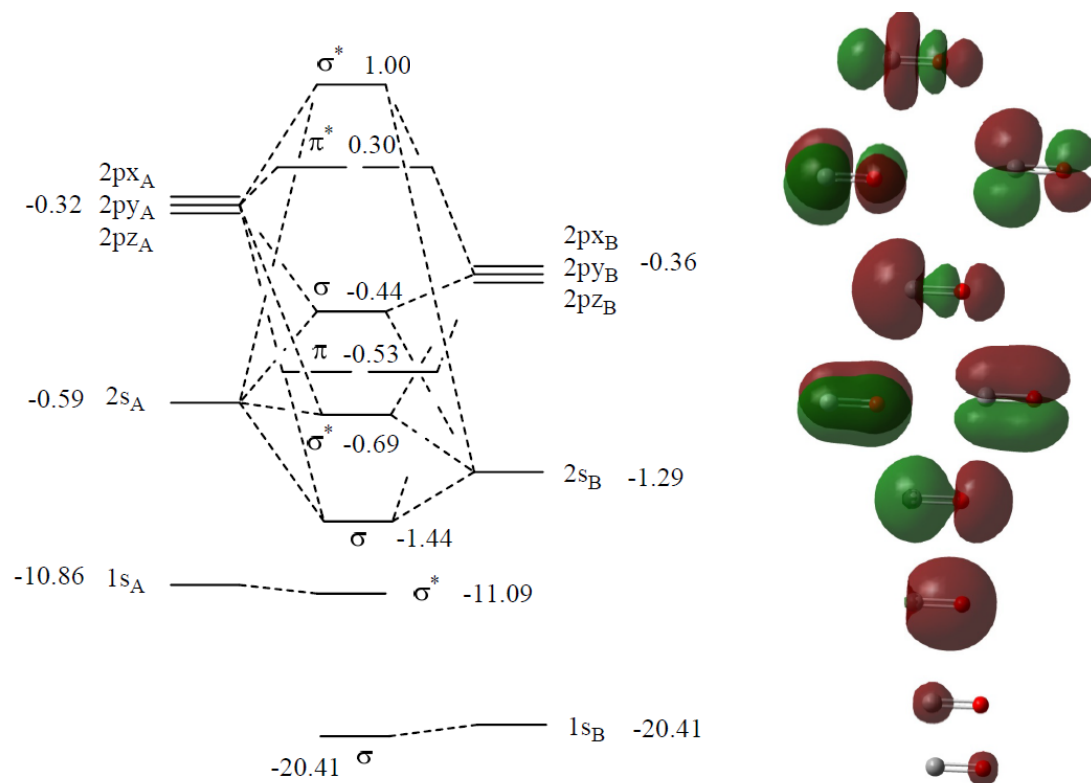


Figura 26. Diagrama de energía de los OM de la molécula de CO en su estado fundamental (singulete). A la derecha la forma de los orbitales moleculares a partir de la superficie de un valor dado de densidad electrónica. En rojo la zona en la que la función orbital es positiva (la función densidad electrónica es siempre positiva) y en verde la zona en la que la función orbital es negativa.

