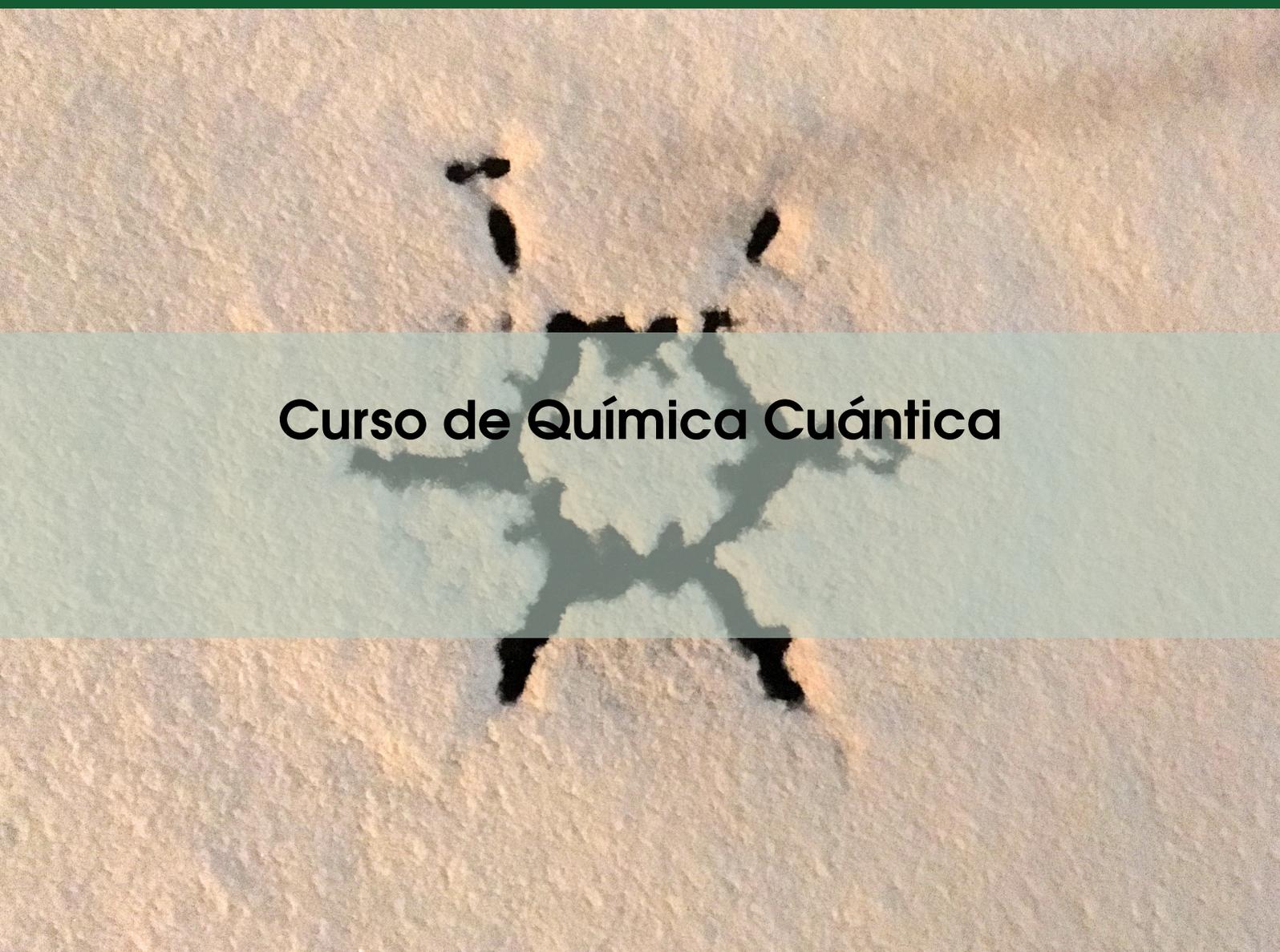




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Iztapalapa

*Colección CBI*

*Libro de texto*



**Curso de Química Cuántica**

Andrés Cedillo

---

# Curso de Química Cuántica

Andrés Cedillo

*Departamento de Química  
Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa*

---

Libro de texto



Casa abierta al tiempo

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

*Rector General*

Dra. Norma Rondero López

*Secretaria General*

Dra. Verónica Medina Bañuelos

*Rectora de la Unidad Iztapalapa*

Dr. Javier Rodríguez Lagunas

*Secretario de Unidad*

Dr. Román Linares Romero

*Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería*

Dr. Rodolfo Palma Rojo

*Coordinador de Extensión Universitaria*

Lic. Adrián Felipe Valencia Llamas

*Jefe de la Sección de Producción Editorial*

---

Curso de Química Cuántica

Primera edición: 2023

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Del. Iztapalapa, C. P. 09340, CDMX, México

ISBN Colección: 978-607-477-998-1

ISBN Volumen: 978-607-28-2870-4

*Impreso en México / Printed in México*

A mis alumnos de los cursos de licenciatura y posgrado que con su paciencia y crítica contribuyeron, y seguramente seguirán contribuyendo, a darle forma a este material.

A todos aquellos que colaboraron en el proceso de convertirlo en una obra escrita y en la revisión del contenido. Un reconocimiento especial a José Pérez-Ortiz Villegas, Nelly Ma. de la Paz González Rivas y José Remy Martínez Aguilar por el entusiasmo y desempeño en las actividades de sus servicios sociales.

## Presentación

Cada día se vuelve más importante la comprensión de los fenómenos químicos a partir de los detalles de la estructura molecular de la materia. Por esta razón, es necesario incluir en el currículo de los estudiantes de Química, tanto de licenciatura como de posgrado, cursos dedicados al estudio de la parte microscópica de la fisicoquímica.

La química cuántica nos proporciona la descripción de la materia a nivel molecular. Esta obra ofrece un tratamiento detallado de la mecánica cuántica de los átomos y las moléculas para los cursos de licenciatura y posgrado enfocados en la fisicoquímica microscópica. También, aborda los métodos de solución de las ecuaciones diferenciales involucradas y las propiedades de las funciones especiales que aparecen en los sistemas microscópicos estudiados.

Es importante mencionar que la teoría cuántica de los sistemas químicos no está limitada al material incluido en esta obra. Sin embargo, dichos avances van más allá de los objetivos que persigue el autor con este contenido. La discusión de los métodos actuales para calcular la estructura electrónica de los átomos, las moléculas y los sólidos requiere del dominio de los temas incluidos aquí. Por lo que, estos temas se deben considerar como un material para especialistas en dicha ramas de la química teórica. Así que, esta obra pretende incluir únicamente los temas fundamentales que se requieren para los cursos generales de la fisicoquímica microscópica.

Para los cursos de licenciatura, se sugiere cubrir parcialmente el contenido los capítulos del uno al trece. En este caso, el instructor debe seleccionar el material de estos capítulos para ajustarlo al tiempo disponible y la profundidad requerida. Los cursos de posgrado permiten cubrir los conceptos más avanzados de los capítulos iniciales y profundizar en los temas asociados con los sistemas multielectrónicos y su interacción con los campos eléctricos y magnéticos, los capítulos del doce al catorce.



## Índice general

<b>1</b>	<b>Los antecedentes de la teoría cuántica.</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Una revisión breve de la mecánica clásica.</b>	<b>15</b>
1.1.1	La mecánica newtoniana.	15
1.1.2	La formulación de Lagrange.	17
1.1.3	La mecánica de Hamilton.	18
<b>1.2</b>	<b>Los orígenes de la mecánica cuántica.</b>	<b>19</b>
1.2.1	La radiación térmica.	19
1.2.2	El efecto fotoeléctrico y otros fenómenos.	20
1.2.3	El modelo atómico de Bohr.	22
<b>1.3</b>	<b>Problemas.</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>Los operadores.</b>	<b>25</b>
<b>2.1</b>	<b>Las propiedades elementales de los operadores.</b>	<b>25</b>
<b>2.2</b>	<b>Los operadores lineales.</b>	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>Las funciones propias y los valores propios de un operador.</b>	<b>27</b>
<b>2.4</b>	<b>Los operadores hermitianos.</b>	<b>27</b>
2.4.1	La delta de Kronecker y la delta de Dirac.	29
<b>2.5</b>	<b>La notación de Dirac.</b>	<b>30</b>
<b>2.6</b>	<b>El operador adjunto.</b>	<b>31</b>
<b>2.7</b>	<b>Problemas.</b>	<b>32</b>
<b>2.A</b>	<b>Diferencias entre la notación de Dirac y la representación de Dirac.</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>Los fundamentos de la mecánica cuántica.</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Los postulados de la mecánica cuántica.</b>	<b>35</b>
<b>3.2</b>	<b>El proceso de medición.</b>	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>La forma de los operadores.</b>	<b>36</b>
<b>3.4</b>	<b>La interpretación de la función de onda.</b>	<b>38</b>
<b>3.5</b>	<b>La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.</b>	<b>39</b>

<b>3.6</b>	<b>El principio de incertidumbre.</b>	<b>39</b>
<b>3.7</b>	<b>Problemas.</b>	<b>40</b>
<b>3.A</b>	<b>La integración de las funciones exponenciales.</b>	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>Algunos problemas unidimensionales.</b>	<b>45</b>
<b>4.1</b>	<b>La partícula encerrada.</b>	<b>45</b>
<b>4.2</b>	<b>La barrera de potencial con una altura finita.</b>	<b>48</b>
4.2.1	Los estados con energía menor que la altura de la barrera, $E < V_0$ .	48
4.2.2	Los estados con energía mayor que la altura de la barrera, $E > V_0$ .	53
4.2.3	El caso con energía igual a la altura de la barrera, $E = V_0$ .	54
<b>4.3</b>	<b>La paridad de las funciones propias.</b>	<b>54</b>
<b>4.4</b>	<b>El pozo de potencial con paredes de altura finita.</b>	<b>55</b>
<b>4.5</b>	<b>Problemas.</b>	<b>57</b>
<b>4.A</b>	<b>La integración numérica de la ecuación de Schrödinger.</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>El oscilador armónico.</b>	<b>61</b>
<b>5.1</b>	<b>El oscilador armónico unidimensional.</b>	<b>61</b>
5.1.1	El cambio de la escala.	61
5.1.2	La solución en series.	62
5.1.3	Los valores propios.	64
5.1.4	La normalización.	65
5.1.5	Los elementos de matriz.	66
<b>5.2</b>	<b>Los operadores de creación y de aniquilación.</b>	<b>67</b>
5.2.1	La ecuación de los valores propios.	68
5.2.2	La función propia del estado basal.	69
<b>5.3</b>	<b>Problemas.</b>	<b>70</b>
<b>5.A</b>	<b>El comportamiento asintótico de las soluciones de la ecuación <math>u'' + (\lambda - \xi^2)u = 0</math>.</b>	<b>71</b>
<b>5.B</b>	<b>Los polinomios de Hermite, <math>H_n(\xi)</math>.</b>	<b>74</b>
5.B.1	La función generadora.	74
5.B.2	Las relaciones de recurrencia.	74
5.B.3	La ecuación diferencial.	74
5.B.4	La fórmula de Rodrigues.	75
<b>6</b>	<b>El momento angular.</b>	<b>77</b>
<b>6.1</b>	<b>Los operadores del momento angular.</b>	<b>77</b>
6.1.1	Los conmutadores.	79
6.1.2	Los operadores de ascenso y descenso.	80
<b>6.2</b>	<b>El método algebraico.</b>	<b>81</b>
6.2.1	Los valores propios.	81
6.2.2	Las funciones propias.	82
<b>6.3</b>	<b>La reducción del problema de dos cuerpos.</b>	<b>85</b>
<b>6.4</b>	<b>El rotor rígido.</b>	<b>86</b>
<b>6.5</b>	<b>El movimiento en un campo magnético no homogéneo.</b>	<b>86</b>
<b>6.6</b>	<b>Los potenciales centrales.</b>	<b>87</b>
<b>6.7</b>	<b>Problemas.</b>	<b>87</b>
<b>6.A</b>	<b>La normalización de las funciones <math>Y_{l,\pm l}</math>.</b>	<b>89</b>

<b>7</b>	<b>Algunos problemas tridimensionales.</b>	<b>91</b>
<b>7.1</b>	<b>La generalización de algunos problemas unidimensionales.</b>	<b>91</b>
7.1.1	La partícula encerrada.	91
7.1.2	El oscilador armónico.	92
<b>7.2</b>	<b>Los potenciales centrales.</b>	<b>93</b>
<b>7.3</b>	<b>El átomo de hidrógeno.</b>	<b>93</b>
7.3.1	La ecuación diferencial radial.	94
7.3.2	La normalización y los valores esperados.	96
7.3.3	La degeneración de los orbitales.	98
7.3.4	Los orbitales reales.	99
7.3.5	La simetría de los orbitales hidrogenoides.	99
<b>7.4</b>	<b>Problemas.</b>	<b>100</b>
<b>8</b>	<b>Los sistemas de partículas idénticas.</b>	<b>101</b>
<b>8.1</b>	<b>La indistinguibilidad de las partículas.</b>	<b>101</b>
8.1.1	Las funciones propias del operador de la permutación de las partículas.	101
<b>8.2</b>	<b>El átomo de helio.</b>	<b>103</b>
8.2.1	El estado basal.	103
8.2.2	El primer estado excitado.	106
<b>8.3</b>	<b>El espín total.</b>	<b>107</b>
<b>8.4</b>	<b>Problemas.</b>	<b>108</b>
<b>9</b>	<b>El método variacional.</b>	<b>109</b>
<b>9.1</b>	<b>La minimización de la energía.</b>	<b>109</b>
<b>9.2</b>	<b>El método de la familia de funciones.</b>	<b>110</b>
9.2.1	Ejemplo. La partícula encerrada entre $[-a, a]$ , con paredes de altura infinita.	110
9.2.2	Ejemplo. El oscilador armónico en una dimensión.	111
9.2.3	Ejemplo. El átomo de helio.	112
<b>9.3</b>	<b>El método de la combinación lineal de funciones.</b>	<b>113</b>
9.3.1	Ejemplo. La partícula encerrada en una dimensión con una base no ortogonal.	114
9.3.2	Ejemplo. La partícula encerrada con un potencial repulsivo en el centro.	116
9.3.3	Ejemplo. El oscilador en un campo de fuerza constante.	117
<b>9.4</b>	<b>Problemas.</b>	<b>120</b>
<b>10</b>	<b>La teoría de perturbaciones.</b>	<b>121</b>
<b>10.1</b>	<b>El desarrollo perturbativo.</b>	<b>121</b>
10.1.1	Los valores propios.	123
10.1.2	La normalización.	123
10.1.3	El desarrollo de las correcciones en la base del hamiltoniano de referencia.	124
<b>10.2</b>	<b>Los estados no degenerados.</b>	<b>124</b>
10.2.1	Ejemplo. El oscilador armónico en un campo de fuerza constante.	126
10.2.2	Ejemplo. El efecto Zeeman en un átomo hidrogenoide.	128
10.2.3	Ejemplo. La interacción de un dipolo magnético con un campo magnético uniforme ( $\vec{\mathfrak{B}} = \mathfrak{B}\vec{k}$ ).	130
10.2.4	Ejemplo. El oscilador armónico con una perturbación cúbica.	131
<b>10.3</b>	<b>Los estados degenerados.</b>	<b>132</b>
10.3.1	Ejemplo. El efecto Zeeman en los orbitales del tipo $p$ .	133
10.3.2	Ejemplo. El acoplamiento espín-órbita en un átomo hidrogenoide.	134

<b>10.4</b>	<b>La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.</b>	<b>139</b>
10.4.1	El tratamiento perturbativo. . . . .	140
10.4.2	Ejemplo. La perturbación armónica. . . . .	141
10.4.3	Ejemplo. La absorción de la radiación electromagnética. . . . .	142
10.4.4	Ejemplo. La absorción de la radiación por un sistema con un potencial central. . . . .	143
<b>10.5</b>	<b>Problemas.</b>	<b>143</b>
<b>11</b>	<b>La suma de los momentos angulares.</b> . . . . .	<b>145</b>
<b>11.1</b>	<b>Los valores propios.</b>	<b>146</b>
<b>11.2</b>	<b>Las funciones propias.</b>	<b>146</b>
<b>11.3</b>	<b>Ejemplo. El momento angular total de un átomo hidrogenoide.</b>	<b>147</b>
11.3.1	Los orbitales del tipo <i>s</i> . . . . .	148
11.3.2	Los orbitales del tipo <i>p</i> . . . . .	148
11.3.3	Los orbitales del tipo <i>d</i> . . . . .	150
<b>11.4</b>	<b>Problemas.</b>	<b>150</b>
<b>12</b>	<b>Los átomos polielectrónicos.</b> . . . . .	<b>151</b>
<b>12.1</b>	<b>El modelo de las partículas independientes.</b>	<b>152</b>
12.1.1	El comportamiento cualitativo. . . . .	153
12.1.2	El átomo de helio. . . . .	153
12.1.3	El modelo polinomial. . . . .	154
<b>12.2</b>	<b>La repulsión como una perturbación.</b>	<b>156</b>
<b>12.3</b>	<b>El teorema virial y el escalamiento.</b>	<b>157</b>
<b>12.4</b>	<b>El método de Hartree.</b>	<b>159</b>
12.4.1	El teorema de Koopmans. . . . .	160
12.4.2	Los orbitales del tipo Slater. . . . .	161
<b>12.5</b>	<b>Los estados cuánticos.</b>	<b>162</b>
12.5.1	Los átomos de capa cerrada. . . . .	163
12.5.2	Los átomos hidrogenoides. . . . .	163
12.5.3	Los átomos con un electrón en su capa abierta. . . . .	163
12.5.4	El grupo del carbono. . . . .	163
12.5.5	Las reglas de Hund. . . . .	165
<b>12.6</b>	<b>La solución de la ecuación de Schrödinger.</b>	<b>166</b>
12.6.1	Los determinantes de $N \times N$ . . . . .	166
12.6.2	Las funciones antisimétricas de $N$ partículas. . . . .	167
12.6.3	Las bases para una partícula. . . . .	168
<b>12.7</b>	<b>Un cálculo del átomo de helio.</b>	<b>168</b>
<b>12.8</b>	<b>Las integrales con los determinantes de Slater.</b>	<b>169</b>
12.8.1	Los operadores de un cuerpo. . . . .	170
12.8.2	Los operadores de dos cuerpos. . . . .	170
<b>12.9</b>	<b>El método de Hartree y Fock.</b>	<b>171</b>
12.9.1	Las ecuaciones de Hartree y Fock. . . . .	171
<b>12.10</b>	<b>Problemas.</b>	<b>173</b>
<b>13</b>	<b>Las moléculas.</b> . . . . .	<b>175</b>
<b>13.1</b>	<b>La aproximación de Born y Oppenheimer.</b>	<b>176</b>
<b>13.2</b>	<b>El método de Hartree y Fock molecular.</b>	<b>178</b>
13.2.1	Los tipos de bases. . . . .	179
13.2.2	La densidad electrónica y el análisis de la población electrónica. . . . .	179