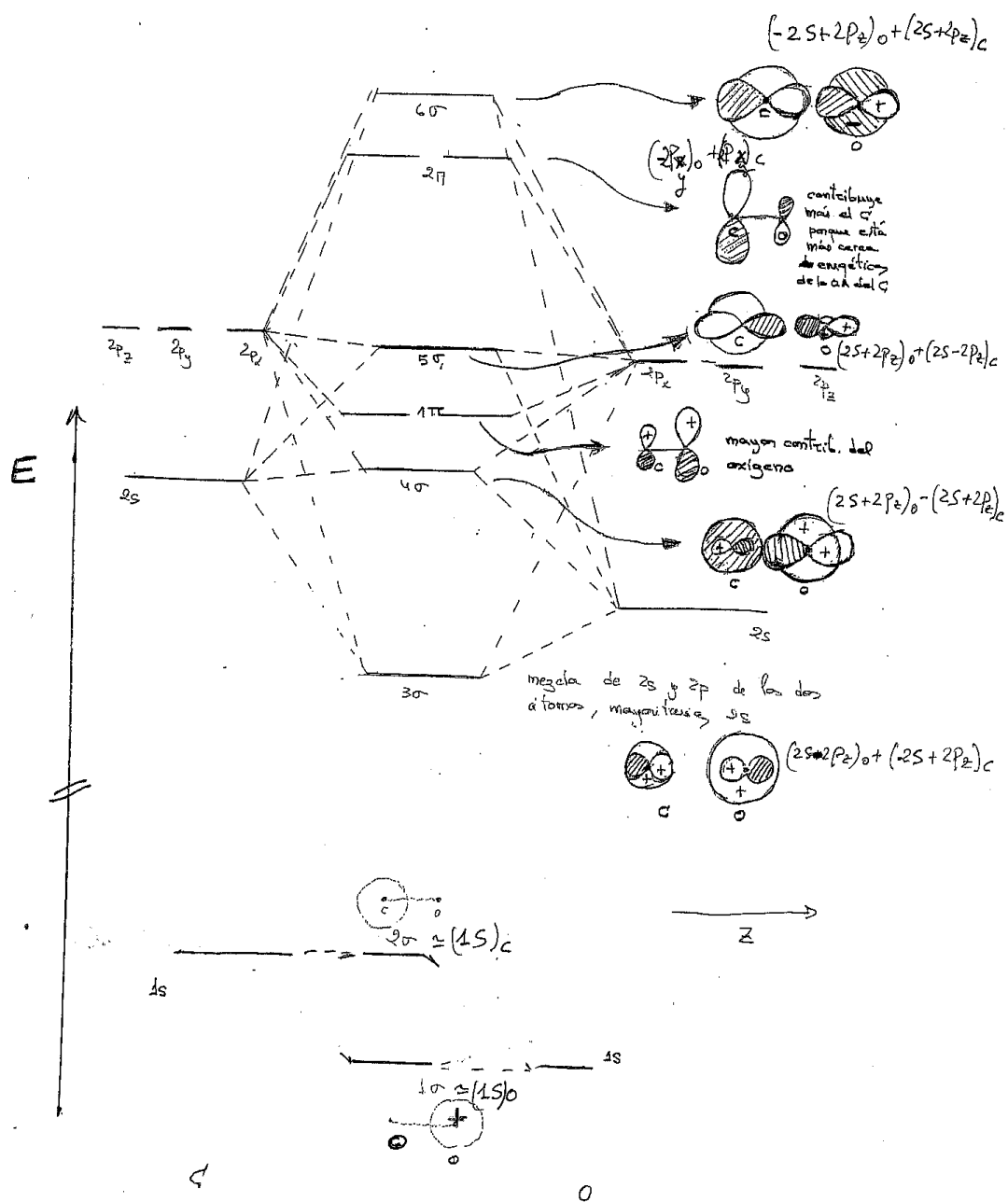


Figura 27. Diagrama de energía de los OM de la molécula de CO en su estado fundamental (singulete). A la derecha, de forma esquemática, la contribución de los orbitales atómicos de cada átomo a cada Orbital Molecular. En blanco la zona en la que la función orbital es positiva y rayada la zona en la que la función orbital es negativa.

En el caso de una molécula con núcleos muy diferentes la situación es distinta. Por ejemplo, en la molécula de HF las configuraciones del estado fundamental de cada átomo son H: $1s$ y F: $1s^2 2s^2 2p^5$. Las subcapas $1s^2$ y $2s^2$ llenas en el flúor participan poco en el enlace, de tal forma que el OM 1σ del HF es prácticamente igual al OA $1s$ del flúor. El OM 2σ del HF es muy semejante al OA $2s$ del flúor (poca contribución de los otros orbitales atómicos a la formación del OM). Al orbital 3σ del HF contribuyen el $1s$ del H

y los orbitales **2s** (muy poco) y **2p_z** del flúor. Los OM **1π** degenerados del HF son los correspondientes OA del flúor (por simetría no se pueden mezclar ni entre sí ni con el **1s** del H). El orbital **4σ** del HF, antienlazante, tendrá contribución del **1s** del H y **2s** (muy poco) y **2p_z** del flúor. Véase la figura 28.

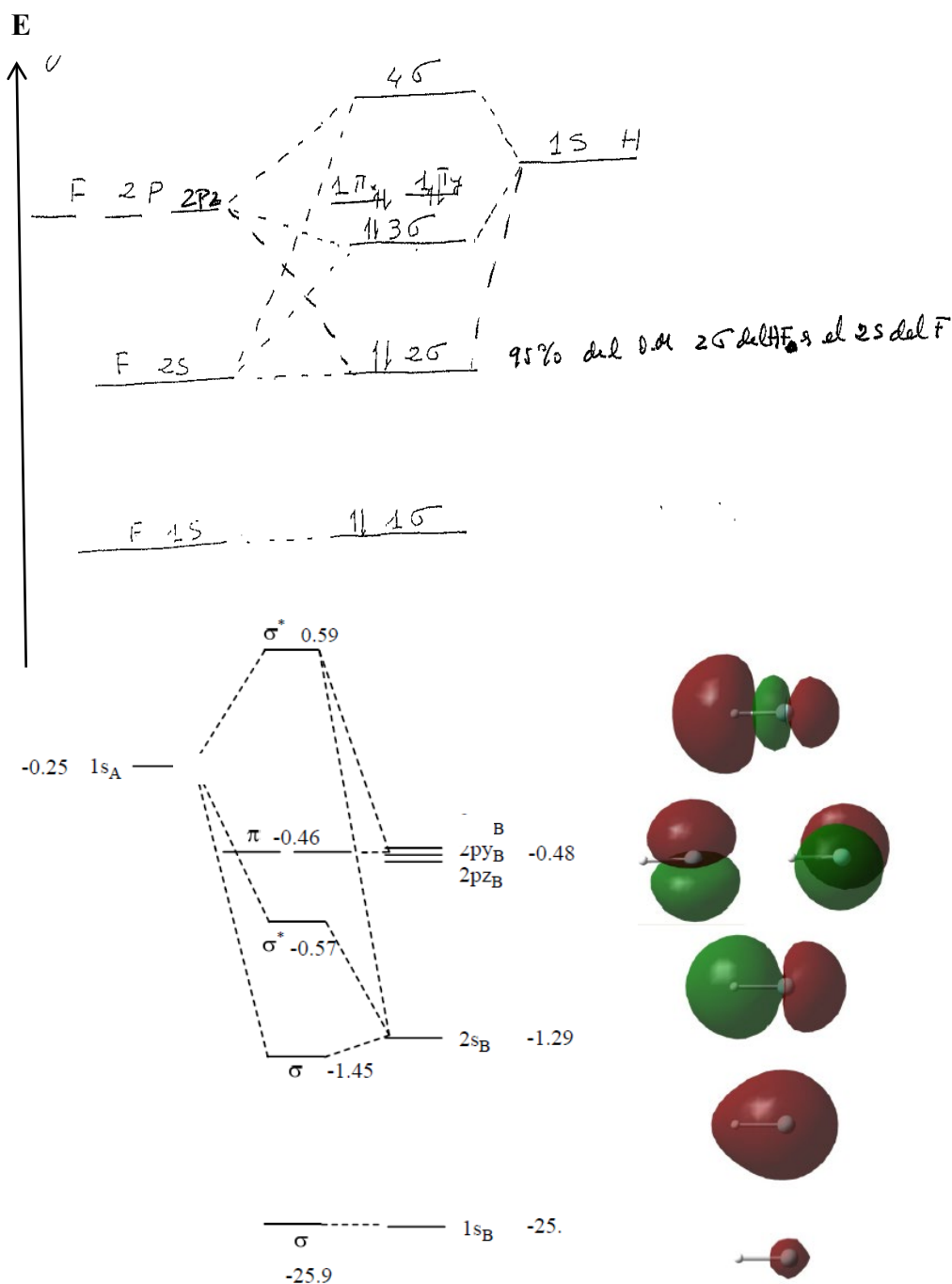


Figura 28. Diagrama de energía de los OM de la molécula de HF en su estado fundamental (singulete). A la derecha la forma de los orbitales moleculares a partir de la superficie de un valor dado de densidad electrónica. En rojo la zona en la que la función orbital es positiva (la función densidad electrónica es siempre positiva) y en verde la zona en la que la función orbital es negativa.

LISTADO DE PROBLEMAS

TEMA1

- 1). Calcula las frecuencias, ν , y el número de ondas de la radiación azul de longitud de onda 455 nm. Expresa los resultados en los sistemas CGS y SI.
- 2). La función trabajo W es la barrera de potencial que un electrón debe vencer para ser capaz de abandonar un metal. Si W es 2 eV ¿cuál es el valor de la frecuencia ν_0 y de la longitud de onda λ de la luz que debemos hacer incidir en el metal para empezar a observar un efecto fotoeléctrico?
- 3). Si la función trabajo de un metal es 1 eV y hacemos incidir sobre él radiación electromagnética de 5000 Å ¿cuál es la velocidad, ν , de los electrones que son extraídos del metal?
- 4). Calcula la velocidad con que son emitidos los electrones en el átomo de Li a consecuencia de la absorción de luz cuya frecuencia expresada en número de ondas es 27778 cm^{-1} , sabiendo que la longitud de onda umbral para la emisión fotoeléctrica del Li es 520 nm.
- 5). Calcula el potencial de ionización del hidrógeno atómico sabiendo que la constante de Rydberg = $109677,6 \text{ cm}^{-1}$.
- 6). La mayor longitud de onda de una línea de una de las series del espectro del átomo de hidrógeno es 1875,6 nm. Determina cuál es esa serie.
- 7). Si tomamos que la luz visible es luz con una longitud de onda entre 4000 y 7000 Å ¿Qué transiciones espectrales del átomo de H serán observables en el espectro visible?
- 8). ¿Cuáles son las longitudes de onda de *a*) un fotón, *b*) un electrón, teniendo cada uno de ellos 1 eV de energía cinética?
- 9). Determina la λ asociada al movimiento de un electrón que lleva la velocidad de $7,00 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Compara el resultado con el que se obtendría si se tratase de una bola de 1 kg de masa moviéndose a la misma velocidad.
- 10). Si un electrón pasa a través de una diferencia de potencial eléctrico de 1 V adquiere una energía de 1 eV. Si se quiere que tenga asociada una onda de longitud de onda de 1 Å ¿Qué diferencia de potencial se le debe aplicar?
- 11). Si la posición de un electrón se mide con una precisión de $\pm 10^{-3} \text{ Å}$ ¿cuál será la máxima precisión para el momento? ¿Habrá algún problema para describir un momento de 10^{-24} Ns ?
- 12). La velocidad de un electrón es de $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y ha sido medida con una precisión de 0,01 %. Determinése la precisión con que se puede localizar la posición de ese electrón. → Tema 2