13.2.3	La solución variacional. . . . .	181
13.2.4	Los valores propios. . . . .	183
13.2.5	Ejemplo. El ion molecular $H_2^+$ . . . . .	183
<b>13.3</b>	<b>Los métodos semiempíricos.</b>	<b>185</b>
13.3.1	La aproximación del traslape diferencial nulo, ZDO. . . . .	186
13.3.2	El método de traslape diferencial completamente despreciado, CNDO. . . . .	186
13.3.3	El método de Hückel. . . . .	188
13.3.4	El método de Hückel extendido. . . . .	192
<b>13.4</b>	<b>La solución de la ecuación nuclear para una molécula diatómica.</b>	<b>192</b>
13.4.1	El cambio de las variables. . . . .	193
13.4.2	La aproximación armónica. . . . .	194
13.4.3	La distorsión centrífuga. . . . .	195
13.4.4	El acoplamiento entre la vibración y la rotación. . . . .	195
13.4.5	La distorsión anarmónica. . . . .	196
<b>13.5</b>	<b>La superficie de la energía potencial de las moléculas poliatómicas.</b>	<b>197</b>
<b>13.6</b>	<b>Problemas.</b>	<b>199</b>
<b>14</b>	<b>La interacción con los campos eléctricos y magnéticos. . . . .</b>	<b>201</b>
<b>14.1</b>	<b>Las propiedades como derivadas.</b>	<b>201</b>
<b>14.2</b>	<b>Los efectos del campo eléctrico.</b>	<b>202</b>
14.2.1	Ejemplo. El átomo hidrogenoide en un campo eléctrico uniforme. . . . .	202
14.2.2	Ejemplo. El efecto Stark en una molécula lineal. . . . .	204
<b>14.3</b>	<b>Las interacciones magnéticas.</b>	<b>207</b>
14.3.1	El efecto Zeeman. . . . .	207
14.3.2	La interacción del campo magnético con el espín nuclear. . . . .	208
14.3.3	La interacción entre los espines nucleares. . . . .	210
14.3.4	La resonancia del espín electrónico. . . . .	214
<b>14.4</b>	<b>Problemas.</b>	<b>218</b>
<b>15</b>	<b>Bibliografía. . . . .</b>	<b>219</b>
<b>A</b>	<b>El movimiento de una partícula bajo el efecto de un potencial central. . . . .</b>	<b>221</b>
<b>A.1</b>	<b>Las ecuaciones de Newton.</b>	<b>221</b>
<b>A.2</b>	<b>Las ecuaciones de Lagrange.</b>	<b>222</b>
<b>A.3</b>	<b>Las ecuaciones de Hamilton.</b>	<b>223</b>
<b>A.4</b>	<b>Ejemplo. Un potencial central atractivo inverso con la distancia.</b>	<b>223</b>
<b>A.5</b>	<b>Ejemplo. Las órbitas circulares.</b>	<b>224</b>
<b>A.6</b>	<b>Problemas.</b>	<b>225</b>
<b>B</b>	<b>El principio de incertidumbre. . . . .</b>	<b>227</b>
<b>B.1</b>	<b>Las funciones de onda gaussianas.</b>	<b>228</b>
<b>B.2</b>	<b>Otros tipos de funciones.</b>	<b>230</b>
<b>B.3</b>	<b>La demostración de la ecuación (B.5).</b>	<b>232</b>
<b>B.4</b>	<b>Problemas.</b>	<b>232</b>
<b>C</b>	<b>Una aproximación para las moléculas con enlaces dobles conjugados. . . . .</b>	<b>233</b>
<b>C.1</b>	<b>Los <i>trans</i>-poliacetilenos.</b>	<b>233</b>

C.2	Problemas.	235
<b>D</b>	<b>Los estados discretos del pozo finito.</b> .....	<b>237</b>
D.1	Un resumen del problema.	237
D.2	La transformación de la ecuación trascendente.	238
D.3	Problemas.	240
<b>E</b>	<b>Los orbitales moleculares de un compuesto aromático.</b> .....	<b>241</b>
E.1	El análisis de los resultados de un cálculo molecular.	241
E.2	Problemas.	242
<b>F</b>	<b>Los orbitales moleculares de la molécula HCN.</b> .....	<b>251</b>
F.1	Los orbitales moleculares.	251
F.2	Algunas propiedades observables.	252
F.3	Problemas.	252





## 1. Los antecedentes de la teoría cuántica.

En el último cuarto del siglo XIX, se tenía la percepción que todos los fenómenos físicos podían ser descritos satisfactoriamente usando los conocimientos establecidos hasta aquel período. Sin embargo, el grado de avance de las técnicas de medición empezaba a generar resultados que no podían ser explicados por las teorías aceptadas. Dichos experimentos estaban asociados con fenómenos en donde las interacciones a nivel molecular jugaban un papel fundamental. Estas discrepancias aumentaron el interés por mejorar los métodos de medición, con la esperanza de que los nuevos resultados estuvieran en concordancia con las teorías aceptadas en aquel momento. Desafortunadamente, las nuevas técnicas no cambiaron el panorama. Más aún, dieron origen a más casos que la teoría no podía explicar. Esta acumulación de evidencias generó la necesidad de un marco teórico nuevo que permitiera comprender las interacciones que ocurren entre los componentes fundamentales de la materia. Como resultado de estas observaciones surgieron muchos intentos de modificar las leyes clásicas. Pero, sólo con el establecimiento de la mecánica cuántica fue posible contar con un modelo que permite entender los fenómenos microscópicos.

En este capítulo se presenta una revisión muy breve de la mecánica clásica, ya que juega un papel muy relevante aún en la mecánica cuántica. Adicionalmente, se presentan algunos de los experimentos que jugaron un papel decisivo en el surgimiento de esta teoría.

### 1.1 Una revisión breve de la mecánica clásica.

#### 1.1.1 La mecánica newtoniana.

La versión más conocida de la mecánica clásica es la mecánica newtoniana. Las propiedades dinámicas de un sistema, descrito por las características de las partículas que lo componen y las fuerzas entre ellas, provienen de la solución de las ecuaciones de Newton,

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (1.1)$$

Para un conjunto de coordenadas y velocidades iniciales, este sistema de ecuaciones diferenciales acopladas permite obtener la trayectoria de cada una de las partículas,  $\vec{r}_i(t)$ , y todas las propiedades mecánicas del sistema, a lo largo del tiempo.

Se dice que un sistema es conservativo, si las fuerzas que actúan en él provienen de una función denominada la energía potencial  $V = V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , a través de la ecuación

$$\vec{F}_i = -\nabla_i V. \quad (1.2)$$

En este caso, la energía total del sistema, la suma de la energía cinética y la potencial, es una constante,

$$E = \frac{1}{2} \sum_i m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \cdot \frac{d\vec{r}_i}{dt} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \text{const.} \quad (1.3)$$

En general, un problema de  $N$  partículas en tres dimensiones conduce a un sistema de  $3N$  ecuaciones diferenciales de segundo orden.

- **Ejemplo 1.1.** El oscilador armónico representa a una partícula de masa  $m$  sujeta por un resorte. La constante de fuerza del resorte,  $k$ , cumple con la ley de Hooke,

$$F = -kx, \quad k > 0. \quad (1.4)$$

En este caso, la ecuación de Newton es unidimensional y tiene la forma siguiente,

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx, \quad x'' + \frac{k}{m}x = x'' + \omega^2x = 0, \quad (1.5)$$

en donde  $\omega^2 \equiv \frac{k}{m} > 0$ . La solución general de esta ecuación corresponde a la función oscilatoria

$$x(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t, \quad (1.6)$$

en donde las constantes  $A$  y  $B$  dependen de las condiciones iniciales,

$$A = x(0), \quad B\omega = x'(0). \quad (1.7)$$

La energía potencial del oscilador armónico satisface la ecuación

$$F = -kx = -\frac{dV(x)}{dx}. \quad (1.8)$$

Por lo tanto,

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (1.9)$$

Así, la energía es una constante,

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}m\omega^2[-A \sin \omega t + B \cos \omega t]^2 + \frac{1}{2}m\omega^2[A \cos \omega t + B \sin \omega t]^2 \\ &= \frac{1}{2}m\omega^2[2A^2 + 2B^2] = m\omega^2[A^2 + B^2]. \end{aligned} \quad (1.10)$$

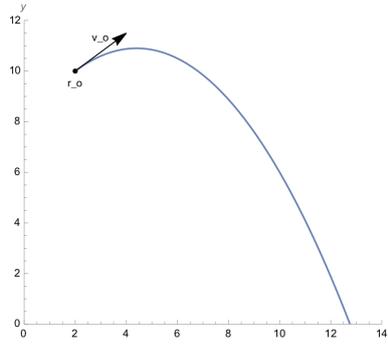
- **Ejemplo 1.2.** El tiro parabólico es un problema mecánico que requiere de dos dimensiones. Para la posición y la velocidad iniciales, Figura 1.1,

$$\vec{r}_0 = \begin{pmatrix} x(0) \\ z(0) \end{pmatrix}, \quad \dot{\vec{r}}_0 = \begin{pmatrix} \dot{x}(0) \\ \dot{z}(0) \end{pmatrix}, \quad (1.11)$$

las ecuaciones del movimiento determinan la trayectoria y las propiedades dinámicas. En este caso, tanto la posición como la fuerza son vectores. Sin embargo, es posible separar el problema en sus componentes cartesianas. La solución de las ecuaciones del movimiento se obtiene por integración directa,

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -mg \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = m \begin{pmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{z} \end{pmatrix}, \\ \ddot{x} &= 0: \quad x(t) = A + Bt, \quad \dot{x}(t) = B, \\ \ddot{z} &= -g: \quad z(t) = C + Dt - \frac{1}{2}gt^2, \quad \dot{z}(t) = D - gt, \\ V(x, z) &= mgz, \quad E = m[\frac{1}{2}(B^2 + D^2) + gC]. \end{aligned}$$

Nuevamente, de la solución de la ecuación de Newton, se obtiene que la energía es una constante.



**Figura 1.1:** Las condiciones iniciales del tiro parabólico.

### 1.1.2 La formulación de Lagrange.

Una forma equivalente de la mecánica de Newton es la formulación de Lagrange. En este esquema se utiliza un conjunto de coordenadas que son relevantes para el problema que se desea analizar, denominadas las coordenadas generalizadas. Primero se construye una cantidad llamada la función lagrangiana o el lagrangiano del sistema. Las ecuaciones del movimiento se obtienen derivado a esta cantidad. Este proceso se describe a continuación.

Por simplicidad, considere a un sistema conservativo. Las ecuaciones del movimiento, en el sistema de coordenadas cartesianas, son

$$F_i = \frac{d}{dt}(m_i \dot{x}_i) = -\frac{\partial V}{\partial x_i}. \quad (1.12)$$

Las componentes de la energía son  $V = V(x_1, \dots, x_{3N})$  y  $T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2$ . Entonces,

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = m_i \dot{x}_i. \quad (1.13)$$

Así, las ecuaciones de Newton toman la forma siguiente,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = -\frac{\partial V}{\partial x_i}. \quad (1.14)$$

En general, las  $n$  coordenadas relevantes del sistema se designan con los símbolos  $q_i$ , para  $1 \leq i \leq n \leq 3N$ . Entonces,

$$q_i = q_i(x_1, \dots, x_{3N}, t), \quad (1.15)$$

en donde estas coordenadas pueden ser distancias, ángulos, etc. El lagrangiano del sistema se define así,

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(q_1, q_2, \dots, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots) \equiv T - V. \quad (1.16)$$

En este caso, las ecuaciones del movimiento quedan en la forma siguiente,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}. \quad (1.17)$$

Estas  $n$  ecuaciones diferenciales acopladas de segundo orden son las ecuaciones de Lagrange.

- **Ejemplo 1.3.** Cuando el movimiento ocurre en un plano y se usan coordenadas polares,  $q_1 = r$  y  $q_2 = \phi$ , el lagrangiano toma la forma

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) - V(r, \phi). \quad (1.18)$$

Entonces, las ecuaciones del movimiento quedan en términos de las coordenadas relevantes,

$$\frac{d}{dt}(m\dot{r}) = m\dot{r}\dot{\phi}^2 - \frac{\partial V}{\partial r}, \quad \frac{d}{dt}(mr^2\dot{\phi}) = -\frac{\partial V}{\partial \phi}. \quad (1.19)$$

Para una órbita circular,  $\dot{r} = 0$ . Así que,

$$mr\dot{\phi}^2 = \frac{\partial V}{\partial r} = -F_r, \quad mr^2\ddot{\phi} = -\frac{\partial V}{\partial \phi}, \quad (1.20)$$

en donde la primera ecuación contiene a la fuerza centrípeta.

En el movimiento circular uniforme, la velocidad angular es una constante,  $\dot{\phi} = \text{const}$ . Por lo que, se obtienen las condiciones siguientes,

$$mr\dot{\phi}^2 = -F_r = \text{const}, \quad \frac{\partial V}{\partial \phi} = 0. \quad (1.21)$$

Además, el momento angular,  $L = mr^2\dot{\phi}$ , se conserva y el potencial sólo depende de la variable radial.

### 1.1.3 La mecánica de Hamilton.

Un esquema alternativo para los sistemas conservativos es la formulación de Hamilton. Esta variante utiliza a las coordenadas y los momentos generalizados como sus variables básicas. La formulación de Hamilton es especialmente interesante en esta obra. Ya que, la mecánica cuántica toma como punto de partida los conceptos de la mecánica de Hamilton.

El lagrangiano permite definir al momento conjugado de la coordenada  $q_i$ ,

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}. \quad (1.22)$$

Cuando el lagrangiano no depende explícitamente de la coordenada generalizada  $q_i$ , las ecuaciones de Lagrange, ecuación (1.17), conducen a

$$\frac{dp_i}{dt} = 0. \quad (1.23)$$

Esto es,  $p_i$  es una constante de movimiento.

El hamiltoniano de un sistema se define como

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}(q_1, \dots, p_1, \dots, t) \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}, \quad (1.24)$$

y las ecuaciones del movimiento (las ecuaciones de Hamilton) toman la forma siguiente,

$$\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial q_i} = -\dot{p}_i. \quad (1.25)$$

En este caso, se obtienen  $2n$  ecuaciones diferenciales de primer orden. Para un sistema conservativo, el hamiltoniano coincide con la energía total,

$$\mathfrak{H} = T + V = E. \quad (1.26)$$

- **Ejemplo 1.4.** Del ejemplo 1.3, se tiene que, los momentos conjugados de una partícula que se mueve en el plano son

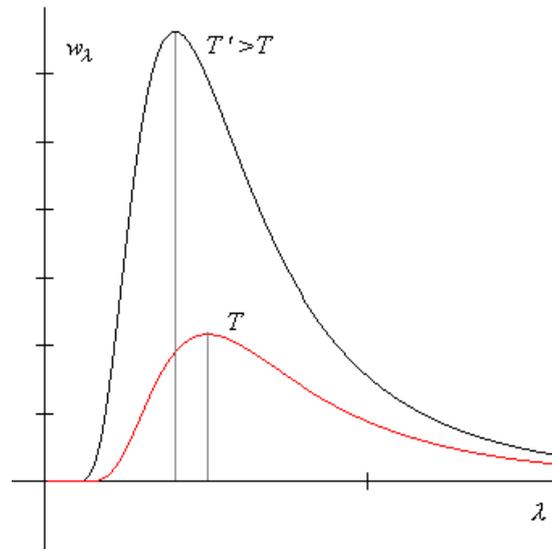
$$p_r = m\dot{r}, \quad p_\phi = mr^2\dot{\phi}. \quad (1.27)$$

Por lo que, el hamiltoniano queda en la forma siguiente,

$$\mathfrak{H} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2} + V. \quad (1.28)$$

En este caso, las cuatro ecuaciones de movimiento son

$$\dot{r} = \frac{p_r}{m}, \quad \dot{p}_r = \frac{p_\phi^2}{mr^3} - \frac{\partial V}{\partial r}, \quad (1.29)$$



**Figura 1.2:** La distribución espectral de la radiación térmica para dos temperaturas diferentes.

$$\dot{\phi} = \frac{p_{\phi}}{mr^2}, \quad \dot{p}_{\phi} = -\frac{\partial V}{\partial \phi}. \quad (1.30)$$

En un sistema con un potencial central,  $V = V(r)$ , el momento angular,  $p_{\phi}$ , es una constante del movimiento. Adicionalmente, en el movimiento circular uniforme,  $r = \text{const}$ ,  $p_r = 0$  y  $p_{\phi} = \text{const}$ . Por lo tanto, se obtiene la siguiente condición para una órbita circular,

$$\frac{p_{\phi}^2}{mr^3} = \frac{\partial V}{\partial r}. \quad (1.31)$$

En el apéndice A, *El movimiento de una partícula bajo el efecto de un potencial central*, se analizan algunos ejemplos y se compara el uso de las tres versiones de la mecánica clásica que se presentan en este capítulo.

## 1.2 Los orígenes de la mecánica cuántica.

A finales del siglo XIX, surgieron muchas evidencias experimentales que, eventualmente, dieron origen a la mecánica cuántica. En esta sección se presentan algunos casos importantes.

### 1.2.1 La radiación térmica.

En aquella época, se analizó la distribución espectral de la radiación que emite un cuerpo, como función de la temperatura (el problema de la radiación térmica). La potencia total emitida por unidad de área,  $W$ , tiene un comportamiento sencillo con la temperatura y está descrito por la ley de Stefan y Boltzmann,

$$W = \sigma T^4. \quad (1.32)$$

Esta ecuación se deduce a partir de algunos argumentos termodinámicos.

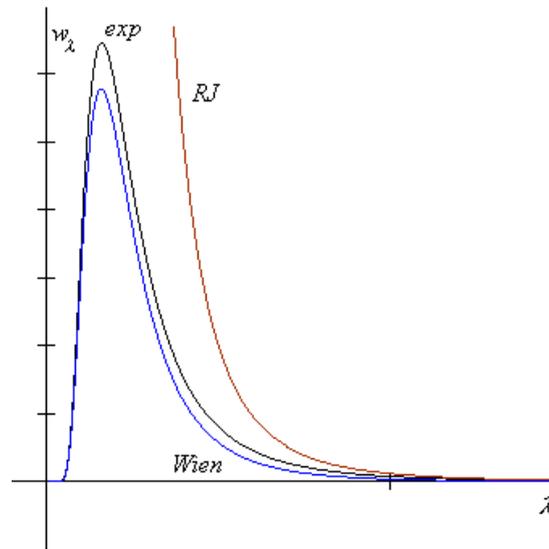
Adicionalmente, la distribución espectral de la radiación, Figura 1.2, presenta un máximo. La posición del máximo depende de forma inversa con la temperatura,

$$\lambda_{\text{max}} T = \text{const}. \quad (1.33)$$

A esta expresión se le conoce como la ley de Wien.

Los modelos clásicos fueron incapaces de proveer un modelo apropiado para describir el comportamiento de la Figura 1.2. Las leyes conocidas en aquel momento conducen a la ecuación de Rayleigh y Jeans,

$$w_{\lambda}^{\text{RJ}} = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}, \quad (1.34)$$



**Figura 1.3:** La comparación de la distribución espectral de la radiación térmica experimental con los modelos de Rayleigh y Jeans y de Wien.

en donde  $k$  es la constante de Boltzmann. Sin embargo, esta ecuación diverge cuando los valores de  $\lambda$  son pequeños y la curva no es integrable. Este modelo funciona relativamente bien para valores de  $\lambda$  muy grandes. Por otro lado, se tenía una ecuación empírica que funciona mejor para valores pequeños de  $\lambda$  (la ecuación de Wien),

$$w_{\lambda}^{\text{Wien}} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp(c_2/\lambda T)}. \quad (1.35)$$

La gráfica de ambas ecuaciones se muestran en la Figura 1.3.

Max Planck realizó muchos intentos para obtener una ecuación que describiera el comportamiento experimental de la radiación térmica. Sin embargo, siempre llegaba a la expresión de Rayleigh y Jeans.