TEMA 2

13). El operador energía (Hamiltoniano) de un sistema viene dado por:

$$\hat{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{k}{2} x^2$$

a) Demuestra si la función $\psi = Nxe^{-\alpha x^2}$ donde $\alpha = \left(\frac{\pi}{h}\right) \sqrt{mk}$ es o no es función propia de dicho operador. En caso afirmativo, determina el valor de la energía; en caso negativo, determina $\langle E \rangle$.

b) Determina el punto (o puntos) de máxima probabilidad de encontrar a la partícula.

14). Di cuales de las siguientes funciones son función propia del operador $\frac{d^2}{dx^2}$ y halla el valor propio para cada función propia:

a) e^x b) x^2 c) $\sin x$ d) $3\cos x$ e) $\sin x + \cos x$

15). Dada la función:

$S = A e^{i \cdot m \phi}$ siendo m un número entero y ϕ la variable independiente: $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

Encuentra el valor de la constante A para normalizar dicha función.

16). Las funciones de onda: $\psi_1 = A(a^2 - x^2)$ y $\psi_2 = B \cdot x(a^2 - x^2)$

Están definidas en el intervalo: $-a \leq x \leq a$.

a) Normalízalas y demuestra si son ortogonales.

b) Determina el punto de máxima probabilidad de encontrar a la partícula 1. ¿Será el mismo que para la partícula 2?

c) Determina la probabilidad de encontrar a la partícula 1 entre $x = 0$ y $x = \frac{1}{3} \cdot a$.

TEMA 3

17). Comprueba que para una partícula en una caja monodimensional las funciones propias pertenecientes a los valores propios E_1 y E_2 son ortogonales. Haz lo mismo para E_1 y E_3 . Puedes usar que:

$$\int \sin(mx) \cdot \sin(nx) dx = \frac{\sin[(m-n)x]}{2(m-n)} - \frac{\sin[(m+n)x]}{2(m+n)}$$

18). Cada una de las siguientes partículas está localizada en una caja monodimensional de las características recogidas en la tabla:

Partícula	masa/kg	longitud/m
e^-	$9.11 \cdot 10^{-31}$	10^{-10}
H_2	$3.35 \cdot 10^{-27}$	10^{-9}
bola	10^{-1}	10^{-2}

Calcula para cada caso la energía correspondiente al estado fundamental y la diferencia con el nivel adyacente.

19). Calcula la frecuencia correspondiente al paso del nivel $n=1$ al $n=2$ para una partícula de masa $1.031 \cdot 10^{-30}$ kg encerrada en una caja monodimensional de $2 \cdot 10^{-10}$ m de longitud y la de una molécula de O_2 en una caja de 1 cm. Explica la diferencia en cuanto a resultados.

20). En el caso de un electrón confinado en una caja unidimensional de 10 nm de longitud, calcula el número de niveles de energía que estarían entre 9 y 10 eV e indica cuales son.

21). Si tenemos un electrón en una caja de 10 Å de longitud ¿cuál es la longitud de onda de la luz que es absorbida en una transición del estado fundamental al primer estado excitado?

22). Dada una partícula en un pozo de potencial monodimensional ¿cuál es la posición (o posiciones) de máxima probabilidad para la partícula en el tercer nivel?

23). Dada una partícula que se mueve en un pozo de potencial monodimensional ¿en qué nivel existe menor probabilidad de encontrar la partícula en el cuarto derecho de la caja?

24). Calcula la probabilidad de que una partícula en una caja monodimensional se encuentre en el tercio entre $x = L/3$ y $x = 2L/3$; para $n = 1, 2$ y 3.