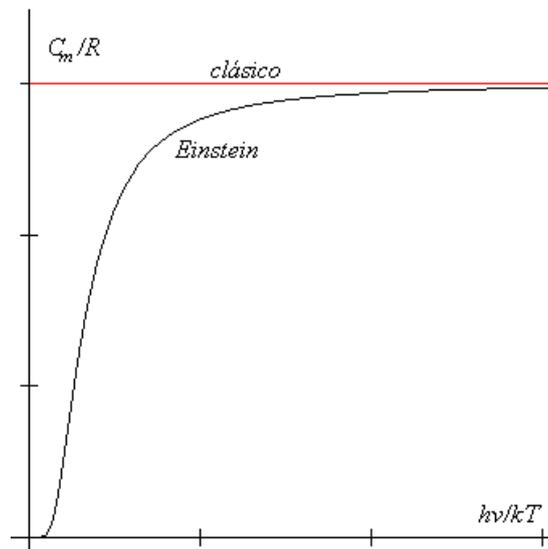
A partir de un análisis de la termodinámica de los dos modelos previos, Planck observó que cada uno tiene un comportamiento diferente. Así que, decidió proponer una ecuación que en un límite tiende al comportamiento de la ecuación de Rayleigh y Jeans. Mientras que, en el otro límite, se comporta como el modelo de Wien. La ecuación de Planck,

$$w_{\lambda}^{\text{Planck}} = \frac{8\pi c h \lambda^{-5}}{\exp(ch/\lambda kT) - 1}, \quad (1.36)$$

reproduce el comportamiento experimental si el valor de la constante  $h$  (la constante de Planck) se ajusta usando los datos experimentales. En esta ecuación, la constante  $c$  representa a la velocidad de la luz. Planck encontró que la única hipótesis que permite justificar esta ecuación se apartaba del sentido común de aquella época. La hipótesis de Planck indica que “cuando la materia intercambia energía en forma de radiación de la frecuencia  $\nu$ , este intercambio sólo ocurre en múltiplos de una cantidad mínima igual a  $h\nu$ ”. Esta hipótesis contradice la naturaleza ondulatoria de la radiación. Pues, parece indicar que la radiación se intercambia en *paquetes* pequeños con energía igual a  $h\nu$ . Planck trató de encontrar otra forma de justificar su ecuación. Sin embargo, nunca lo logró.

### 1.2.2 El efecto fotoeléctrico y otros fenómenos.

Los resultados del efecto fotoeléctrico también presentaban problemas de interpretación. Cuando se irradia un electrodo metálico de un tubo de descarga con cierto tipo de luz, en algunos casos se produce una corriente eléctrica. La corriente sólo aparece a frecuencias mayores que un valor que es característico de cada metal (la frecuencia umbral,  $\nu_0$ ). En este caso, la magnitud de la corriente es proporcional a la intensidad de la radiación. Para las frecuencias menores que la frecuencia umbral, no se produce ninguna corriente, incluso, cuando la intensidad de la radiación es muy



**Figura 1.4:** La predicción de la capacidad calorífica molar de un sólido con los modelos clásico y de Einstein.

grande. Cuando hay una corriente fotoeléctrica, la energía cinética de los electrones crece con la frecuencia de la radiación.

Tomando en cuenta la hipótesis de Planck, Albert Einstein propone que la radiación está formada por los paquetes de Planck (los fotones). Así, cuando una partícula de materia absorbe un fotón, la energía de la partícula se incrementa en  $h\nu$ . De esta forma, en el efecto fotoeléctrico, los electrones del metal pueden absorber un fotón de la radiación incidente. Si el fotón no proporciona al electrón la energía suficiente para escapar de la atracción que el metal ejerce sobre él (la función trabajo del metal,  $\Phi_0$ ), el electrón se queda en el metal y no se observa ninguna corriente. Por el contrario, si la energía del fotón es suficiente, el electrón usa parte de la energía ganada para vencer la atracción del metal y el resto queda como su energía cinética. Así, el balance de energía de este proceso queda en la forma siguiente,

$$h\nu = \Phi_0 + \frac{1}{2}mv^2. \quad (1.37)$$

Esta ecuación permite explicar el comportamiento observado en el efecto fotoeléctrico y le da soporte tanto a las hipótesis de Einstein y de Planck. Por otro lado, fortalece la evidencia del comportamiento corpuscular de la radiación, al menos durante la interacción con la materia.

Einstein también estudió la dependencia de la capacidad calorífica de los sólidos con la temperatura. Los modelos clásicos predicen que la capacidad calorífica molar debe ser igual a  $3R$ , en donde  $R$  es la constante de los gases. Sin embargo, este resultado sólo es correcto a temperaturas altas. A temperaturas bajas, se observa que la capacidad calorífica disminuye hasta llegar a cero, en 0 K. Einstein propuso que la energía de la vibración en el sólido sólo puede tomar valores que son múltiplos de  $h\nu$ , en donde  $\nu$  es la frecuencia de la vibración. Mediante el uso de la mecánica estadística, él calculó la energía del sólido y su capacidad calorífica molar. Con este modelo, se obtiene que

$$C_m = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp[h\nu/kT]}{(\exp[h\nu/kT] - 1)^2}. \quad (1.38)$$

A temperaturas altas, esta ecuación se comporta como el modelo clásico. Pero, a temperaturas bajas, la capacidad calorífica tiende a cero. El modelo de Einstein describe cualitativamente bien la tendencia general de la capacidad calorífica, Figura 1.4. Sin embargo, la forma en que  $C_m$  tiende a cero no es la correcta. Aún así, este modelo sugiere que en algunos casos, la energía sólo puede tomar cierto conjunto discreto de valores.

El efecto Compton representa la dispersión inelástica de los rayos X por un metal. En este experimento, el cambio en la longitud de onda de los rayos X, dispersados por los electrones del sólido, es proporcional al coseno del ángulo de la dispersión. Este comportamiento se explica al

asumir que el fotón de los rayos X, al interactuar con un electrón, se comporta como una partícula con un momento igual a  $\hbar k$ , en donde  $k \equiv 2\pi/\lambda$ , y una energía  $h\nu$ . Así,

$$\cos \theta \approx 1 + \frac{2\pi mc}{h} (\lambda - \lambda'), \quad (1.39)$$

en donde  $\theta$  es el ángulo de dispersión y  $\lambda$  y  $\lambda'$  son las longitudes de onda incidente y dispersada, respectivamente.

### 1.2.3 El modelo atómico de Bohr.

Niels Bohr usó las ideas de Planck y Einstein para proponer un modelo de la estructura del átomo de hidrógeno. Dado que las líneas espectrales se conocían con precisión, Bohr ajustó su modelo para reproducir dichos resultados. El modelo atómico de Bohr se basa en dos postulados.

1. El electrón se mueve alrededor del núcleo en órbitas circulares estables, en donde el momento angular es múltiplo de  $\hbar \equiv h/2\pi$ .
2. Cuando el átomo absorbe o emite radiación, la energía del fotón asociado,  $h\nu$ , coincide con la diferencia de la energía entre las dos órbitas estables involucradas.

Estos postulados limitan los valores de muchas propiedades. Por ejemplo, el tamaño de las órbitas y el momento del electrón toman valores discretos, al igual que la energía,

$$E_n = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2ma_0^2 n^2}. \quad (1.40)$$

A este tipo de comportamiento se le denomina la cuantización.

El modelo de Bohr funciona bien para cualquier átomo o ion con un electrón, los átomos hidrogenoides. Sin embargo, este modelo no es aplicable para los átomos polielectrónicos. Las reglas de cuantización para los átomos con varios electrones, cuando se pueden establecer, son muy complicadas.

Poco tiempo después de que Bohr presenta su modelo atómico, Louis de Broglie propone que, de la misma forma que la radiación exhibe un comportamiento ondulatorio y corpuscular, la materia también puede mostrar un comportamiento ondulatorio. Para un fotón, la energía y el momento están relacionados por la ecuación  $E = pc$ . Por lo que, el momento y la longitud de onda son inversamente proporcionales,

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.41)$$

De acuerdo con la propuesta de de Broglie, a las partículas en movimiento se les asocia una longitud de onda, que se calcula con la ecuación (1.41). Muy pronto, Clinton Davisson y Lester Germer observaron el comportamiento ondulatorio de la materia. Ellos encontraron patrones de difracción cuando un haz de electrones incide sobre un cristal.

La hipótesis de de Broglie le permitió a Bohr deshacerse de su primer postulado. Sólo en las órbitas estables del modelo de Bohr, el comportamiento ondulatorio del electrón no se destruye por interferencia.

Hasta aquel momento, las leyes que gobiernan el comportamiento de las partículas microscópicas eran desconocidas. La única forma de entender su comportamiento radicaba en un conjunto cada vez más grande de hipótesis y principios. Pero, no existía una teoría que los contuviera a todos. Por lo que, la necesidad de una teoría del mundo microscópico era evidente. La mecánica cuántica aparece como la teoría que permite explicar y predecir estos fenómenos. A lo largo de esta obra, se pretende mostrar como se usa esta teoría y aplicarla a los sistemas de mayor interés en la química, como son los átomos y las moléculas.

## 1.3 Problemas.

1. Escriba el hamiltoniano de los sistemas siguientes:
  - (a) un oscilador armónico unidimensional;
  - (b) un cuerpo durante su caída libre;

- (c) dos partículas puntuales con carga eléctrica.
2. Para el modelo de Bohr:
- (a) A partir de la condición de las órbitas circulares y de los postulados del modelo atómico, obtenga las expresiones para el radio y el momento lineal de un electrón en las órbitas estables.
  - (b) Demuestre que  $V_n = 2E_n = -2T_n$ , donde  $T_n$ ,  $V_n$  y  $E_n$  son respectivamente la energía cinética, potencial y total del sistema en una órbita permitida.
3. En microscopía, el máximo detalle que se puede observar es del orden de magnitud de la longitud de onda utilizada.
- (a) ¿Cuál es el límite de la resolución de un microscopio electrónico que usa electrones con energía cinética de 150 keV?
  - (b) ¿Cuántas veces más grande es el límite de la resolución del microscopio electrónico, comparado con un microscopio óptico? (La longitud de onda en la región visible está entre 400 y 700 nm.)
4. Calcule la longitud de onda de un electrón en las órbitas del modelo de Bohr. Compare el resultado con el radio de la órbita.



## 2. Los operadores.

En la mecánica cuántica, los operadores son objetos que se usan cotidianamente. Este capítulo está dedicado a revisar algunos conceptos relacionados con este tipo de objetos.

### 2.1 Las propiedades elementales de los operadores.

La transformación de las funciones es una operación común en las matemáticas básicas. Así que, algunas transformaciones conocidas también se pueden asociar con el concepto de los operadores.

- **Definición 2.1.** Un operador,  $\hat{O}$ , es un objeto que transforma a una función,  $g$ , en otra,  $h$ ,

$$\hat{O}g = h. \quad (2.1)$$

- **Ejemplo 2.1.** Al derivar a la función  $f(x)$ , la función resultante,  $f'(x)$ , generalmente es distinta. Por lo tanto, al procedimiento de derivación se le puede asignar un operador,

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = \frac{d}{dx}f(x) = \hat{D}f(x). \quad (2.2)$$

Al operador que produce la derivada de una función,  $\hat{D}$ , se le llama el operador diferencial. Al multiplicar a una función por una constante, se obtiene una función nueva. Lo mismo ocurre cuando una función se multiplica por otra. A este tipo de operadores se les denomina los operadores multiplicativos. Las ecuaciones siguientes muestran a dos operadores multiplicativos,

$$2\pi \cdot f(x) = g(x), \quad (2.3)$$

$$x \cdot f(x) = k(x). \quad (2.4)$$

Los operadores se combinan formando otros más complejos, a partir de las operaciones entre ellos. Las operaciones más comunes se muestran a continuación.

- **Definición 2.2.** La suma de dos operadores se define como,

$$(\hat{A} + \hat{B})f \equiv \hat{A}f + \hat{B}f. \quad (2.5)$$

- **Definición 2.3.** La composición de dos operadores está definida en la forma siguiente,

$$(\hat{A}\hat{B})f \equiv \hat{A}(\hat{B}f). \quad (2.6)$$

- **Ejemplo 2.2.** Los operadores siguientes son combinaciones de operadores sencillos:

$$\hat{M} = 1 + \frac{d}{dx}, \quad \hat{M}f = f + f', \quad (2.7)$$

$$\hat{N} = \frac{d}{dx}x, \quad \hat{N}f = \frac{d}{dx}(xf). \quad (2.8)$$

En donde  $f$  representa en este caso a la función de una variable  $f(x)$ .

- **Definición 2.4.** El conmutador de dos operadores es el operador siguiente,

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.9)$$

Cuando el conmutador de dos operadores es igual a cero, se dice que los operadores conmutan y el orden de la aplicación de los operadores es irrelevante,  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ .

Al invertir el orden de los operadores, el conmutador cambia su signo,

$$[\hat{B}, \hat{A}] = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = -[\hat{A}, \hat{B}]. \quad (2.10)$$

- **Ejemplo 2.3.** El conmutador  $[\hat{N}, \hat{D}]$ , en donde el operador  $\hat{N}$  está definido en el ejemplo 2.2 y el operador  $\hat{D}$  es el operador diferencial, se calcula aplicando dicho operador sobre una función,

$$[\hat{N}, \hat{D}]f = \hat{N}\hat{D}f - \hat{D}\hat{N}f = \hat{N}f' - \hat{D}\frac{d}{dx}(xf).$$

En este punto, se realizan las simplificaciones necesarias,

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{D}]f &= \frac{d}{dx}(xf') - \frac{d}{dx}(xf' + f) = xf'' + f' - (xf'' + 2f') \\ &= -f' = -\hat{D}f. \end{aligned}$$

Así, se identifica que, el conmutador de estos operadores es  $[\hat{N}, \hat{D}] = -\hat{D}$ . Además,  $[\hat{D}, \hat{N}] = \hat{D}$ .

También existen los operadores integrales, uno de ellos es la transformada de Laplace,

$$\hat{L}f = \int_0^{\infty} e^{-tx}f(x)dx \equiv F(t). \quad (2.11)$$

## 2.2 Los operadores lineales.

Entre la gran variedad de operadores que existen, los operadores lineales se encuentran frecuentemente en las matemáticas básicas.

- **Definición 2.5.** El operador,  $\hat{L}$ , es lineal si cumple las dos propiedades siguientes:

$$(i) \quad \hat{L}(cf) = c\hat{L}f, \quad (2.12)$$

$$(ii) \quad \hat{L}(f+g) = \hat{L}f + \hat{L}g \quad (2.13)$$

en donde  $f$  y  $g$  son funciones arbitrarias y  $c$  es cualquier escalar.

- **Ejemplo 2.4.** El operador diferencial cumple con las propiedades:  $\hat{D}(cf) = cf'$ ,  $\hat{D}(f+g) = f' + g'$ . Entonces, el operador diferencial cumple con las condiciones (2.12-13) y es un operador lineal.

Para los operadores lineales, el conmutador tiene algunas propiedades adicionales,

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], \quad (2.14)$$

$$[\hat{A}, c\hat{B}] = c[\hat{A}, \hat{B}], \quad (2.15)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}], \quad (2.16)$$

en donde  $c$  es un escalar.

### 2.3 Las funciones propias y los valores propios de un operador.

Para todo operador lineal, existe un conjunto de funciones,  $\{u_n\}$ , y un conjunto de escalares,  $\{a_n\}$ , tales que, satisfacen la ecuación siguiente,

$$\hat{A}u_n = a_n u_n. \quad (2.17)$$

A esta ecuación se le conoce como la ecuación de los valores propios del operador  $\hat{A}$ . A los escalares  $a_n$  se les llama los valores propios del operador y a las funciones  $u_n$  se les denomina las funciones propias. Al conjunto de los valores propios comúnmente se le llama el espectro del operador.

- **Ejemplo 2.5.** La función  $g(x) = e^{x^2}$  es una función propia del operador  $\hat{G} = \frac{1}{x}\hat{D} + 5$ . Al aplicar este operador sobre la función  $g$ , se tiene que  $\hat{G}g = \frac{1}{x}\hat{D}g + 5g = 2xg/x + 5g = 7g$ . Entonces,  $g$  es una función propia del operador  $\hat{G}$  con valor propio igual a 7.

- **Ejemplo 2.6.** Para el operador  $\hat{p}_x \equiv -\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ , la ecuación de los valores propios es la siguiente,

$$\hat{p}_x \phi_p = p \phi_p, \quad (2.18)$$

en donde  $p$  es el valor propio y  $\phi_p$  es la función propia. Esta ecuación es una ecuación diferencial lineal que se puede reescribir en la forma

$$\phi_p' = \frac{ip}{\hbar} \phi_p, \quad (2.19)$$

y tiene las soluciones siguientes,

$$\phi_p(x) = ce^{ipx/\hbar}. \quad (2.20)$$

El valor propio  $p$  es cualquier número real. En este caso, el espectro del operador  $\hat{p}_x$  es continuo.

- **Ejemplo 2.7.** Se buscan las funciones propias del operador  $\hat{p}_x$  que son funciones periódicas, con período  $L$ . En este caso, las funciones cumplen con la condición siguiente,

$$\phi_p(x) = \phi_p(x + L), \quad (2.21)$$

en donde las función están dadas por la ecuación (2.20). Entonces, al sustituir a la función  $\phi_p$ , se observa que se debe cumplir la condición

$$1 = e^{ipL/\hbar}. \quad (2.22)$$

Esto es, el argumento del número complejo debe ser un múltiplo de  $2\pi$ ,

$$\frac{pL}{\hbar} = 2n\pi. \quad (2.23)$$

Por lo tanto,

$$p_n = \frac{2n\pi\hbar}{L}, \quad \phi_n(x) = ce^{i2n\pi x/L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.24)$$

En este caso, el espectro del operador es discreto.

### 2.4 Los operadores hermitianos.

Dentro de los operadores lineales existe un grupo de operadores que son de gran importancia en la mecánica cuántica.

- **Definición 2.6.** El operador  $\hat{O}$  es hermitiano si, para todo par de funciones  $f$  y  $g$ , se cumple la igualdad

$$\int f^* (\hat{O}g) d\tau = \int (\hat{O}f)^* g d\tau, \quad (2.25)$$

en donde el conjugado del número complejo,  $z$ , se denota por  $z^*$ . Para identificar si un operador es hermitiano, se deben evaluar las dos integrales de la ecuación (2.25). Sólo cuando ambas integrales son iguales, el operador es hermitiano.

- **Ejemplo 2.8.** Para el operador  $\hat{X} = x$  se calculan las integrales de la ecuación (2.25),

$$\begin{aligned}\int f^* (\hat{X}g) dx &= \int f^* xg dx = \int x(f^*g) dx \\ \int (\hat{X}f)^* g dx &= \int (xf)^* g dx = \int x(f^*g) dx\end{aligned}\quad (2.26)$$

Ambas integrales son iguales. Entonces, el operador  $\hat{X}$  es hermitiano.

- **Ejemplo 2.9.** Para el operador diferencial  $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ , las dos integrales son diferentes,

$$\begin{aligned}\int f^* (\hat{D}g) dx &= \int f^* g' dx = (f^*g) \Big|_a^b - \int f'^* g dx \\ \int (\hat{D}f)^* g dx &= \int f'^* g dx\end{aligned},\quad (2.27)$$

La diferencia está tanto en el signo, como en la constante que proviene de la integración por partes. Por lo tanto, el operador  $\hat{D}$  no es hermitiano.

- **Ejemplo 2.10.** El procedimiento descrito permite analizar en otros casos que no se detallan aquí. Los operadores siguientes,

$$\hat{E} = i \frac{d}{dx}, \quad \hat{D}^2 \equiv \hat{D}\hat{D} = \frac{d^2}{dx^2},\quad (2.28)$$

son hermitianos siempre y cuando las funciones y sus derivadas se anulen en los bordes de su dominio.

En muchas aplicaciones, los conjuntos de funciones forman espacios vectoriales. En estos casos, las funciones tienen propiedades similares a los vectores cartesianos. En particular, es posible definir el concepto de ortogonalidad entre las funciones.