25). Supongamos que una partícula en un pozo de longitud L está en un estado en el que: $\Psi = 0$, para $x < 0$ y $x > L$, y para $0 \leq x \leq L$:

$$\Psi = \frac{1}{2} e^{-\frac{i\hbar^2 t}{8mL^2\hbar}} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L} + \frac{\sqrt{3}}{2} e^{i\pi t} e^{-\frac{i\hbar^2 t}{2mL^2\hbar}} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}$$

Calcula los posibles resultados de la energía (si ésta se midiera en tiempo t , así como sus respectivas probabilidades).

26). Considera un rotor rígido de masa μ obligado a girar alrededor de un punto fijo en el plano xy .

a) Obtén el operador correspondiente a la energía del rotor.

b) Calcula los estados energéticos permitidos y sus funciones propias.

c) Determina la degeneración de los distintos niveles energéticos.

Ayuda: $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$

27). Un oscilador armónico es un sistema de dos masas m_1 y m_2 desplazables respecto de una posición de equilibrio. Para un desplazamiento x , la fuerza recuperadora es $F = -kx$, siendo k la constante de la fuerza recuperadora.

a) Obtén la energía vibracional del estado fundamental del oscilador armónico sabiendo que viene representado por la función de onda $\psi = N \cdot e^{-ax^2}$. Expresa E en función de la frecuencia del oscilador, ν .

b) Normaliza la función de onda del estado fundamental.

TEMA 4-6

28). Considera un átomo de hidrógeno en el estado fundamental (1s). $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} e^{-r/a}$.

a) Escribe el operador hamiltoniano correspondiente a la energía interna del sistema en coordenadas esféricas. Escribe también el operador energía cinética, $\hat{T}$, y el operador energía potencial, $\hat{V}$.

b) Demuestra que ψ_{1s} no es función propia ni de $\hat{T}$ ni de $\hat{V}$.

c) Demuestra que ψ_{1s} sí es función propia de $\hat{H}$. Obtén el valor de la energía del sistema en función de $\frac{e^2}{2a}$.

d) Obtén el valor medio de la energía cinética, $\langle T \rangle$, y el de la energía potencial, $\langle V \rangle$. Expresa ambos en función de $\frac{e^2}{a}$. Solución: $\langle T \rangle = \frac{e^2}{2a}$; $\langle V \rangle = \frac{-e^2}{a}$.

Ayuda: $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$

29). Considera el orbital 1s del átomo de H. a) ¿En qué punto existe la mayor probabilidad de encontrar al electrón?; b) encuentra el radio de la esfera sobre la cual la probabilidad de encontrar al electrón es máxima; c) halla el radio medio.

30). El orbital 2s del átomo de H tiene la expresión: $\psi_{2s} = N_{2s}(2a - r)e^{-r/2a}$.

Contesta las mismas preguntas que el problema anterior.

31). Calcular la probabilidad de encontrar al electrón 1s del átomo de H entre las esferas de radio r_1 y r_2 en cualquier dirección: $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-r/a}$.

TEMA 6

32). ¿Cuántos e^- pueden ser situados en: a) una capa con número cuántico principal n ; b) una subcapa con números cuánticos n y l ; c) un orbital espacial; d) un orbital-espín?

33). Deduce los niveles de energía del estado fundamental de los 10 primeros elementos e indica en cada caso cuál es el de menor energía.

34). ¿A qué términos da lugar la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$?

35). ¿Cuáles son las configuraciones electrónicas de H^- , Li^+ , O^{2-} , F^- , Na^+ y Hg^{2+} ? ¿Y los términos a que da lugar cada una de las configuraciones?

36). Obtén las configuraciones electrónicas del Si, P, S, Cl y Ar y deduce el nivel de menor energía.

37). Dibuja las posibles orientaciones para el vector de momento angular orbital total de un átomo con $L=3/2$.

38). Por medio de diagramas vectoriales halla los términos que pueden surgir de una configuración d^1 y de una configuración p^1 . Empleando el mismo tipo de diagramas, demuestra que una configuración np^3 da lugar a los términos: ^2P , ^2D , ^4S .

39). Demuestra que un sistema con un número impar de e^- siempre tiene multipletes pares (dobletes, cuartetos, etc) y un sistema con número par de e^- tiene siempre multipletes impares (singletes, tripletes, etc).

40). El símbolo del término para vanadio en el estado fundamental es ^4F . ¿Cuál es el momento angular de espín total y el momento angular orbital total?

41). Determina el nivel de menor energía para los siguientes átomos: O, Cl, V, Ce.

42). Describe las transiciones permitidas que constituyen la estructura fina cuando un átomo de carbono en su nivel fundamental de energía es excitado a una configuración $1s^2 2s^2 2p^3 d$.

Soluciones:

Tema 1

- 1.1. $v = 6,59 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$
 $\bar{v} = 2,20 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} = 2,20 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- 1.2. $v_0 = 4,84 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$
 $\lambda_0 = 6,20 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 620 \text{ nm}$
- 1.3. $v = 7,23 \cdot 10^5 \text{ m/s}$
- 1.4. $v = 6,11 \cdot 10^5 \text{ m/s}$
- 1.5. $E_{1 \rightarrow \infty} = 13,6 \text{ eV}$
- 1.6. $n=3$, serie de Paschen
- 1.7. Las transiciones desde $n_1 = 2$ al $n_2 = 3, 4, 5$ y 6
 $\lambda_e = 3,324 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- 1.8. $\lambda_{foton} = 1,24 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
 $\lambda_{electron} = 1,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
- 1.9. $\lambda_{electron} = 1,039 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,04 \text{ nm}$
 $\lambda_{bola} = 9,466 \cdot 10^{-40} \text{ m} = 9,5 \cdot 10^{-31} \text{ nm}$
- 1.10. $W = 150 \text{ V}$
- 1.11. $\Delta p = 6,626 \cdot 10^{-21} \text{ kg m s}^{-1}$
Será imposible
- 1.12. $\Delta x \geq 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

Tema 2

- 2.13. Sí que es, siendo el v.p. $E = \frac{3h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$
- 2.14. a) sí, 1 b) no c) sí, -1 d) sí, -1 d) sí, -1
- 2.15. $|A| = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$
- 2.16. $A = \sqrt{\frac{15}{16a^5}}$ $B = \sqrt{\frac{105}{16a^7}}$ $\int_{TE} \psi_1^* \psi_2 \, d\tau = 0$

Tema 3

- 3.17. $\int_{TE} \psi_2^* \psi_1 \, d\tau = 0$ $\int_{TE} \psi_3^* \psi_1 \, d\tau = 0$

3.18.

Partícula	masa/kg	longitud (a)/m	E_1 / J	$E_1 - E_2 / \text{J}$
e^-	$9,11 \cdot 10^{-31}$	10^{-10}	$6,01 \cdot 10^{-18}$	$18,03 \cdot 10^{-18}$
H_2	$3,35 \cdot 10^{-27}$	10^{-2}	$1,63 \cdot 10^{-37}$	$4,89 \cdot 10^{-36}$
bola	10^{-1}	10^{-2}	$5,48 \cdot 10^{-63}$	$1,6 \cdot 10^{-62}$

- 3.19. partícula: $v_{1 \rightarrow 2} = 6,03 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$
Molécula O_2 : $v_{1 \rightarrow 2} = 4,68 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- 3.20. son los niveles $n = 49, 50, 51$
- 3.21. $\lambda = 1,099 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
- 3.22. Los máximos para $n=3$ son: $x = \frac{L}{6}, \frac{L}{2}, \frac{5L}{6}$
- 3.23. en el nivel $n=3$

$$3.24.- \quad n=1 \quad \text{Prob}(a/3 < x < 2a/3) = \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi} \left(\sin \frac{4\pi}{3} - \sin \frac{2\pi}{3} \right) = \frac{1}{3} - \frac{\sqrt{3}}{2\pi} = 0,61$$

$$n=2 \quad \text{Prob}(a/3 < x < 2a/3) = \frac{1}{3} - \frac{1}{4\pi} \left(\sin \frac{8\pi}{3} - \sin \frac{4\pi}{3} \right) = \frac{1}{3} - \frac{\sqrt{3}}{4\pi} = 0,20$$

$$n=3 \quad \text{Prob}(a/3 < x < 2a/3) = \frac{1}{3} - \frac{1}{6\pi} (\sin 4\pi - \sin 2\pi) = \frac{1}{3} = 0,33$$

$$3.25. \quad \langle E \rangle = \frac{1}{4} \frac{h^2}{8mL^2} + \frac{3}{4} \frac{h^2}{2mL^2}$$