- **Definición 2.7.** Dos funciones son ortogonales cuando  $\int f^* g d\tau = 0$ .

La integral  $\int f^* g d\tau$  se puede usar como una definición del producto interno entre las funciones  $f$  y  $g$ . Esta integral cumple con las propiedades del producto interno. Por lo que, es posible introducir conceptos tales como la proyección y la norma en los espacios vectoriales de las funciones.

Los valores propios y las funciones propias de los operadores hermitianos tienen propiedades muy interesantes.

- **Teorema 2.1.** Los valores propios de un operador hermitiano son reales.
- **Demostración 2.1.** Se parte de la ecuación de los valores propios del operador y se hacen algunas manipulaciones. También es necesario usar de la propiedad de la hermiticidad del operador.

$$\begin{aligned}\hat{A}u_n &= a_n u_n, & (\hat{A}u_n)^* &= a_n^* u_n^*, \\ u_n^* \hat{A}u_n &= u_n^* a_n u_n, & (\hat{A}u_n)^* u_n &= a_n^* u_n^* u_n, \\ \int u_n^* \hat{A}u_n d\tau &= a_n \int u_n^* u_n d\tau, & \int (\hat{A}u_n)^* u_n d\tau &= a_n^* \int u_n^* u_n d\tau, \\ \int u_n^* \hat{A}u_n d\tau &= \int (\hat{A}u_n)^* u_n d\tau, & & \\ a_n \int u_n^* u_n d\tau &= a_n^* \int u_n^* u_n d\tau, & & \\ \int u_n^* u_n (a_n - a_n^*) d\tau &= 0, & & \\ \therefore a_n &= a_n^*.\end{aligned}\quad (2.29)$$

- **Teorema 2.2.** Las funciones propias de un operador hermitiano son ortogonales, cuando sus valores propios son diferentes.

- **Demostración 2.2.** En este caso, se usa la ecuación de los valores propios para dos funciones propias con valor propio distinto y la ecuación (2.25).

$$\begin{aligned}
\hat{A}u_n &= a_n u_n, & (\hat{A}u_m)^* &= a_m u_m^*, \\
u_m^* \hat{A}u_n &= u_m^* a_n u_n, & (\hat{A}u_m)^* u_n &= a_m u_m^* u_n, \\
\int u_m^* \hat{A}u_n d\tau &= a_n \int u_m^* u_n d\tau, & \int (\hat{A}u_m)^* u_n d\tau &= a_m \int u_m^* u_n d\tau, \\
\int u_m^* u_n (a_n - a_m) d\tau &= 0, \\
\therefore \int u_m^* u_n d\tau &= 0.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

- **Definición 2.8.** Cuando un operador tiene más de una función propia con el mismo valor propio, se dice que estas funciones son degeneradas.

El teorema anterior garantiza que las funciones degeneradas son ortogonales con las funciones propias que tienen valor propio distinto. Sin embargo, el teorema no implica que las funciones degeneradas sean ortogonales entre ellas. Este hecho no genera ningún problema. Siempre es posible hacer una combinación lineal de las funciones degeneradas para obtener un conjunto de funciones propias que sean ortogonales entre sí.

Cuando sea posible, las funciones propias deberán cumplir con la condición  $\int u_n^* u_n d\tau = 1$ . En este caso, se dice que las funciones están normalizadas. Así, para todo par de funciones propias se cumple la condición

$$\int u_n^* u_m d\tau = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & , n = m \\ 0 & , n \neq m \end{cases} . \tag{2.31}$$

### 2.4.1 La delta de Kronecker y la delta de Dirac.

La delta de Kronecker,  $\delta_{mn}$ , es un símbolo que puede tomar sólo dos valores, dependiendo de sus índices,

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & , n = m \\ 0 & , n \neq m \end{cases} . \tag{2.32}$$

Dado que este símbolo sólo es diferente de cero cuando sus índices son iguales, las sumas que incluyen a la delta de Kronecker se simplifican fácilmente,

$$\begin{aligned}
\sum_m \delta_{mn} Z_m &= \delta_{1n} Z_1 + \delta_{2n} Z_2 + \dots + \delta_{nn} Z_n + \dots \\
&= 0 \cdot Z_1 + 0 \cdot Z_2 + \dots + 1 \cdot Z_n + \dots \\
&= Z_n
\end{aligned} \tag{2.33}$$

Normalmente, una delta de Kronecker elimina a una operación de suma, cuando el índice de la suma también es uno de los índices de la delta de Kronecker.

En general, las funciones propias de un operador hermitiano son ortogonales y forman un conjunto completo. Así, toda función arbitraria,  $\varphi(x)$ , se puede escribir como una combinación lineal de los elementos de la base del espacio vectorial,

$$\varphi(x) = \sum_n b_n u_n(x), \tag{2.34}$$

en donde los coeficientes  $b_i$  están dados por

$$b_i = \int u_i^*(x) \varphi(x) dx. \tag{2.35}$$

Estos coeficientes juegan el papel de las componentes del vector y corresponden a la proyección de la función  $\varphi$  sobre la función normalizada  $u_i$ . Finalmente, la ecuación (2.34) queda así,

$$\begin{aligned}
\varphi(x) &= \sum_n \int u_n^*(x') \varphi(x') dx' u_n(x) \\
&= \int \left[ \sum_n u_n(x) u_n^*(x') \right] \varphi(x') dx' .
\end{aligned} \tag{2.36}$$

**Tabla 2.1:** Los símbolos de la notación de Dirac y su equivalencia.

nombre	símbolo	definición
ket	$ g\rangle \equiv g(x)$	una función
bra	$\langle f  \equiv f^*(x)$	una función conjugada
braket	$\langle f g\rangle \equiv \int f^*g d\tau$	la integral entre una función y otra conjugada

En la última integral de la ecuación (2.36) se identifica a un operador integral identidad. A la parte interna del operador, agrupada entre los corchetes en el integrando, se le designa con el símbolo siguiente,

$$\sum_n u_n(x) u_n^*(x') \equiv \delta(x-x'). \quad (2.37)$$

La distribución  $\delta(x-x')$  lleva el nombre de la delta de Dirac <sup>1</sup>.

La delta de Dirac es una distribución simétrica,  $\delta(x-x') = \delta(x'-x)$ , y éstas son algunas de sus propiedades,

$$\begin{aligned} \delta(x-x') &= 0, \quad (x \neq x') \\ \int \delta(x-x') f(x) dx &= f(x') \\ \int \delta'(x-x') f(x) dx &= -f'(x') \end{aligned} \quad (2.38)$$

## 2.5 La notación de Dirac.

La notación de Dirac, en su versión más simple, se puede ver como una notación abreviada que permite representar a la mayoría de las operaciones entre los operadores y las funciones. Los símbolos de esta notación y su definición están en la Tabla 2.1. La representación de Dirac de la mecánica cuántica utiliza los mismos símbolos que están en la Tabla 2.1, pero con un significado más general. El Anexo 2.A presenta una discusión breve sobre la diferencia entre la representación de Dirac y la notación usada en este texto.

Así, dado que un operador transforma a una función en otra, un operador también transforma a un ket en otro,

$$\hat{A}|g\rangle \equiv |\hat{A}g\rangle. \quad (2.39)$$

Los brakets cumplen con la condición siguiente,

$$\langle g|f\rangle^* = \langle f|g\rangle. \quad (2.40)$$

Las funciones propias de un operador son kets. Por lo tanto, los kets propios de un operador hermitiano son ortogonales y están normalizados,

$$u_m = |u_m\rangle = |m\rangle, \quad \langle n|m\rangle = \delta_{mn}. \quad (2.41)$$

En esta notación, la propiedad de la hermiticidad del operador  $\hat{O}$  toma la forma siguiente,

$$\langle f|\hat{O}g\rangle = \langle \hat{O}f|g\rangle. \quad (2.42)$$

Observe que, para los operadores hermitianos, el operador puede actuar tanto sobre el bra como sobre el ket, sin afectar el valor que tiene el braket. Para los operadores que no son hermitianos, esto no es posible. Sin embargo, existe otra opción que se presenta más adelante.

- **Ejemplo 2.11.** La notación de Dirac permite reescribir algunas expresiones y desarrollos previos de una forma más compacta.

<sup>1</sup>Una distribución o función generalizada es una extensión del concepto de una función. La teoría de las distribuciones permite analizar funciones discontinuas y extender a éstas conceptos tales como la derivada.

1. Desarrollo de la función  $\varphi(x)$ , ecuación (2.34).

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \sum_n b_n u_n(x) & |\varphi\rangle &= \sum_n b_n |n\rangle \\ b_i &= \int u_i(x)^* \varphi(x) & b_i &= \langle i|\varphi\rangle \\ \varphi(x) &= \sum_n u_n(x) \left[ \int u_n^*(x') \varphi(x') dx' \right] & |\varphi\rangle &= \sum_n |n\rangle \langle n|\varphi\rangle \\ \sum_n u_n(x) u_n^*(x') &\equiv \delta(x-x') & \hat{I} &= \sum_n |n\rangle \langle n| \end{aligned} \quad (2.43)$$

2. Para las funciones periódicas en el intervalo  $[-L/2, L/2]$ , ya se tiene una base. Las funciones propias del operador  $\hat{p}_x$  forman una base del espacio vectorial de funciones periódicas,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i2n\pi x/L}. \quad (2.44)$$

Los coeficientes del desarrollo de la función arbitraria  $\varphi$  tienen la forma

$$b_k = \langle k|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-i2k\pi x/L} \varphi(x) dx. \quad (2.45)$$

Por lo que,

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k b_k e^{i2k\pi x/L}. \quad (2.46)$$

Estas ecuaciones corresponden al desarrollo de la función  $\varphi(x)$  como una serie de Fourier.

## 2.6 El operador adjunto.

- **Definición 2.9.** Si  $\hat{A}$  es un operador lineal, al operador  $\hat{A}^\dagger$ , que satisface la igualdad siguiente, para todo par de funciones,

$$\int f^* (\hat{A}g) d\tau = \int (\hat{A}^\dagger f)^* g d\tau, \quad (2.47)$$

se le llama el adjunto del operador  $\hat{A}$ .

Al usar la notación de Dirac, los operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{A}^\dagger$  satisfacen la igualdad

$$\langle f|\hat{A}g\rangle = \langle \hat{A}^\dagger f|g\rangle. \quad (2.48)$$

- **Ejemplo 2.12.** De acuerdo con el ejemplo 2.9, el operador diferencial  $\hat{D} = \frac{d}{dx}$  no es hermitiano. Observe que la ecuación (2.27) se puede escribir en la forma  $\langle f|\hat{D}g\rangle = \langle -\hat{D}f|g\rangle$ . Entonces, al comparar con la ecuación (2.48), el operador adjunto de  $\hat{D}$  es

$$\hat{D}^\dagger = -\hat{D} = -\frac{d}{dx}, \quad (2.49)$$

siempre y cuando  $f, g \rightarrow 0$  en los bordes del dominio del espacio de las funciones.

De acuerdo con la definición del operador adjunto, un operador hermitiano es su propio adjunto. Además, todo operador lineal cumple con la propiedad  $(\hat{O}^\dagger)^\dagger = \hat{O}$ .

## 2.7 Problemas.

1. Aplique los dos operadores  $x \frac{d}{dx}$  y  $\frac{d}{dx}x$  a cada una de las funciones siguientes:

- (a)  $x \sin x$   
 (b)  $x^2 e^{-3x}$

Indique si en algún caso se obtiene como resultado a la función original.

2. Demuestre que los operadores  $x \frac{d}{dx}$  y  $\frac{d}{dx}x$  son lineales.  
 3. Utilizando las propiedades de los conmutadores y  $[\hat{x}, \hat{p}] = \hbar$ , calcule:

- (a)  $[\hat{x}, \hat{p}^2]$   
 (b)  $[\hat{x}^2, \hat{p}]$   
 (c)  $[\hat{x}^2, \hat{p}^2]$   
 (d)  $[\alpha \hat{x} + \beta \hat{p}, \gamma \hat{x} + \delta \hat{p}]$ , en donde  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  son constantes.

4. Para cada una de las funciones siguientes:

- (a)  $e^x$   
 (b)  $x^2 e^{-x}$   
 (c)  $x^2 e^{x^2}$   
 (d)  $e^{-x^2}$   
 (e)  $x e^{-x^2}$

indique si es o no función propia del operador  $\left(4x^2 - \frac{d^2}{dx^2}\right)$  y, en caso afirmativo, identifique el valor propio.

5. Obtenga las funciones propias de los operadores siguientes:

- (a)  $\frac{d^2}{dx^2}$   
 (b)  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$   
 (c)  $\frac{d^2}{dx^2} + k^2$ .

6. Indique bajo que condiciones el operador  $\hat{p} = -\hbar \nabla$  es hermitiano. (Considere cada una de las componentes del vector y qué el vector es tridimensional.)

7. Demuestre que:

- (a)  $[\hat{x}_k, \hat{p}_l] = \hbar \delta_{kl}$   
 (b)  $[\hat{x}_k, \hat{p}_k^n] = \hbar n \hat{p}_k^{n-1}$

en donde los operadores  $\hat{x}_k$  y  $\hat{p}_l$  son las componentes cartesianas de los operadores de posición y momento, respectivamente.

8. Indique si el operador  $i\hat{x}$  es o no hermitiano. En caso negativo, ¿Cuál es el operador adjunto?

9. Demuestre que cada uno de los operadores siguientes:

- (a)  $i(\hat{A}^\dagger - \hat{A})$   
 (b)  $(\hat{A}^\dagger - \hat{A})$

es hermitiano, cuando  $\hat{A}$  es un operador lineal.

## 2.A Diferencias entre la notación de Dirac y la representación de Dirac.

En la representación de Dirac de la mecánica cuántica, el estado de un sistema cuántico, al tiempo  $t$ , se representa por un ket, por ejemplo,  $|\psi\rangle$ , que es un elemento de un espacio complejo de Hilbert. Cada ket tiene asociado un bra, por ejemplo,  $\langle\psi|$ , en el espacio dual del espacio de Hilbert. El braket  $\langle\varphi|\psi\rangle$  representa la proyección del ket  $|\psi\rangle$  sobre  $|\varphi\rangle$ , que es un escalar.

Todo operador lineal, definido en el espacio Hilbert, tiene un conjunto de kets propios, cada uno con su valor propio correspondiente. Los valores propios y los kets propios satisfacen la ecuación de los valores propios de dicho operador.

En particular, para un sistema cuántico en una dimensión, la ecuación de los valores propios del operador de la posición tiene la forma siguiente,  $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$ . En este caso,  $x$  representa al valor propio y  $|x\rangle$  es el ket propio. El espectro del operador de la posición es continuo. Además, los kets propios del operador forman una base del espacio de Hilbert.

En la representación de Dirac, la función de onda de un sistema cuántico es la proyección del ket del estado cuántico sobre los kets propios del operador de la posición,  $\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle$ . Esto es, la función de onda es la representación del estado cuántico en el espacio de la posición. Así, en esta representación de la mecánica cuántica, el ket del estado cuántico y la función de onda son objetos que pertenecen a espacios distintos.

A lo largo de esta obra, como se describe en la sección 2.5, los kets y los bras se usan para representar funciones. Dado que la representación de Dirac no se usa en este texto, el uso de la notación de Dirac no genera ninguna contradicción dentro del material expuesto. Además, el uso de esta notación facilita la escritura de las ecuaciones en prácticamente todos los capítulos del libro.

Esta libertad, tomada conscientemente por el autor, tiene como finalidad simplificar la presentación de las ecuaciones de la teoría cuántica, especialmente en los problemas en más de una dimensión y en los sistemas muchas partículas, como es el caso de los átomos y las moléculas. Sin esta notación, las expresiones de la obra para las especies químicas toman una forma muy compleja.



### 3. Los fundamentos de la mecánica cuántica.

La mecánica cuántica se puede construir a partir de un conjunto de axiomas o postulados que permiten obtener cantidades que son comparables directamente con las mediciones experimentales.

#### 3.1 Los postulados de la mecánica cuántica.

- (1) Todo observable físico  $(x, p, E, L, \dots)$  tiene asociado un operador hermitiano. La medición de este observable resulta ser un elemento del conjunto de los valores propios del operador.
- (2) Cada sistema está caracterizado por una *función de onda*,  $|\Psi\rangle = \Psi(r, t)$ , la cual contiene toda la información acerca del sistema.

Normalmente, se elige a la función de onda  $\Psi$  de tal forma que  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . En este caso se dice que la función de onda está normalizada.

- **Ejemplo 3.1.** Una partícula está limitada a moverse en la semirrecta  $x \geq 0$ . La función de onda  $\Psi(x) = Nx^2 e^{-3x/a_0}$  representa a este sistema, en donde  $N$  y  $a_0$  son constantes. Entonces, el valor de  $N$  se obtiene a partir de la condición de la normalización de la función de onda,  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . Así,

$$\begin{aligned} 1 = \langle \Psi | \Psi \rangle &= \int_0^\infty \Psi^* \Psi dx = N^2 \int_0^\infty x^4 e^{-6x/a_0} dx \\ &= N^2 \left(\frac{a_0}{6}\right)^5 \int_0^\infty t^4 e^{-t} dt = N^2 \left(\frac{a_0}{6}\right)^5 4!. \end{aligned}$$

Por lo tanto,  $N = 18/a_0^{5/2}$ . Los detalles sobre el procedimiento de integración están en el Anexo 3.A.

#### 3.2 El proceso de medición.

Sean  $\{u_n\}$  el conjunto de las funciones propias del operador asociado con el observable  $A$  y  $\{a_n\}$  su espectro. Si  $|\Psi\rangle$  es la función de onda del sistema, se tiene alguno de los dos casos siguientes:

- (a) La función de onda coincide con una función propia,  $|\Psi\rangle = |u_n\rangle$ . Entonces, al medir el observable  $A$ , sólo se obtiene el valor propio correspondiente,  $a_n$ .
- (b) La función de onda no coincide con ninguna función propia,  $|\Psi\rangle \neq |u_n\rangle$ . Entonces, al medir al observable  $A$  se obtienen todos los valores propios del operador  $\hat{A}$ .

Pero, la probabilidad de medir el valor  $a_n$  es igual a  $P(a_n) = |\langle n|\Psi\rangle|^2$ .

Para que las cantidades  $P(a_n)$  se puedan interpretar como probabilidades, basta con demostrar que son siempre positivas y que suman a uno. A partir de su definición es claro que se cumple la primera condición. Mientras que, la segunda se obtiene a continuación. Al desarrollar a  $|\Psi\rangle$  como una combinación lineal de las funciones propias de  $\hat{A}$ , se tiene que,

$$|\Psi\rangle = \sum_n b_n |n\rangle, \quad (3.1)$$

en donde  $b_n = \langle n|\Psi\rangle$ . Pero, como la función  $\Psi$  está normalizada,

$$\langle \Psi|\Psi\rangle = \sum_{nm} b_n^* b_m \langle n|m\rangle = \sum_{nm} \delta_{nm} b_n^* b_m = \sum_n |b_n|^2 = 1. \quad (3.2)$$

Entonces,  $\sum_n P(a_n) = \sum_n |b_n|^2 = 1$ .