Dos posibles valores de energía $E_1 = h^2/(8mL^2)$ con una probabilidad de 1/4 y $E_2 = 4h^2/(8mL^2)$ con una probabilidad de 3/4

$$3.26. \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\psi = e^{im\varphi}$$

$$E = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$$

$$3.27. \quad E_0 = \frac{h}{2} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{h}{2} \nu$$

$$E = (n + \frac{1}{2}) h \nu$$

Tema 4

$$4.28. \quad \langle T \rangle = h^2/(8\pi^2 a^2 \mu) \quad \langle V \rangle = -(e')^2/a$$

$$4.29. \quad \text{a) } r = 0;$$

$$\text{b) } r = p;$$

$$\text{c) } \langle r \rangle = 4\pi N_{1s}^2 6p^4/16 \text{ como se obtiene } N_{1s}^2 = 1/(\sqrt{\pi} a^{3/2}) \text{ queda } \langle r \rangle = 3p/2$$

$$4.30. \quad \text{a) } r = 0; \quad |\Psi_{2s}|_{r=0}^2 > |\Psi_{2s}|_{r=4p}^2; \quad \text{b) } r = 5.236p$$

$$4.31. \quad \text{a) } 2n^2; \quad \text{b) } 2(2l+1); \quad \text{c) } 2; \quad \text{d) } 1$$

Tema 6

$$6.32. \quad \text{a) } 2n^2; \text{ b) } 2(2l+1); \text{ c) } 2; \text{ d) } 1$$

$$6.33. \quad \text{Esta recuadrado el nivel de menor energía}$$

$$\text{H: } \boxed{{}^2S_{1/2}}$$

$$\text{He: } \boxed{{}^1S_0}$$

$$\text{Li: } \boxed{{}^2S_{1/2}}$$

$$\text{Be: } \boxed{{}^1S_0}$$

$$\text{B: } {}^2P_{3/2}; \boxed{{}^2P_{1/2}}$$

$$\text{C: } {}^3P_2; {}^3P_1; \boxed{{}^3P_0}; {}^1D_2; {}^1S_0$$

$$\text{N: } \boxed{{}^4S_{3/2}}; {}^2D_{3/2}; {}^2D_{5/2}; {}^2P_{3/2}; {}^2P_{1/2}$$

$$\text{O: } \boxed{{}^3P_2}; {}^3P_1; {}^3P_0; {}^1D_2; {}^1S_0$$

$$\text{F: } \boxed{{}^2P_{3/2}}; {}^2P_{1/2}$$

$$\text{Ne: } \boxed{{}^1S_0}$$

$$6.34. \quad \text{Términos } {}^3P; {}^1P. [\text{Niveles: } {}^3P_2; {}^3P_1; {}^3P_0; {}^1P_0]$$

$$6.35. \quad \text{Las configuraciones de las especies del problema dan lugar todas y cada una de ella a un término } {}^1S_0$$

$$6.36. \quad \text{Los niveles de menor energía son: } {}^3P_0 \text{ para Si; } {}^4S_{3/2} \text{ para P; } {}^3P_2 \text{ para S; } {}^2P_{3/2} \text{ para Cl y } {}^1S_0 \text{ para Ar}$$

- 6.37. 4 posibles orientaciones en el eje z, con valores de $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$, $-3/2$
- 6.38. dp: ^3P , ^1P , ^3D , ^1D , ^3F , ^1F
- 6.39. multiplicidad = $2S+1$, número par de e, S par, número impar de e, S impar
- 6.40. $|L| = \sqrt{12} \hbar/2\pi$; $|S| = (\sqrt{15}/2) \hbar/2\pi$
- 6.41. Los niveles de menor energía son: $^3P_2$ para O; $^2P_{3/2}$ para Cl; $^4F_{3/2}$ para V y $^3H_4$ para Ce
- 6.42. Resultado final: una sola línea permitida $^3P_0 \rightarrow ^3D_1$

TABLAS

Valores de constantes y algunos cambios de unidades:

$$h \text{ (constante de Planck)} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\hbar \text{ (constante de Planck reducida)} = \frac{h}{2\pi}$$

$$m_e \text{ (masa del electrón)} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p \text{ (masa del protón)} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\epsilon_0 \text{ (constante dieléctrica del vacío o permitividad del vacío)} = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^2$$

$$c \text{ (velocidad de la luz en el vacío)} = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{Carga del protón y del electrón} = |1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}|$$

$$a_0 \text{ (radio de Bohr)} = 5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$R \text{ (constante del gas molar)} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

$$R_H \text{ (constante de Rydberg experimental)} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 6,242 \times 10^{18} \text{ eV}$$