Cuando la función de onda no es una función propia del operador  $\hat{A}$ , en la medición del observable  $A$  se obtienen los diferentes valores propios con distintas probabilidades relativas. El promedio de estas mediciones es

$$\langle A\rangle = \sum_n a_n P(a_n) = \sum_n a_n |b_n|^2 = \sum_n \langle \Psi|n\rangle a_n \langle n|\Psi\rangle. \quad (3.3)$$

Pero, aprovechando la hermiticidad del operador  $\hat{A}$ , se obtiene que,

$$\begin{aligned} \langle A\rangle &= \sum_n \langle \Psi|n\rangle \langle a_n u_n|\Psi\rangle = \sum_n \langle \Psi|n\rangle \langle \hat{A}u_n|\Psi\rangle \\ &= \sum_n \langle \Psi|n\rangle \langle n|\hat{A}\Psi\rangle = \langle \Psi|\sum_n |n\rangle \langle n|\hat{A}\Psi\rangle \\ &= \langle \Psi|\hat{A}\Psi\rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

Por lo tanto, el promedio de las mediciones del observable  $A$ , en un sistema descrito por la función de onda  $|\Psi\rangle$ , se calcula mediante el bracket que incluye a su operador asociado,  $\langle \Psi|\hat{A}\Psi\rangle$ . A este bracket se le llama el valor esperado del operador  $\hat{A}$ .

- **Ejemplo 3.2.** Para la función de onda  $\Psi(x) = Nx^2 e^{-3x/a_0}$ , de una partícula que está en la semirrecta  $x \geq 0$ , los valores esperados de los operadores  $\hat{D}$  y  $\hat{D}^2$  corresponden con los brackets

$$\langle \Psi|\hat{D}\Psi\rangle = \int_0^\infty \Psi^* \Psi' dx, \quad \langle \Psi|\hat{D}^2\Psi\rangle = \int_0^\infty \Psi^* \Psi'' dx,$$

respectivamente. Entonces, al evaluar las integrales se obtienen los resultados siguientes,

$$\begin{aligned} \langle \Psi|\hat{D}\Psi\rangle &= N^2 \int_0^\infty x^2 e^{-3x/a_0} (2x - 3x^2/a_0) e^{-3x/a_0} dx = 0, \\ \langle \Psi|\hat{D}^2\Psi\rangle &= N^2 \int_0^\infty x^2 e^{-3x/a_0} (2 - 12x/a_0 + 9x^2/a_0^2) e^{-3x/a_0} dx \\ &= -3/a_0^2. \end{aligned}$$

### 3.3 La forma de los operadores.

Existen diferentes posibilidades para construir el operador asociado de un observable. Pero, aquí, sólo se presenta la más usada. Primero, se escribe al observable  $A$  como función de las posiciones y los momentos, al igual que en la formulación de Hamilton de la mecánica clásica,  $A = A(x, p)$ . Posteriormente, se remplazan las posiciones y los momentos por los operadores  $\hat{x}$  y  $\hat{p}$ :

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p} = -\hbar \frac{d}{dx}. \quad (3.5)$$

Así,

$$\hat{A} \equiv A(\hat{x}, \hat{p}) = A\left(x, -\hbar \frac{d}{dx}\right). \quad (3.6)$$

Estos operadores cumplen con la propiedad  $[\hat{x}, \hat{p}] = \hbar$ . También, es importante verificar que el operador obtenido sea hermitiano.

- **Ejemplo 3.3.** El promedio de la posición se calcula mediante el valor esperado  $\langle x \rangle = \langle \Psi | \hat{x} \Psi \rangle$ . Para la partícula confinada en la semirrecta  $x \geq 0$ , con  $\Psi = Nx^2 e^{-3x/a_0}$ , el promedio se calcula mediante la integral

$$\langle x \rangle = N^2 \int_0^\infty x(x^2 e^{-3x/a_0})^2 dx = \frac{5}{6} a_0.$$

- **Ejemplo 3.4.** Para la misma función de onda del ejemplo anterior, se evalúan los promedios del momento  $\langle p \rangle = \langle \Psi | \hat{p} \Psi \rangle$  y del cuadrado del momento  $\langle p^2 \rangle = \langle \Psi | \hat{p}^2 \Psi \rangle$ . A partir de la ecuación (3.5), se tiene que

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= -\hbar \langle \Psi | \hat{D} \Psi \rangle = 0, \\ \langle p^2 \rangle &= -\hbar^2 \langle \Psi | \hat{D}^2 \Psi \rangle = 3\hbar^2/a_0^2. \end{aligned}$$

El promedio del momento es cero porque la partícula desplaza tanto hacia la derecha como a la izquierda, de tal manera que el promedio se anula.

- **Teorema 3.1.** Cuando dos operadores conmutan, tienen funciones propias comunes.
- **Demostración 3.1.** Sean  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  dos operadores que conmutan,  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ . Tome la ecuación de los valores propios del operador  $\hat{A}$ ,

$$\hat{A}u_a = au_a. \quad (3.7)$$

Al aplicar el operador  $\hat{B}$  en ambos lados de la ecuación, se tiene que,

$$\begin{aligned} \hat{B}\hat{A}u_a &= \hat{B}(au_a) \\ \hat{A}(\hat{B}u_a) &= a(\hat{B}u_a) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Por lo tanto, la función  $\hat{B}u_a$  es una función propia del operador  $\hat{A}$  con valor propio igual a  $a$ .

- **Caso 1 (un estado no degenerado).** Sólo hay una función propia de  $\hat{A}$  con el valor propio igual a  $a$ . Entonces, la función  $\hat{B}u_a$  debe ser proporcional a  $u_a$ . Esto es,  $\hat{B}u_a = bu_a$ . Por lo tanto, la función  $u_a$  también es una función propia del operador  $\hat{B}$ , con un valor propio igual a  $b$ . Esto demuestra el teorema.
- **Caso 2 (un estado degenerado).** Existen  $g$  funciones propias degeneradas del operador  $\hat{A}$ , con valor propio igual a  $a$ . Estas funciones satisfacen la ecuación de los valores propios siguiente,

$$\hat{A}|k\rangle = a|k\rangle, \quad k = 1, 2, \dots, g. \quad (3.9)$$

De acuerdo con la ecuación (3.8), la función  $\hat{B}|k\rangle$  es una función propia del operador  $\hat{A}$  con un valor propio igual a  $a$ . Entonces,  $\hat{B}|k\rangle$  es una combinación lineal de las funciones degeneradas,

$$\hat{B}|k\rangle = \sum_{j=1}^g c_{jk} |j\rangle, \quad (3.10)$$

en donde  $c_{jk} = \langle j | \hat{B} | k \rangle$  (revise los resultados del problema 7 de este capítulo). Esto también ocurre con cualquier combinación lineal de las funciones degeneradas,  $|v\rangle = \sum_{k=1}^g \beta_k |k\rangle$ ,

$$\hat{B}|v\rangle = \hat{B} \left( \sum_{k=1}^g \beta_k |k\rangle \right) = \sum_{k,j=1}^g \beta_k c_{jk} |j\rangle. \quad (3.11)$$

Los coeficientes  $\beta_k$  se pueden elegir de tal forma que el ket  $|v\rangle$  sea un ket propio del operador  $\hat{B}$ . Es decir, se debe cumplir la condición

$$\hat{B}|v\rangle = \sum_{k,j=1}^g \beta_k c_{jk} |j\rangle = b \sum_{j=1}^g \beta_j |j\rangle = b|v\rangle. \quad (3.12)$$

O bien,

$$\sum_{k=1}^g c_{jk} \beta_k = b \beta_j. \quad (3.13)$$

En una notación matricial, la ecuación anterior tiene la forma siguiente,

$$\vec{c}\vec{\beta} = b\vec{\beta}, \quad (3.14)$$

en donde los vectores  $\vec{\beta}$  son los  $g$  vectores propios de la matriz hermitiana  $\vec{c}$ , cuyos elementos son  $c_{jk} = \langle j|\hat{B}|k\rangle$ .

Así, las funciones  $|v\rangle$  son simultáneamente funciones propias de los operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$ . Además, los valores propios asociados con ambos operadores quedan determinados.

Un ejemplo de esta situación está en el problema 6 de este capítulo.

De acuerdo con la demostración 3.1, cuando dos operadores conmutan, los valores propios correspondientes se pueden conocer simultáneamente.

$$A \rightarrow a \rightarrow u_a \rightarrow b. \quad (3.15)$$

- **Ejemplo 3.5.** Los operadores de la posición y el momento no conmutan,

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hbar.$$

Por lo tanto, los valores propios de estos operadores no se pueden determinar simultáneamente.

### 3.4 La interpretación de la función de onda.

Considere un caso sencillo en donde es posible asociarle un significado a la función de onda. Para una partícula descrita por la función de onda  $\Psi(x)$ , el valor promedio de la posición está dado por el valor esperado del operador correspondiente,

$$\langle x \rangle = \langle \Psi | \hat{x} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{x} \Psi dx = \int x |\Psi|^2 dx, \quad (3.16)$$

en donde la función de onda está normalizada,  $1 = \int |\Psi(x)|^2 dx$ . Entonces, en la ecuación (3.16), es posible identificar a  $P(x) \equiv \Psi^* \Psi dx$  como la probabilidad de encontrar a la partícula entre  $x$  y  $x + dx$ . Así,  $P(x) = |\Psi|^2 dx$  es la densidad de probabilidad.

Es importante mencionar que la función de onda no se puede determinar experimentalmente y únicamente su módulo cuadrado tiene una interpretación probabilística.

- **Ejemplo 3.6.** La densidad de probabilidad de la función de onda del ejemplo 3.1 tiene en  $x_{\max} = \frac{2}{3}a_0$  su valor máximo, que es igual a  $P(x_{\max}) = 64e^{-4}/a_0$ . Además, la densidad de probabilidad tiende a cero en los bordes del dominio. La posición del máximo representa la región con la mayor probabilidad de localizar a la partícula. Mientras que, la probabilidad es mínima cerca de los bordes del dominio. De acuerdo con el ejemplo 3.3, la posición del máximo no coincide con el valor promedio de la posición.
- **Ejemplo 3.7.** La probabilidad de localizar a la partícula del ejemplo 3.1 en la región con  $x \geq \langle x \rangle$  se calcula mediante la integración de la densidad de probabilidad en el intervalo  $(\langle x \rangle, \infty)$ . Es decir,

$$\int_{\langle x \rangle}^{\infty} |\Psi|^2 dx = \frac{523}{8} e^{-5} \approx 0.440,$$

con el valor del promedio calculado en el ejemplo 3.3. Por lo tanto, la probabilidad para localizar a la partícula en el intervalo  $[0, \langle x \rangle]$  es mayor, 0.560.

### 3.5 La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Los experimentos más comunes que se realizan en los sistemas microscópicos corresponden a la absorción o la emisión de energía (los diferentes tipos de espectroscopía). En estos casos, se obtiene la diferencia entre los valores propios (el espectro) del operador de la energía (el operador hamiltoniano). Por esta razón, es importante conocer el espectro del operador hamiltoniano para el sistema en estudio. La construcción de este operador requiere del hamiltoniano clásico del sistema. Por ejemplo, para una partícula de masa  $m$ , el hamiltoniano clásico es

$$\mathfrak{H}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + V(\vec{r}). \quad (3.17)$$

El operador hamiltoniano se obtiene al reemplazar al momento por su operador correspondiente. Así,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}). \quad (3.18)$$

Finalmente, el espectro se encuentra al resolver la ecuación de los valores propios del operador hamiltoniano, denominada la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\hat{H}u_E(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_E(\vec{r}) + V(\vec{r})u_E(\vec{r}) = Eu_E(\vec{r}). \quad (3.19)$$

Toda función de onda debe ser una función continua, al igual que su derivada. Estas condiciones son necesarias para evaluar todos los brackets que aparecen en la mecánica cuántica. Adicionalmente, la continuidad es importante en la interpretación de la función de onda.

- **Ejemplo 3.8.** Cuando la energía potencial en la región del movimiento corresponde a la función  $V(x) = V_0 x$ , con  $V_0 > 0$ . El operador hamiltoniano de este problema es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x.$$

Si el estado de la partícula está descrita por la función de onda del ejemplo 3.1, la energía de esta partícula es el valor esperado del operador hamiltoniano,

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle.$$

Al simplificar las integrales y usar los resultados de los ejemplos previos, se tiene que,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{2m} \langle \Psi | \hat{p}^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_0 x | \Psi \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + V_0 \langle x \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{6ma_0^2} + \frac{5}{6} V_0 a_0. \end{aligned}$$

En este caso, la función de onda utilizada no es una función propia del operador hamiltoniano de este ejemplo.

Es muy relevante comentar que para cada tipo de energía potencial, el operador hamiltoniano es diferente, con un espectro y unas funciones propias característicos. De igual forma, tanto el número de partículas como el número de dimensiones tienen un efecto en la ecuación de los valores propios que se debe resolver.

### 3.6 El principio de incertidumbre.

Una consecuencia directa de la no conmutatividad de los operadores de la posición y el momento es el principio de incertidumbre. A continuación, se ejemplifica la relación entre las distribuciones de probabilidad asociadas con la medición de ambos operadores para un caso particular. Otras situaciones se discuten en el apéndice B, *El principio de incertidumbre*, junto con un tratamiento más elaborado.

Considere a un sistema descrito por una función de onda que da origen a una densidad de probabilidad del tipo gaussiano, centrada en el origen y caracterizada por una dispersión  $\delta_x$ . La función de onda normalizada

$$\Psi(x) = (\sqrt{\pi}\delta_x)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\delta_x^2}\right), \quad (3.20)$$

cumple con dichas propiedades. En este caso, la densidad de probabilidad tiene la forma

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta_x} \exp\left[-\left(\frac{x}{\delta_x}\right)^2\right] = P(0) \exp\left[-\left(\frac{x}{\delta_x}\right)^2\right]. \quad (3.21)$$

De acuerdo con la Sección 3.2, la probabilidad de medir un valor del momento igual a  $p$ , está dada por

$$\Pi(p) \equiv |\langle p | \Psi \rangle|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx/\hbar} \exp\left[-\frac{x^2}{2\delta_x^2}\right] dx \right|^2 \frac{P(0)}{2\pi\hbar}. \quad (3.22)$$

Y, al integrar,

$$\Pi(p) = \frac{\delta_x}{\sqrt{\pi\hbar}} \exp\left[-\left(\frac{p\delta_x}{\hbar}\right)^2\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta_p} \exp\left[-\left(\frac{p}{\delta_p}\right)^2\right]. \quad (3.23)$$

Observe que la densidad de probabilidad del momento también es una distribución gaussiana y su ancho depende de  $\delta_x$ . Comparando con la ecuación (3.21), la dispersión de la nueva distribución es  $\delta_p = \hbar/\delta_x$ . Por lo tanto,  $\delta_x\delta_p = \hbar$ . Es decir, las dispersiones en  $x$  y en  $p$  están relacionadas de forma inversa.

En general, el producto de las incertidumbres tiene una cota inferior,  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$ , en donde la incertidumbre de la variable  $A$  se define como la raíz de su varianza,  $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ .

- **Ejemplo 3.9.** Las incertidumbres en la posición y el momento de la partícula del ejemplo 3.1 se calculan con los resultados de los ejemplos previos,

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \frac{5}{6}\sqrt{5}a_0, \quad \Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \frac{\sqrt{3}\hbar}{a_0}.$$

El producto de las incertidumbres es igual a

$$\Delta x \Delta p = \frac{5}{6}\sqrt{15}\hbar \approx 3.2\hbar > \frac{1}{2}\hbar,$$

y satisface la cota del principio de incertidumbre.

### 3.7 Problemas.

1. Considere a una partícula descrita por la función de onda

$$\Psi(x,t) = A \exp\left\{-\frac{|x|}{L} - i\frac{Et}{\hbar}\right\},$$

definida en toda la recta real y para todo el tiempo.

- (a) Determine el valor de la constante  $A$  que normaliza a la función de onda.
- (b) Calcule  $\langle x \rangle$ ,  $\langle x^2 \rangle$  y  $\Delta x$ .
- (c) Obtenga la probabilidad de encontrar a la partícula entre 0 y  $L$ , y en el intervalo  $(L, 2L)$ .
2. Utilizando la función de onda del problema anterior,
  - (a) obtenga  $\varphi(p,t) \equiv \langle \phi_p | \Psi \rangle$ .
  - (b) Calcule  $\langle p \rangle$ ,  $\langle p^2 \rangle$  y  $\Delta p$ .
  - (c) Obtenga la probabilidad de encontrar a la partícula con momento entre 0 y  $\hbar/L$ , y en el intervalo  $(\hbar/L, 2\hbar/L)$ .
3. Una partícula libre encerrada en la región  $[0, d]$  está descrita por la función de onda  $\Psi(x) = A(x^3 - x^2d)$ .
  - (a) Determine el valor de  $A$  que normaliza a la función de onda.

(b) Calcule  $\langle x \rangle$ ,  $\langle p \rangle$  y  $\langle p^2 \rangle$ .

4. Si  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$ ,

(a) Calcule el conmutador  $[\hat{H}, \hat{x}]$ .

(b) Use el resultado anterior en la expresión

$$\langle u_k | [\hat{H}, \hat{x}] | u_l \rangle = \langle u_k | \hat{H}\hat{x} - \hat{x}\hat{H} | u_l \rangle$$

y demuestre que

$$-\frac{\hbar^2}{m} \langle u_k | \frac{du_l}{dx} \rangle = (E_k - E_l) \langle u_k | xu_l \rangle,$$

en donde las funciones  $u_j$  son las funciones propias del operador hamiltoniano.

5. Una partícula de masa  $\mu$  se mueve únicamente en el intervalo  $(-a, a)$  y está descrita por la función de onda  $\Psi(x) = N(a^2 - x^2)$ . Para esta partícula, calcule:

(a) La constante de normalización,  $N$ .

(b) Los valores promedio de la posición,  $\langle x \rangle$ , el cuadrado de la posición,  $\langle x^2 \rangle$ , el momento,  $\langle p \rangle$ , y el cuadrado del momento,  $\langle p^2 \rangle$ .

(c) El lugar en donde la densidad de probabilidad es máxima.

(d) La probabilidad de encontrar a la partícula en cada uno de los intervalos siguientes:  $(0, a)$  y  $(0, a/2)$ .

6. El operador  $\hat{A}$  tiene tres funciones propias degeneradas con valor propio igual a  $-2$ . Estas funciones se denotan así,  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ . Además, los operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  conmutan. La acción del operador  $\hat{B}$  sobre las funciones degeneradas es la siguiente,

$$\hat{B}|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle, \quad \hat{B}|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|3\rangle, \quad \hat{B}|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle.$$

(a) Evalúe la matriz de la ecuación (3.14).

(b) Calcule los valores propios de la matriz y verifique que corresponden a:  $-1, 0, 1$ .

(c) Obtenga los vectores propios de la matriz.

(d) Verifique que las combinaciones lineales  $|u_i\rangle = \sum_{k=1}^3 \beta_{ik}|k\rangle$  son funciones propias del operador  $\hat{B}$ .

7. Sean los kets  $|\psi_i\rangle$ , con  $i = 1, 2, \dots, g$ , los kets degenerados del operador  $\hat{A}$  con el valor propio igual a  $a$ ,

$$\hat{A}|\psi_i\rangle = a|\psi_i\rangle.$$

Tome el ket

$$|f\rangle = \sum_{i=1}^g \omega_i |\psi_i\rangle.$$

(a) Demuestre que el ket  $|f\rangle$  es un ket propio del operador  $\hat{A}$ .

(b) Obtenga el valor propio del ket  $|f\rangle$ .

8. Si la función de la energía potencial es no negativa,  $V \geq 0$ , demuestre que el valor esperado del operador hamiltoniano es positivo,  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle > 0$ .

### 3.A La integración de las funciones exponenciales.

En los ejercicios de este capítulo hay varias integrales de las funciones exponenciales. Aquí, se presenta un procedimiento sistemático para resolverlas.

Para una integral de la forma

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx ,$$

se recomienda hacer el cambio de variable  $t \equiv \alpha x$ . De esta forma, la exponencial toma una forma más simple y los límites de integración se mantienen,

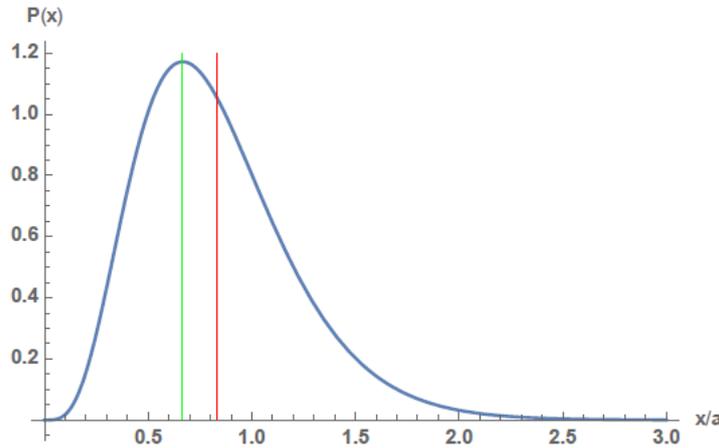
$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha^{n+1}} \int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt .$$

La potencia en el integrando disminuye en uno al hacer la integración por partes,

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = n \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt .$$

Si este procedimiento se aplica repetidamente, se obtiene el resultado final,

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = n! .$$



**Figura 3.1:** La densidad de probabilidad de la función del ejemplo 3.1. La línea verde marca la posición del máximo y la roja indica el valor promedio de la posición.

En el ejemplo 3.1, la función de onda se normaliza,

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = N^2 \int_0^{\infty} x^4 e^{-6x/a_0} dx .$$

Para evaluar esta integral, el cambio de variable se elige por el argumento de la exponencial,  $t \equiv 6x/a_0$ . Entonces,  $x \equiv \frac{1}{6}a_0 t$ ,  $dx \equiv \frac{1}{6}a_0 dt$  y los límites de la integral no se alteran porque  $x$  y  $t$  son proporcionales. Así, el valor de la integral es el siguiente:

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-6x/a_0} dx = \int_0^{\infty} \left(\frac{a_0 t}{6}\right)^4 e^{-t} \frac{a_0}{6} dt = \left(\frac{a_0}{6}\right)^5 \int_0^{\infty} t^4 e^{-t} dt = 4! \left(\frac{a_0}{6}\right)^5 .$$

La gráfica de la densidad de probabilidad de este ejemplo está en la Figura 3.1.

Las integrales del ejemplo 3.2 se evalúan siguiendo el mismo procedimiento del caso anterior. Dado que la función exponencial tiene el mismo argumento, se usa el mismo cambio de variable. Entonces, las integrales se evalúan así:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^2 e^{-3x/a_0} \left(2x - 3\frac{x^2}{a_0}\right) e^{-3x/a_0} dx &= \int_0^{\infty} \left(2x^3 - 3\frac{x^4}{a_0}\right) e^{-6x/a_0} dx \\ &= \left(\frac{a_0}{6}\right)^4 \left[2 \int_0^{\infty} t^3 e^{-t} dt - \frac{3}{6} \int_0^{\infty} t^4 e^{-t} dt\right] = \left(\frac{1}{6}a_0\right)^4 [2 \cdot 3! - \frac{1}{2}4!] = 0 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{\infty} x^2 e^{-3x/a_0} \left( 2 - 12 \frac{x}{a_0} + 9 \frac{x^2}{a_0^2} \right) e^{-3x/a_0} dx \\
 &= \int_0^{\infty} \left( 2x^2 - 12 \frac{x^3}{a_0} + 9 \frac{x^4}{a_0^2} \right) e^{-6x/a_0} dx \\
 &= \left( \frac{a_0}{6} \right)^3 \left[ 2 \int_0^{\infty} t^2 e^{-t} dt - \frac{12}{6} \int_0^{\infty} t^3 e^{-t} dt + \frac{9}{36} \int_0^{\infty} t^4 e^{-t} dt \right] \\
 &= \left( \frac{1}{6} a_0 \right)^3 [2 \cdot 2! - 2 \cdot 3! + \frac{1}{4} 4!] = -2 \left( \frac{1}{6} a_0 \right)^3
 \end{aligned}$$

El cálculo del promedio de la posición sigue un procedimiento similar. La integral es del mismo tipo que las anteriores,

$$\int_0^{\infty} x \left( x^2 e^{-3x/a_0} \right)^2 dx = \left( \frac{a_0}{6} \right)^6 \int_0^{\infty} t^5 e^{-t} dt = 5! \left( \frac{1}{6} a_0 \right)^6 .$$

Finalmente, para evaluar la probabilidad en una región de la recta, se tiene una integral con límites distintos,

$$\int_{\langle x \rangle}^{\infty} x^4 e^{-6x/a_0} dx = \left( \frac{a_0}{6} \right)^5 \int_{6\langle x \rangle/a_0}^{\infty} t^4 e^{-t} dt = \left( \frac{a_0}{6} \right)^5 \int_5^{\infty} t^4 e^{-t} dt .$$

Observe que, en este caso, los límites de la integración cambian. La integración por partes reduce la potencia en el integrando y es muy parecida a la realizada antes,

$$\int_A^{\infty} t^n e^{-t} dt = A^n e^{-A} + n \int_A^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt .$$

Entonces, este procedimiento se aplica hasta llegar a la potencia cero. El resultado final es el siguiente,

$$\int_{\langle x \rangle}^{\infty} x^4 e^{-6x/a_0} dx = \left( \frac{1}{6} a_0 \right)^5 (5^4 + 4 \cdot 5^3 + 12 \cdot 5^2 + 24 \cdot 5 + 24) e^{-5} \approx 0.440 .$$



## 4. Algunos problemas unidimensionales.

La diferencia entre un sistema y otro está en el tipo de fuerza, o bien, en la forma de la energía potencial,

$$\vec{F} = -\nabla V(\vec{r}). \quad (4.1)$$

Para un sistema con una partícula de masa  $m$ , en una dimensión, la ecuación de Schrödinger se expresa en la forma siguiente,

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] u_E(x) = E u_E(x). \quad (4.2)$$

O bien,

$$u_E'' = 2m \frac{V(x) - E}{\hbar^2} u_E. \quad (4.3)$$

Por lo tanto, el signo de la curvatura de la función  $u_E$  depende de la diferencia  $V(x) - E$ . Cuando  $E > V(x)$ ,  $u_E''$  y  $u_E$  tienen signos contrarios y la función oscila. Mientras que, cuando  $E < V(x)$ ,  $u_E''$  y  $u_E$  tienen el mismo signo y la función es monótona. El Anexo 4.A describe un procedimiento de integración numérica en el que se observa este comportamiento.

En este capítulo, se resuelve la ecuación de valores propios para algunos sistemas modelo sencillos que permiten analizar el comportamiento general de los sistemas cuánticos.

### 4.1 La partícula encerrada.

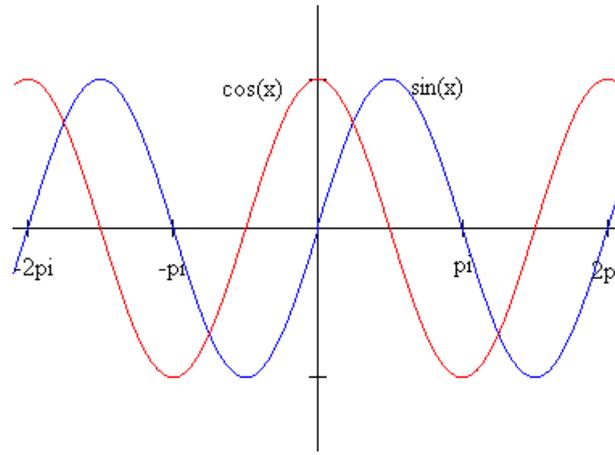
El caso más sencillo de tratar corresponde a una partícula libre de fuerzas, que se encuentra encerrada en el intervalo  $[-a, a]$ . Esta condición de confinamiento se representa por una energía potencial con paredes de altura infinita,

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -a \leq x \leq a \\ \infty, & |x| > a \end{cases} \quad (4.4)$$

Por el confinamiento, la partícula sólo puede estar entre las dos paredes. Entonces, para  $|x| > a$ ,  $u_E(x) = 0$ . Así, en la región del movimiento, la energía total es sólo energía cinética. Por lo tanto, sólo existen estados con energía positiva.

En la zona del movimiento,  $|x| < a$ , la energía potencial es igual a cero,  $V(x) = 0$ , y

$$u_E'' = -k^2 u_E, \quad (4.5)$$



**Figura 4.1:** La gráfica de las funciones  $\sin(x)$  y  $\cos(x)$ .

en donde  $k^2 \equiv 2mE/\hbar^2 > 0$ . La solución general de la ecuación diferencial (4.5) es una combinación de algunas funciones trigonométricas,

$$u_E(x) = A \cos kx + B \sin kx, \quad (4.6)$$

en donde  $A$  y  $B$  son constantes por determinar. La Figura 4.1 muestra el comportamiento oscilatorio de estas funciones trigonométricas.

La solución de la ecuación de Schrödinger debe ser una función continua. Por esta razón, al alcanzar a las paredes, la función de onda debe ser igual a cero,  $u_E(a) = 0 = u_E(-a)$ . Entonces,

$$\begin{aligned} x = a : & \quad 0 = u_E(a) = A \cos ka + B \sin ka \\ x = -a : & \quad 0 = u_E(-a) = A \cos ka - B \sin ka. \end{aligned} \quad (4.7)$$

La suma y la resta de ambas condiciones conduce al sistema de ecuaciones siguiente,  $0 = 2A \cos ka$  y  $0 = 2B \sin ka$ . Este sistema de ecuaciones tiene dos tipos de solución.

(a) La primera solución corresponde al caso en que  $A \neq 0$ . Por lo tanto,  $\cos ka = 0$ . Es decir,

$$ka = \frac{2m-1}{2} \pi. \quad (4.8)$$

Además,  $\sin ka \neq 0$ . Entonces,  $B = 0$ . Así, esta solución queda en la forma

$$u_E(x) = A \cos kx, \quad k = \frac{2m-1}{2a} \pi, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (4.9)$$

y es una función par.

(b) La segunda solución corresponde al caso en que  $A = 0$ . Por lo tanto,  $B \neq 0$  y  $\sin ka = 0$ . Así,

$$ka = m\pi = \frac{2m}{2} \pi. \quad (4.10)$$

Esta solución toma la forma

$$u_E(x) = B \sin kx, \quad k = \frac{2m}{2a} \pi, \quad m = 1, 2, \dots, \quad (4.11)$$

y es una solución impar.

Para  $|x| \leq a$ , ambas soluciones se escriben con un índice único,

$$u_n(x) = \begin{cases} A \cos \frac{n\pi x}{2a}, & n \text{ impar} \quad (\text{solución par}) \\ B \sin \frac{n\pi x}{2a}, & n \text{ par} \quad (\text{solución impar}) \end{cases}. \quad (4.12)$$

**Tabla 4.1:** Algunas propiedades de las funciones trigonométricas.

$$\begin{array}{l} \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1 \quad \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha = \cos 2\alpha \\ 2 \cos^2 \alpha = 1 + \cos 2\alpha \quad 2 \sin^2 \alpha = 1 - \cos 2\alpha \end{array}$$

Para este problema,  $k$  toma un conjunto discreto de valores,  $k_n = n\pi/(2a)$ . Por tanto, los valores propios de la energía forman un espectro discreto,

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} n^2. \quad (4.13)$$

- **Ejemplo 4.1.** La constante de normalización de las funciones propias de la partícula encerrada proviene de la condición  $1 = \int_{-\infty}^{\infty} |u_n(x)|^2 dx$ . Entonces, se tiene que

$$\begin{aligned} 1 &= \begin{cases} \int_{-a}^a |A|^2 \cos^2 k_n x dx \\ \int_{-a}^a |B|^2 \sin^2 k_n x dx \end{cases} = \begin{cases} 2|A|^2 \int_0^a \cos^2 k_n x dx \\ 2|B|^2 \int_0^a \sin^2 k_n x dx \end{cases} \\ &= \begin{cases} 2|A|^2 \int_0^a \frac{1 + \cos 2k_n x}{2} dx \\ 2|B|^2 \int_0^a \frac{1 - \cos 2k_n x}{2} dx \end{cases} = \begin{cases} |A|^2 \left( a + \frac{\sin 2k_n a}{2k_n} \right) \\ |B|^2 \left( a - \frac{\sin 2k_n a}{2k_n} \right) \end{cases}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Como  $2k_n a = n\pi$ , entonces  $\sin 2k_n a = 0$ . Por lo tanto,  $|A|^2 = |B|^2 = 1/a$ .

Finalmente, las funciones propias toman la forma

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \begin{cases} \cos \frac{n\pi x}{2a}, & n \text{ impar} \\ \sin \frac{n\pi x}{2a}, & n \text{ par} \end{cases}, \quad |x| \leq a. \quad (4.15)$$

Mientras que,  $u_n(x) = 0$ , cuando  $|x| > a$ .

Al estado de energía más baja se le denomina el estado basal. En este caso, el estado basal ( $n = 1$ ) tiene las propiedades siguientes,

$$u_1(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{\pi x}{2a}, \quad E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}. \quad (4.16)$$

En general, el espectro se escribe en la forma,

$$E_n = E_1 n^2. \quad (4.17)$$

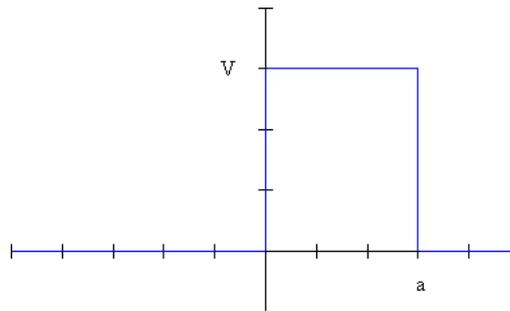
Al analizar el comportamiento de las funciones propias,  $u_n$ , se observa que la densidad de probabilidad  $|u_n|^2$  presenta las características siguientes,

- (1) tiene  $n$  máximos igualmente espaciados,
- (2) hay  $n - 1$  nodos en la región del movimiento.

- **Ejemplo 4.2.** El valor promedio de la posición de una partícula encerrada en el intervalo  $[-a, a]$  se calcula con el valor esperado

$$\langle x \rangle = \langle u_n | \hat{x} | u_n \rangle = \int_{-a}^a x |u_n|^2 dx.$$

Por la simetría del integrando (una función impar), la integral es igual a cero,  $\langle x \rangle = 0$ . Este resultado indica que la probabilidad de localizar a la partícula del lado izquierdo es la misma que en el lado derecho. Las otras propiedades de este sistema se obtienen a partir del valor esperado del operador de cada observable.



**Figura 4.2:** La energía potencial para la barrera de potencial con altura finita.

- Ejemplo 4.3.** El espectro de la partícula encerrada tiene un espaciamiento cuadrático, ecuación (4.17). Por esta razón, la separación entre los niveles aumenta gradualmente. Los estados más cercanos son, el estado basal,  $n = 1$ , y el primer estado excitado,  $n = 2$ . La separación energética entre estos dos estados es  $3E_1$ .

Los polienos o *trans*-poliacetilenos son moléculas planas con enlaces dobles conjugados. Los electrones  $\pi$  se mueven a lo largo de toda la molécula, pero fuera del plano que contiene a los núcleos. El modelo de la partícula encerrada en una dimensión proporciona una descripción cualitativa de los orbitales moleculares para este tipo de moléculas. Los detalles del uso de este modelo para este tipo de moléculas se encuentra en el apéndice C, *Una aproximación para las moléculas con enlaces dobles conjugados*.

Las ecuaciones obtenidas para la partícula encerrada también se aplican a un sistema macroscópico en una dimensión. Tome un balón confinado a moverse en un carril sin fricción. Las ecuaciones de esta sección proporcionan el espectro y la densidad de probabilidad de las funciones propias. La interpretación cuidadosa de las predicciones del modelo cuántico permiten concluir que la descripción cuántica de este sistema es similar a la que proporciona la mecánica clásica. Como un ejemplo de esta situación, analice los resultados del problema 3 de este capítulo.

## 4.2 La barrera de potencial con una altura finita.

Ahora, se analiza el problema de una partícula libre que choca contra una barrera de potencial con una altura finita, Figura 4.2. En este caso, el potencial tiene la forma

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 < x < a \\ 0, & x < 0 \vee x > a \end{cases} \quad (4.18)$$

con  $V_0 > 0$ . Por lo tanto,  $E > 0$ . Como el potencial está definido por tramos de la recta real, es necesario resolver la ecuación diferencial en cada intervalo. Posteriormente, se aplican las condiciones de la continuidad en los puntos que separan a cada intervalo. Dado que el signo de la diferencia  $V(x) - E$  determina la forma de las soluciones de la ecuación de valores propios, es conveniente tratar por separado las soluciones de cada caso.

### 4.2.1 Los estados con energía menor que la altura de la barrera, $E < V_0$ .

Para  $x < 0$ , la ecuación diferencial toma la forma siguiente,

$$u_E'' = -k^2 u_E, \quad (4.19)$$

en donde  $k^2 \equiv 2mE/\hbar^2 > 0$ . La solución general consiste en una combinación lineal de dos funciones exponenciales imaginarias,

$$u_E(x) = e^{ikx} + A e^{-ikx}. \quad (4.20)$$

Es importante identificar que las funciones exponenciales,  $\phi_k = e^{ikx}$ , son funciones propias del operador de momento, con valor propio  $\hbar k$ ,

$$\hat{p}_x \phi_k = \hbar k \phi_k. \quad (4.21)$$

**Tabla 4.2:** Algunas propiedades de las funciones hiperbólicas.

$$\begin{array}{l}
2 \cosh \alpha = e^{\alpha} + e^{-\alpha} \quad 2 \sinh \alpha = e^{\alpha} - e^{-\alpha} \\
\cosh^2 \alpha - \sinh^2 \alpha = 1 \quad \sinh 2\alpha = 2 \sinh \alpha \cosh \alpha \\
1 \pm e^{2\alpha} = e^{\alpha} e^{-\alpha} \pm e^{\alpha} e^{\alpha} = e^{\alpha} (e^{-\alpha} \pm e^{\alpha}) = \pm e^{\alpha} (e^{\alpha} \pm e^{-\alpha})
\end{array}$$

Por tanto, el primer término de la ecuación (4.20) corresponde a un haz de partículas de amplitud unitaria que viajan con momento positivo (con dirección hacia la barrera). Mientras que, el segundo término se asocia con las partículas que tienen momento negativo (las que han rebotado con la barrera). Arbitrariamente, se ha asignado una amplitud unitaria al haz de partículas incidentes.

Para  $0 < x < a$ , la ecuación diferencial se escribe en la forma siguiente,

$$u_E'' = \kappa^2 u_E, \quad (4.22)$$

en donde  $\kappa^2 \equiv 2m(V_0 - E)/\hbar^2 > 0$ . Ahora, la solución general es una combinación de funciones exponenciales reales,

$$u_E(x) = B e^{-\kappa x} + C e^{\kappa x}. \quad (4.23)$$

Finalmente, en el intervalo  $x > a$ , se tiene la ecuación diferencial siguiente,

$$u_E'' = -k^2 u_E. \quad (4.24)$$

Y, la solución tiene la forma

$$u_E(x) = D e^{ikx}. \quad (4.25)$$

En este caso, sólo se considera un término. El haz incidente tiene momento positivo y, en esta región, sólo hay las partículas que se alejan de la barrera con momento positivo.

Las condiciones de la continuidad de  $u_E$  y  $u_E'$ , en  $x = 0$ , conducen al sistema de ecuaciones siguiente,

$$1 + A = B + C, \quad ik(1 - A) = \kappa(C - B). \quad (4.26)$$

Las ecuaciones (4.20) y (4.23) se han usado para evaluar  $u_E(0)$  y  $u_E'(0)$ , y los resultados deben ser iguales. La combinación de las ecuaciones previas permite eliminar a la constante  $A$ ,

$$2ik = -B(\kappa - ik) + C(\kappa + ik). \quad (4.27)$$

Así que, la constante  $A$  depende de  $B$  y  $C$ ,  $A = B + C - 1$ .