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

Tabla de integrales:

$$\int x \operatorname{sen} bx \, dx = \frac{1}{b^2} \operatorname{sen} bx - \frac{x}{b} \cos bx$$

$$\int \operatorname{sen}^2 bx \, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b} \operatorname{sen} (2bx)$$

$$\int x \operatorname{sen}^2 bx \, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4b} \operatorname{sen} (2bx) - \frac{1}{8b^2} \cos (2bx)$$

$$\int x^2 \operatorname{sen}^2 bx \, dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4b} - \frac{1}{8b^3} \right) \operatorname{sen} (2bx) - \frac{x}{4b^2} \cos (2bx)$$

$$\int x e^{bx} \, dx = \frac{e^{bx}}{b^2} (bx - 1)$$

$$\int x^2 e^{bx} \, dx = e^{bx} \left(\frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3} \right)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} \, dx = \frac{n!}{q^{n+1}}, \quad n > -1, q > 0$$

$$\int_0^{\infty} e^{-bx^2} \, dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{1/2}, \quad b > 0$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-bx^2} \, dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \left(\frac{\pi}{b^{2n+1}} \right)^{1/2}, \quad b > 0, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\int_t^{\infty} z^n e^{-az} \, dz = \frac{n!}{a^{n+1}} e^{-at} \left(1 + at + \frac{a^2 t^2}{2!} + \cdots + \frac{a^n t^n}{n!} \right)^{1/2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, a > 0$$

Potencias pares de x (a>0 y n = 0, 1, 2, 3, ...):

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} \, dx = 2 \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} \, dx$$

Potencias impares de x (a>0 y n = 0, 1, 2, 3, ...):

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} \, dx = 0$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} \, dx = \frac{1}{2a}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

Relaciones trigonométricas

$$\cos(a+b) = \cos(a) \cdot \cos(b) - \operatorname{sen}(a) \operatorname{sen}(b)$$

$$\operatorname{sen}(a) \cdot \operatorname{sen}(b) = \frac{1}{2}(\cos(a-b) - \cos(a+b))$$

$$\cos(2a) = \cos^2(a) - \operatorname{sen}^2(a) = 1 - \operatorname{sen}^2(a)$$

$$\operatorname{sen}^2(a) = \frac{1 - \cos(2a)}{2}$$

$$\operatorname{sen}(2a) = 2\operatorname{sen}(a)\cos(a)$$

$$e^{ix} = \cos(x) + i \operatorname{sen}(x)$$

$$e^{i\pi} = -1$$

Funciones Pares e impares (Levine, Química Cuántica, capítulo 4):

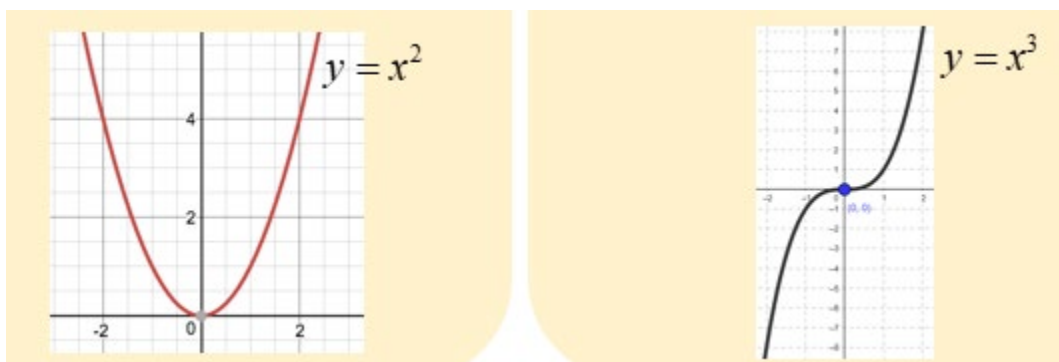
Sea una función $f(x)$, se dice que la función es par si satisface: $f(-x) = f(x)$

Y una función es impar si satisface: $f(-x) = -f(x)$

Ejemplos: las funciones $x^2, e^{-x^2}, \cos x$ y $\cosh x$ son funciones pares ya que $(-x)^2 = x^2$, ...

Las funciones $x^3, \sin x, x e^{-x^2}$ son funciones impares ya que $(-x)^3 = -x^3$

En la figura se muestran dos funciones, una par y otra impar. Se puede apreciar que una función par se ve reflejada a través del eje Y como un espejo. En cambio, una función impar cambia de signo.



La mayor parte de las funciones no son ni pares ni impares, por ejemplo: $e^x, (x + x^2), \ln x$, y $(\sin x + \cos x)$ no son ni pares ni impares.

Ejercicio: determina si las siguientes funciones son pares, impares o ninguna de las dos cosas:

$$a) x \sin x; b) e^{-x^2} \cos x; c) x^2 \sin x; d) e^{ix}$$

Soluciones: a) par; b) par; c) impar; d) no es ni par ni impar

Propiedades útiles de funciones pares/impares:

Par * par = par

Impar * impar = par

Par * impar = impar

$$\frac{d(\text{par})}{dx} = \text{impar} ; \frac{d(\text{impar})}{dx} = \text{par}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\text{impar}) dx = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\text{par}) dx = 2 \int_0^{\infty} (\text{par}) dx$$