De forma similar, en  $x = a$ , a partir de las ecuaciones (4.23) y (4.24), se obtienen las ecuaciones

$$B e^{-\kappa a} + C e^{\kappa a} = D e^{ika}, \quad \kappa(C e^{\kappa a} - B e^{-\kappa a}) = ik D e^{ika}. \quad (4.28)$$

Al eliminar a  $D$  de las ecuaciones anteriores, se obtiene otra ecuación para  $B$  y  $C$ ,

$$B e^{-\kappa a} (\kappa + ik) = C e^{\kappa a} (\kappa - ik). \quad (4.29)$$

Mientras que, la constante  $D$  queda como  $D = e^{-ika} (B e^{-\kappa a} + C e^{\kappa a})$ .

- **Ejemplo 4.4.** El sistema de ecuaciones (4.27) y (4.29) permite obtener los valores de las constantes  $B$  y  $C$ . Primero se despeja a la constante  $B$  de la ecuación (4.29),

$$B = C e^{2\kappa a} \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik}. \quad (4.30)$$

Al sustituirla en la ecuación (4.27) se obtiene

$$\begin{aligned}
2ik &= -C e^{2\kappa a} \frac{(\kappa - ik)^2}{\kappa + ik} + C(\kappa + ik) \\
&= C \frac{-e^{2\kappa a} (\kappa - ik)^2 + (\kappa + ik)^2}{\kappa + ik} \\
&= C \frac{(\kappa^2 - k^2) [1 - e^{2\kappa a}] + 2ik\kappa (1 + e^{2\kappa a})}{\kappa + ik}
\end{aligned} \quad (4.31)$$

Por medio de las funciones hiperbólicas, esta ecuación toma la forma siguiente,

$$2ik[\kappa + ik] = 2Ce^{\kappa a} [(k^2 - \kappa^2) \sinh \kappa a + 2ik\kappa \cosh \kappa a]. \quad (4.32)$$

Por lo tanto,

$$C = ike^{-\kappa a} \frac{\kappa + ik}{(k^2 - \kappa^2) \sinh \kappa a + 2ik\kappa \cosh \kappa a}. \quad (4.33)$$

En términos de la constante del denominador,

$$F \equiv (k^2 - \kappa^2) \sinh \kappa a + 2ik\kappa \cosh \kappa a, \quad (4.34)$$

las constantes de la función de onda se expresan así,

$$B = ike^{-\kappa a} \frac{\kappa + ik}{F} e^{2\kappa a} \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} = ke^{\kappa a} \frac{k + i\kappa}{F} \\ C = ke^{-\kappa a} \frac{i\kappa - k}{F}.$$

De los resultados del ejemplo 4.4, el resto de las constantes provienen de las ecuaciones (4.26) y (4.28). Entonces, las constantes  $A$  y  $D$  quedan en la forma siguiente,

$$D = ike^{-ika} \frac{\kappa - ik + \kappa + ik}{F} = \frac{2ik\kappa}{F} e^{-ika}, \\ A = \frac{ik}{F} (e^{\kappa a} [\kappa - ik] + e^{-\kappa a} [\kappa + ik]) - 1 \\ = \frac{1}{F} (ik\kappa [e^{\kappa a} + e^{-\kappa a}] + (ik)^2 [e^{-\kappa a} - e^{\kappa a}] - F) \\ = \frac{1}{F} (2ik\kappa \cosh \kappa a + 2k^2 \sinh \kappa a - F) \\ = \frac{2ik\kappa \cosh \kappa a + 2k^2 \sinh \kappa a}{F} \\ = \frac{(k^2 - \kappa^2) \sinh \kappa a + 2ik\kappa \cosh \kappa a}{F} \\ = \frac{L^2}{F} \sinh \kappa a, \\ L^2 \equiv 2mV_0/\hbar^2 = k^2 + \kappa^2. \quad (4.35)$$

Una vez resueltas todas las constantes, las funciones propias toman su forma final,

$$u_E(x) = \begin{cases} e^{ikx} + L^2 \sinh \kappa a e^{-ikx} / F, & x < 0 \\ ik [(\kappa - ik) e^{\kappa(a-x)} + (\kappa + ik) e^{\kappa(x-a)}] / F, & 0 < x < a. \\ 2ik\kappa e^{ik(x-a)} / F, & x > a \end{cases} \quad (4.36)$$

Para  $x > a$ , se observa que la función exponencial tiene un desplazamiento en la variable  $x$ . Este efecto se debe a la interacción con la barrera y se le denomina el corrimiento de la fase. El análisis de los corrimientos de la fase es de gran utilidad para estudio de las interacciones entre los proyectiles y el blanco.

En este problema, no hay ninguna restricción sobre la energía. Por esta razón, el espectro es continuo en el intervalo  $E < V_0$ .

- **Ejemplo 4.5.** Cuando la energía es igual a la mitad de la altura de la barrera de potencial,  $E = \frac{1}{2}V_0$ , se tiene que  $\kappa^2 = k^2$  y  $L^2 = 2k^2$ . Entonces, las constantes de la función propia son

$$A = i \tanh ka, \quad B = \frac{(1-i)e^{ka}}{2 \cosh ka}, \quad C = \frac{(1+i)e^{-ka}}{2 \cosh ka}, \quad D = \frac{e^{-ika}}{\cosh ka}.$$

**Los coeficientes de transmisión y reflexión.**

Al analizar el comportamiento de la función de onda en  $x > a$ , ésta es distinta de cero. Por tanto, hay una transmisión de partículas a través de la barrera. Aún cuando, desde el punto de vista clásico, las partículas no poseen la energía suficiente para remontar el obstáculo. Este fenómeno tiene un origen cuántico y se denomina el efecto túnel.

Los coeficientes de la reflexión,  $R$ , y la transmisión,  $T$ , se obtienen a partir de la densidad de probabilidad de la función de onda. El coeficiente de reflexión es igual al módulo cuadrado de la amplitud de la onda con momento  $-\hbar k$  en la zona  $x < a$ . Mientras que, el coeficiente de transmisión corresponde al módulo cuadrado de la amplitud de la onda con momento  $\hbar k$ , cuando  $x > a$ ,

$$T \equiv |D|^2 = \frac{4k^2 \kappa^2}{|F|^2}, \quad R \equiv |A|^2 = \frac{L^4 \sinh^2 \kappa a}{|F|^2}, \quad (4.37)$$

en donde

$$\begin{aligned} |F|^2 &= (k^2 - \kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a + 4k^2 \kappa^2 \cosh^2 \kappa a \\ &= (k^2 - \kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a + 4k^2 \kappa^2 (1 + \sinh^2 \kappa a) \\ &= 4k^2 \kappa^2 + L^4 \sinh^2 \kappa a \end{aligned} \quad (4.38)$$

- Por lo tanto,

$$T = \left[ 1 + \left( \frac{L^2}{2k\kappa} \sinh \kappa a \right)^2 \right]^{-1}, \quad R = \left[ 1 + \left( \frac{2k\kappa}{L^2 \sinh \kappa a} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4.39)$$

Además, ambos coeficientes satisfacen la ecuación  $T + R = 1$ .

La forma explícita del coeficiente de transmisión, en función de la energía, se obtiene mediante la igualdad  $\kappa = \sqrt{L^2 - k^2} = L\sqrt{1 - (k/L)^2} = L\sqrt{1 - E/V_0}$ . Entonces,

$$T(E) = \left[ 1 + \left( \frac{\sinh \left\{ La\sqrt{1 - E/V_0} \right\}}{2\sqrt{(E/V_0)(1 - E/V_0)}} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4.40)$$

Cuando  $E \ll V_0$ , se obtiene un comportamiento lineal en  $E/V_0$ , y exponencial decreciente en el ancho de la barrera,

$$T \approx \left[ 1 + \frac{V_0 \sinh^2 La^2}{4E} \right]^{-1} \approx \frac{4E}{V_0 \sinh^2 La} \approx 16 \frac{E}{V_0} e^{-2La} \quad (4.41)$$

Para energías cercanas a la altura de la barrera,  $k \lesssim L$ , es conveniente introducir una medida de esta cercanía,  $\varepsilon \equiv \sqrt{1 - (k/L)^2} = \sqrt{1 - E/V_0} \ll 1$ . Así,

$$T = \left[ 1 + \frac{E}{V_0} \left( \frac{\sinh La\varepsilon}{2\varepsilon} \right)^2 \right]^{-1} \approx \left[ 1 + \frac{ma^2}{2\hbar^2} E \right]^{-1}. \quad (4.42)$$

Por lo tanto, aún cuando la energía es prácticamente igual a la altura de la barrera, el coeficiente de transmisión no se acerca a la unidad,

$$\lim_{E \rightarrow V_0} T(E) = \left[ 1 + \left( \frac{La}{2} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4.43)$$

- **Ejemplo 4.6** Cuando la energía es igual a la mitad de la altura de la barrera,  $E = \frac{1}{2}V_0$ , el coeficiente de transmisión es  $T = |D|^2 = 1/\cosh^2 ka$ . Mientras que, el coeficiente de reflexión queda así,  $R = \tanh^2 ka$ .

**La densidad de probabilidad de las funciones propias.**

Para  $x < 0$ , la función de onda se separa en sus partes real e imaginaria,

$$\begin{aligned}
 u_k(x) &= \frac{k^2 + \kappa^2}{F} \sinh \kappa a e^{-ikx} + \frac{k^2 - \kappa^2}{F} \sinh \kappa a e^{ikx} \\
 &\quad + \frac{2ik}{F} \kappa \cosh \kappa a e^{ikx} \\
 &= 2 \sinh \kappa a \frac{k^2 \cos kx - i\kappa^2 \sin kx}{F} \\
 &\quad + 2\kappa k \cosh \kappa a \frac{i \cos kx - \sin kx}{F} \\
 &= \frac{2}{F} \{k^2 \sinh \kappa a \cos kx - \kappa k \cosh \kappa a \sin kx\} \\
 &\quad + \frac{2i}{F} \{\kappa k \cosh \kappa a \cos kx - \kappa^2 \sinh \kappa a \sin kx\}
 \end{aligned} \tag{4.44}$$

Por lo que, el cuadrado de su módulo queda en la forma siguiente,

$$\begin{aligned}
 |u_k|^2 &= \frac{4}{|F|^2} \left\{ k^4 \sinh^2 \kappa a \cos^2 kx + \kappa^4 \sinh^2 \kappa a \sin^2 kx \right. \\
 &\quad - 2\kappa k^3 \sinh \kappa a \cosh \kappa a \cos kx \sin kx \\
 &\quad + k^2 \kappa^2 \cosh^2 \kappa a \sin^2 kx + k^2 \kappa^2 \cosh^2 \kappa a \cos^2 kx \\
 &\quad \left. - 2\kappa^3 k \cosh \kappa a \sinh \kappa a \cos kx \sin kx \right\}, \\
 &= \frac{4}{|F|^2} \left\{ \sinh^2 \kappa a (k^4 \cos^2 kx + \kappa^4 \sin^2 kx) \right. \\
 &\quad \left. + k^2 \kappa^2 \cosh^2 \kappa a - \frac{1}{2} \kappa k (k^2 + \kappa^2) \sin 2kx \sinh 2\kappa a \right\}.
 \end{aligned} \tag{4.45}$$

De igual manera, para el intervalo  $0 < x < a$ ,

$$\begin{aligned}
 |u_k|^2 &= 4k^2 |\kappa \cosh \kappa(x-a) + ik \sinh \kappa(x-a)|^2 / |F|^2 \\
 &= 4k^2 [\kappa^2 \cosh^2 \kappa(a-x) + k^2 \sinh^2 \kappa(x-a)] / |F|^2.
 \end{aligned} \tag{4.46}$$

Y, cuando  $x > a$ ,

$$|u_k|^2 = 4k^2 \kappa^2 / |F|^2, \tag{4.47}$$

en donde

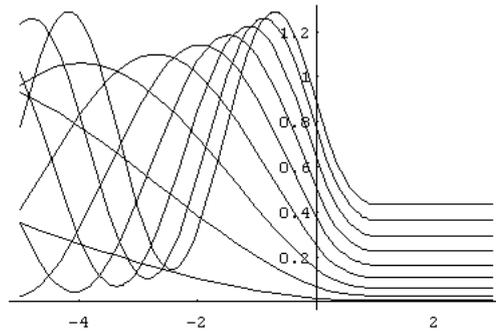
$$|F|^2 = 4k^2 \kappa^2 + L^4 \sinh^2 \kappa a. \tag{4.48}$$

Así, la densidad de probabilidad de las funciones propias para la barrera de potencial están dadas en cada región de la recta real por las ecuaciones (4.45) – (4.48). Su representación gráfica se muestra en la Figura 4.3.

- **Ejemplo 4.7** Cuando la energía es igual a la mitad de la altura de la barrera,  $E = \frac{1}{2}V_0$ , la densidad de probabilidad queda en la forma

$$|u_k|^2 = \begin{cases} 1 + \tanh^2 ka - 2 \tanh ka \sin 2kx, & x \leq 0 \\ \frac{\cosh 2k(x-a)}{\cosh^2 ka}, & 0 < x < a \\ \frac{1}{\cosh^2 ka}, & x \geq a \end{cases}.$$

Así, el comportamiento de la densidad de probabilidad es oscilatorio, cuando  $x < 0$ , monótonamente decreciente, para  $0 < x < a$ , y constante, si  $x > a$ . En el intervalo  $(-\infty, 0)$ , la densidad de probabilidad oscila entre los valores  $(1 \pm \tanh ka)^2$ . Este comportamiento se ilustra en la Figura 4.3.



**Figura 4.3:** La densidad de probabilidad de las funciones propias de la barrera finita para  $ka = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$ , ( $La = 1, a = 1, E < V_0$ ).

**Tabla 4.3:** La relación entre las funciones trigonométricas e hiperbólicas.

$$\begin{array}{l} \cosh i\alpha = \frac{1}{2}(e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}) = \cos \alpha \quad \cos i\alpha = \frac{1}{2}(e^{-\alpha} + e^{\alpha}) = \cosh \alpha \\ \sinh i\alpha = \frac{1}{2i}(e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}) = i \sin \alpha \quad \sin i\alpha = \frac{1}{2i}(e^{-\alpha} - e^{\alpha}) = i \sinh \alpha \end{array}$$

#### 4.2.2 Los estados con energía mayor que la altura de la barrera, $E > V_0$ .

En este caso,  $V_0 - E$  es negativo y es conveniente definir otro parámetro,

$$\kappa^2 = 2m \frac{V_0 - E}{\hbar^2} \equiv -\kappa'^2 < 0. \quad (4.49)$$

De esta forma, se reemplaza  $\kappa = i\kappa'$  en todas las ecuaciones del caso previo, tomando en cuenta que  $\kappa'$  es una cantidad real.

Así, los parámetros de la función de onda quedan en la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \kappa'^2 &= -\kappa^2 = k^2 - L^2 > 0 \\ A' &= iL^2 \sin \kappa' a / F' \\ B' &= ke^{i\kappa' a} (k - \kappa') / F' \\ C' &= -ke^{-i\kappa' a} (k + \kappa') / F' \\ D' &= -2k\kappa' e^{-ika} / F' \\ F' &= -2k\kappa' \cos \kappa' a + i(k^2 + \kappa'^2) \sin \kappa' a \\ |F'|^2 &= 4k^2 \kappa'^2 + L^2 \sin^2 \kappa' a \end{aligned} \quad (4.50)$$

El coeficiente de transmisión es igual a

$$\begin{aligned} T' &= |D'|^2 \frac{4k^2 \kappa'^2}{|F'|^2} = \left[ 1 + \left( \frac{L^2 \sin \kappa' a}{2k\kappa'} \right)^2 \right]^{-1} \\ &= \left[ 1 + \left( \frac{L^2 \sin(a\sqrt{k^2 - L^2})}{2k\sqrt{k^2 - L^2}} \right)^2 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

En estas condiciones, nuevamente se tiene un espectro continuo.

De la expresión para el coeficiente de transmisión,  $T'$ , se observa que, aún cuando las partículas tienen energía mayor que la barrera,  $T'$  es menor que la unidad. Por tanto, no todas las partículas atraviesan la barrera de potencial.

Adicionalmente,  $T'$  es máximo cuando  $\sin \kappa' a = 0$ ,  $T'_{\max} = 1$  y  $R = 0$ . Esto es, sólo para estos valores de  $\kappa'$  no hay reflexión. Este efecto se interpreta como una interferencia total entre las funciones de onda de las partículas reflejadas por las dos paredes de la barrera. La transmisión total ocurre cuando  $\kappa' a = n\pi$ . Es decir, cuando

$$k^2 = L^2 + \kappa'^2 = L^2 + \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2, \quad E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2. \quad (4.52)$$

Observe que estas energías son similares al espectro de una partícula encerrada entre 0 y  $a$ , bajo un potencial constante igual a  $V_0$ . Adicionalmente, para estas energías se tiene que  $A' = 0$ . Por lo que, para  $x < 0$ ,  $u_E = e^{ikx}$ . Esto es, no hay partículas reflejadas. Más allá de la barrera, para  $x > a$ , se tiene que  $F' = (-1)^{n+1} 2\kappa'k$  y  $u_E = (-1)^n e^{ik(x-a)}$ .

También hay valores de la energía para los cuales  $T'$  es un mínimo local. Esto ocurre cuando  $\sin \kappa'a = \pm 1$ . Es decir,  $\kappa'a = \frac{1}{2}(2n+1)\pi$  y  $k^2 = \kappa'^2 + L^2$ ,

$$T'_{\min} = \left[ 1 + \frac{L^4 a^2}{k^2 (2n+1)^2 \pi^2} \right]^{-1}, \quad (4.53)$$

y la reflexión presenta un máximo. Al aumentar la energía, el coeficiente de transmisión tiende asintóticamente a uno. Esta situación corresponde al límite clásico.

- **Ejemplo 4.8.** Para el caso con  $E = V_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ , se tiene que

$$k^2 = L^2 + \left( \frac{\pi}{a} \right)^2, \quad \kappa' = \frac{\pi}{a}.$$

Entonces,

$$\begin{aligned} |F'|^2 &= \left( \frac{2k\pi}{a} \right)^2, & A' &= 0, & D' &= -\frac{2k\pi}{aF'} e^{-ika}, \\ R' &= |A'|^2 = 0, & T' &= |D'|^2 = 1. \end{aligned}$$

En este caso, hay transmisión total a través de la barrera.

#### 4.2.3 El caso con energía igual a la altura de la barrera, $E = V_0$ .

Cuando  $E = V_0$ , se tienen que,  $\kappa = 0$ . Además,

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2mV_0}{\hbar^2} = L^2. \quad (4.54)$$

En este caso, las soluciones tienen un comportamiento muy diferente. Al resolver las ecuaciones de este caso, se obtiene que

$$T_0 \equiv |D_0|^2 = \left[ 1 + \left( \frac{ka}{2} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4.55)$$

Este resultado coincide con el límite calculado en el caso  $E < V_0$ .

### 4.3 La paridad de las funciones propias.

- **Definición 4.1.** Sea  $\hat{P}$  el operador de la paridad,  $\hat{P}f(\vec{r}) = f(-\vec{r})$ .
- **Ejemplo 4.9.** El operador de la paridad modifica a la función  $F(x) = x^2$  en la forma siguiente,  $\hat{P}F(x) = (-x)^2 = F(x)$ . Esto es, la deja igual.  
Al aplicar el operador de la paridad sobre la función  $G(x) = \exp(x)$ , se obtiene que  $\hat{G}(x) = \exp(-x)$ . En este caso, se obtiene una función diferente.  
Finalmente, la acción del operador de la paridad sobre la función  $H(x) = \sin(x)$  genera  $\hat{P}H(x) = \sin(-x) = -H(x)$ . Así que, la transformación le cambia el signo a esta función.

Las funciones propias del operador de la paridad satisfacen la ecuación de los valores propios correspondiente,

$$\hat{P}\Lambda(\vec{r}) = \lambda\Lambda(\vec{r}). \quad (4.56)$$

Pero,

$$\hat{P}^2\Lambda(\vec{r}) = \lambda^2\Lambda(\vec{r}) = \hat{P}\Lambda(-\vec{r}) = \Lambda(\vec{r}). \quad (4.57)$$

Entonces,  $\lambda^2 = 1$ . Por lo tanto,  $\lambda = \pm 1$  y las funciones pares e impares son las funciones propias del operador de paridad. Esto es,

(i) Las funciones pares:

$$\lambda = 1, \quad \Lambda(-\vec{r}) = \Lambda(\vec{r}). \quad (4.58)$$

(ii) Las funciones impares:

$$\lambda = -1, \quad \Lambda(-\vec{r}) = -\Lambda(\vec{r}). \quad (4.59)$$

- **Teorema 4.1.** Cuando la función de la energía potencial es par (un potencial simétrico), las funciones propias del operador hamiltoniano,  $\hat{H}$ , tienen paridad.
- **Demostración 4.1.** Sea la energía potencial es una función par,  $V(-\vec{r}) = V(\vec{r})$ . O bien,  $\hat{P}V = V$ . Entonces,

$$\begin{aligned} \hat{P}(\hat{H}g) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{P}(\nabla^2 g) + \hat{P}(Vg) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(\hat{P}g) + V(\hat{P}g) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(\hat{P}g) + V(\hat{P}g) = \hat{H}(\hat{P}g). \end{aligned} \quad (4.60)$$

Por lo tanto,  $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$ . Así, ambos operadores tienen funciones propias comunes y las funciones propias del operador hamiltoniano tienen paridad.

- **Ejemplo 4.10.** En la Sección 4.1, se resuelve el problema de la partícula encerrada en el intervalo  $[-a, a]$ . Al elegir que el origen esté situado en el centro del recipiente, la función de la energía potencial es simétrica. Por esta razón, las funciones propias del operador hamiltoniano tienen paridad definida.

#### 4.4 El pozo de potencial con paredes de altura finita.

Finalmente, se considera a una partícula dentro de un pozo finito de potencial. La función de la energía potencial de este problema tiene la forma

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & |x| > a \\ 0, & |x| < a \end{cases}, \quad (4.61)$$

con  $V_0 > 0$ . Por lo que, la energía es positiva,  $E > 0$ . La forma de este potencial está en la figura 4.4.

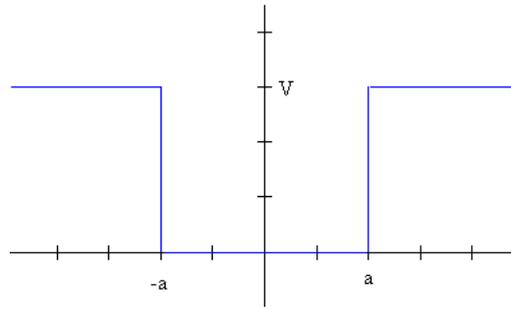
Dado que este potencial es simétrico, las soluciones tienen paridad. Por tanto, las soluciones se separan en las pares y las impares.

Considere el caso con una energía menor que la altura de la pared,  $E < V_0$ . Al resolver la ecuación diferencial en cada uno de los segmentos, se obtienen las soluciones siguientes,

$$\begin{aligned} k^2 &\equiv \frac{2mE}{\hbar^2} > 0, & \kappa^2 &\equiv 2m\frac{V_0 - E}{\hbar^2} > 0, & L^2 &\equiv \frac{2mV_0}{\hbar^2} = k^2 + \kappa^2 > 0, \\ x < -a : & & u_E'' &= \kappa^2 u_E, & u_E(x) &= Ae^{\kappa x}, \\ |x| < a : & & u_E'' &= -k^2 u_E, & u_E(x) &= \begin{cases} C \cos kx, & \text{par} \\ D \sin kx, & \text{impar} \end{cases}, \\ x > a : & & u_E'' &= \kappa^2 u_E, & u_E(x) &= Be^{-\kappa x}. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Observe que las funciones exponenciales se han elegido de tal forma que la función propia sea normalizable,

Se aplican las condiciones de la continuidad a  $u_E$  y  $u_E'$  al inicio de cada una de las paredes del pozo,  $x = \pm a$ . Así, se obtienen las ecuaciones que determinan a las constantes de las funciones



**Figura 4.4:** La energía potencial del pozo finito.

propias,

soluciones pares

soluciones impares

$$\begin{array}{ll}
 A = B & -A = B \\
 Be^{-\kappa a} = C \cos ka & Be^{-\kappa a} = D \sin ka \\
 -\kappa Be^{\kappa a} = -\kappa C \sin ka & -\kappa Be^{-\kappa a} = \kappa D \cos ka \\
 \kappa a = ka \tan ka & -\kappa a = ka \cot ka \\
 \tan ka > 0 & \cot ka < 0 \\
 n\pi < ka < n\pi + \frac{1}{2}\pi & n\pi + \frac{1}{2}\pi < ka < (n+1)\pi
 \end{array} \quad (4.63)$$

O, en forma equivalente,

soluciones pares

soluciones impares

$$\begin{array}{ll}
 (La)^2 = (ka)^2 (\tan^2 ka + 1), & (La)^2 = (ka)^2 (\cot^2 ka + 1), \\
 = (ka)^2 \sec^2 ka & = (ka)^2 \csc^2 ka \\
 \cos ka = \pm \frac{ka}{La}, & \sin ka = \pm \frac{ka}{La},
 \end{array} \quad (4.64)$$

Los valores de la energía provienen de la solución de las ecuaciones trascendentes anteriores y se requiere de un método numérico para resolverlas. En el apéndice D, *El espectro discreto del pozo finito unidimensional*, se muestra un método sencillo para encontrar las soluciones.

Cuando la energía es menor que la altura de la barrera, el espectro del pozo es discreto. Estos estados están limitados a permanecer dentro del pozo (los estados ligados). Para todo pozo finito, existe al menos un estado ligado.

Para cada energía del espectro, las soluciones quedan en la forma siguiente,

soluciones pares

$$u_E(x) = C \begin{cases} e^{\kappa(x+a)} \cos ka, & x < -a \\ \cos kx, & |x| < a \\ e^{-\kappa(x-a)} \cos ka, & x > a \end{cases} \quad (4.65)$$

soluciones impares

$$u_E(x) = D \begin{cases} -e^{\kappa(x+a)} \sin ka, & x < -a \\ \sin kx, & |x| < a \\ e^{-\kappa(x-a)} \sin ka, & x > a \end{cases}$$

en donde los valores de las constantes  $C$  y  $D$  están fijos por la condición de normalización. Además, se han usado las relaciones  $A = Ce^{\kappa a} \cos ka$  y  $A = -De^{\kappa a} \sin ka$ , para el caso par e impar, respectivamente, ecuación (4.65).

A partir de la forma de la función de onda en la región de las paredes, se concluye que, aunque la partícula no tenga energía suficiente para escapar, la probabilidad de encontrarla en las paredes del pozo no es cero. Esta probabilidad decae exponencialmente al adentrarse en cada pared.

La comparación este caso con la partícula encerrada permite observar que, para garantizar que el sistema que limitado a permanecer en pozo (pero no en las paredes), el valor de  $\kappa$  debe ser infinito. Por esta razón, para tener un sistema perfectamente confinado, el potencial en las paredes debe ser infinito. Desde el punto de vista microscópico, las paredes impenetrables se representan por barreras de potencial infinitamente altas.

Cuando la energía es mayor que la altura de las paredes,  $E > V_0$ , las soluciones son semejantes a las del problema de la barrera y esta parte del espectro es continua. Por lo tanto, en el pozo finito, el espectro tiene una parte continua,  $E > V_0$ , y una discreta,  $E < V_0$ .

- **Ejemplo 4.11.** El valor promedio de la posición para la partícula en un pozo corresponde al valor esperado  $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |u_E(x)|^2 dx = 0$ . El resultado proviene de identificar que el integrando es una función impar.
- **Ejemplo 4.12.** La derivada de la función propia,  $u'_E$ , calculada a partir de la ecuación (4.65), tiene la paridad contraria a la función propia,  $u_E$ . Por lo tanto, el integrando del valor esperado  $\langle p \rangle$  es una función impar y el valor esperado es cero.
- **Ejemplo 4.13.** Un pozo finito con una pared de altura igual a  $V_0 = \frac{9\hbar^2 \pi^2}{16ma^2}$  tiene un estado propio con energía  $E = \frac{1}{2}V_0$ . Entonces,  $ka = \frac{3}{4}\pi$  y  $k = \kappa$ . A este estado, le corresponde una función propia impar,

$$u_E(x) = D \begin{cases} -\sqrt{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{3\pi}{4a}(x+a)\right] & , x < -a \\ \sin\left(\frac{3\pi x}{4a}\right) & , -a < x < a \\ \sqrt{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{3\pi}{4a}(x-a)\right] & , x > a \end{cases}$$

## 4.5 Problemas.

1. Para una partícula encerrada en el intervalo  $[-a, a]$ , calcule:
  - (a)  $\langle x^2 \rangle$ ,
  - (b)  $\langle p \rangle$ ,
  - (c)  $\langle p^2 \rangle$ ,
  - (d)  $\Delta x \Delta p$ , y
  - (e)  $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$ .
2. La función de onda  $\Psi(x) = A(x^2 - a^2)$  representa a una partícula encerrada en el intervalo  $[-a, a]$ .
  - (a) Calcule la constante de normalización.
  - (b) Obtenga el valor esperado de la energía.
  - (c) Compare el último resultado con la energía del estado basal. ¿Cuántas veces es más grande o más pequeño?
3. Considere un balón de 10.0 g que se mueve en un carril sin fricción de 1.00 m. Aplique el modelo de la partícula encerrada.
  - (a) Calcule la energía del estado basal.
  - (b) Si el balón se mueve a una velocidad de  $0.100 \text{ m s}^{-1}$ , ¿cuánto vale el número cuántico  $n$ ?
  - (c) Obtenga  $\Delta E_n$  para el valor de  $n$  obtenido en el inciso anterior.
  - (d) Describa las características de la densidad de probabilidad  $|u_n(x)|^2$ , para el valor de  $n$  del inciso (b).
4. Verifique las expresiones de los ejemplos 4.5-7, correspondientes al problema de la barrera de potencial.
5. Obtenga la densidad de probabilidad de la solución de la barrera de potencial descrita en el ejemplo 4.8. Represente los resultados gráficamente.
6. Para el problema del pozo finito:

- (a) Encuentre los valores de las constantes  $C$  y  $D$  que normalizan a la función de onda.  
(b) Si  $a = 1 \text{ \AA}$  y  $La = 10$ , hay siete estados ligados:  $ka = 1.4276, 2.8523, 4.2711, 5.6792, 7.0689, 8.4232, 9.6789$ . Verifique que estos valores corresponden a los estados propios.  
(c) Calcule

$$P(a, \infty) = \int_a^\infty |u_E(x)|^2 dx$$

para los siete estados ligados y grafique  $P(a, \infty)$  vs.  $ka$ .

7. Obtenga las funciones propias y los valores propios de la energía para una partícula en el potencial:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 < x < a \\ V_0, & x > a \end{cases},$$

en donde  $V_0 > 0$ . Considere sólo el caso de energías menores que  $V_0$ .

#### 4.A La integración numérica de la ecuación de Schrödinger.

Considere el desarrollo en series de Taylor de  $f(x+h)$  alrededor de  $x$ ,

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{1}{2}h^2 f''(x) + O(h^3).$$

En forma análoga,

$$f(x-h) = f(x) - hf'(x) + \frac{1}{2}h^2 f''(x) + O(h^3).$$

Por tanto, sumando ambas ecuaciones se obtiene

$$f(x+h) + f(x-h) = 2f(x) + h^2 f''(x) + O(h^4).$$

Al aplicar esta aproximación a la ecuación de Schrödinger, para  $h = \delta$ , se obtiene la ecuación de recurrencia siguiente,

$$\begin{aligned} \Psi(x+\delta) &= 2\Psi(x) - \Psi(x-\delta) + \delta^2 \Psi''(x) + O(\delta^4) \\ &= 2\Psi(x) + \delta^2 \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \Psi(x) - \Psi(x-\delta) + O(\delta^4). \\ &= 2\Psi(x) \left\{ 1 + \delta^2 \frac{m}{\hbar^2} [V(x) - E] \right\} - \Psi(x-\delta) + O(\delta^4) \end{aligned}$$

Se toma un conjunto de puntos igualmente espaciados,  $x_j = x_0 + j\delta$ . La función de onda en cada uno de estos puntos se designa así,  $\Psi_j = \Psi(x_j)$ . Los valores de  $\Psi_j$  están relacionados por la relación de recurrencia anterior,

$$\Psi_{j+1} \approx 2\Psi_j \left\{ 1 + \delta^2 \frac{m}{\hbar^2} [V(x_j) - E] \right\} - \Psi_{j-1}.$$

Entonces, dados un valor de  $\delta$  y los valores iniciales,  $\Psi_0, \Psi_1$ , la ecuación anterior permite evaluar todos los valores de  $\Psi_j$  restantes. Este procedimiento de integración es aplicable a un problema con el espectro continuo. Una barrera de extensión finita corresponde a este caso

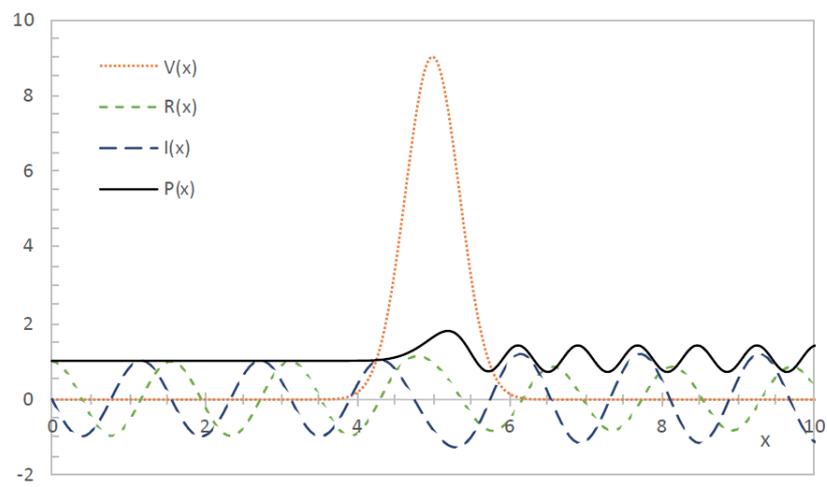
La relación de recurrencia requiere de dos valores iniciales. Para esto, conviene elegir el origen lejos de la barrera, de tal forma que  $V(0) \approx 0$ . Cuando las partículas que atravesaron la barrera están muy lejos de ella, la función de onda tiene la forma  $\Psi \approx e^{-ikx}$ , con  $\hbar^2 k^2 = 2mE$ . Así, se eligen  $\Psi_0 = 1$  y  $\Psi_1 = e^{-ik\delta}$ . La referencia, A. Cedillo, *J. Chem. Ed.* **77**, 528-531 (2000), describe más detalles sobre este procedimiento y su implementación computacional.

- **Ejemplo 4.A.1.** Tome la energía potencial descrita por la función

$$V(x) = 10 \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \exp\left(-\frac{1}{2} \left[\frac{x}{a_0} - 5\right]^2\right).$$

Para una energía  $E = 4\hbar^2/(ma_0^2)$  y  $\delta = 0.05a_0$ , la solución se muestra en la Figura 4.5. De acuerdo con lo esperado, la solución presenta un comportamiento oscilatorio en el extremo derecho de la figura, en donde  $E > V$ . En el lado izquierdo, la probabilidad constante representa a la partícula viajando con momento fijo. En la Sección 4.2 se resuelve el problema de una barrera rectangular y su solución exacta muestra características similares.

El procedimiento descrito aquí permite obtener una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger para los problemas unidimensionales con un espectro continuo. Esta metodología es útil para estudiar la interacción de partículas con barreras de la energía potencial que tienen una extensión limitada. En este capítulo, se ha obtenido la solución exacta de una partícula frente a una barrera de potencial de forma rectangular. Para otro tipo de barreras, no hay un procedimiento sistemático que permita encontrar la solución exacta. En particular, un problema interesante consiste en calcular el coeficiente de transmisión de una barrera y el efecto de los parámetros de la energía potencial en éste. El procedimiento numérico de este anexo permite obtener soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger en las condiciones descritas previamente.



**Figura 4.5:** La solución numérica de la ecuación de Schrödinger con el potencial descrito en el texto. Las funciones representadas en la gráfica son: la energía potencial ( $V$ ), la parte real de la función de onda, ( $R$ ), su parte imaginaria, ( $I$ ), y la densidad de probabilidad ( $P$ ).

## 5. El oscilador armónico.

El estudio de las oscilaciones tiene gran importancia en la mecánica cuántica. Las oscilaciones armónicas son un modelo para describir las interacciones que presentan una posición de equilibrio y, en particular, para estudiar las vibraciones.

### 5.1 El oscilador armónico unidimensional.

Un oscilador armónico se caracteriza por una fuerza que es proporcional al desplazamiento, respecto a la posición de equilibrio. Por lo tanto, en este sistema, la energía potencial es una función cuadrática,  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ , con  $k > 0$ . Entonces, la ecuación de valores propios de la energía,  $\hat{H}u_E = Eu_E$ , toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_E}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 u_E = E u_E, \quad (5.1)$$

en donde  $\omega^2 \equiv k/m > 0$  y  $E > 0$ . Así,

$$u_E'' - \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} x^2 u_E = -\frac{2mE}{\hbar^2} u_E. \quad (5.2)$$

#### 5.1.1 El cambio de la escala.

La ecuación (5.2) es una ecuación diferencial lineal de segundo orden con coeficientes polinomiales que presenta varias combinaciones de constantes. Algunas de estas constantes se eliminan mediante un cambio de la escala (un reescalamiento). Sean  $\xi \equiv \alpha x$  la nueva variable independiente, con  $\alpha > 0$ , y  $u_E(x) = u_E\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) = U(\xi)$  la función nueva.

- **Ejemplo 5.1.** Para transformar a la ecuación diferencial (5.2) con el cambio de variable  $\xi = \alpha x$ , es necesario evaluar el efecto sobre el operador diferencial. A partir de la regla de la cadena, se tiene que

$$\frac{d}{dx} = \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} = \alpha \frac{d}{d\xi}.$$

El cambio del operador diferencial es muy importante, porque, hay una variable nueva,  $\xi$ . De forma similar,

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} = \alpha^2 \frac{d^2}{d\xi^2}.$$

Dado que  $u_E(x) = U(\xi)$ , entonces,

$$\frac{d^2 u_E}{dx^2} = \alpha^2 \frac{d^2 U}{d\xi^2}$$

y  $x = \frac{\xi}{\alpha}$ . Con estos cambios, la ecuación diferencial queda en la forma

$$\alpha^2 U'' - \left( \frac{m\omega\xi}{\hbar} \right)^2 U = -\frac{2mE}{\hbar^2} U.$$

Mediante el cambio de escala, la ecuación diferencial se transforma en

$$U'' - \left( \frac{m\omega}{\hbar\alpha^2} \right)^2 \xi^2 U = -\lambda U, \quad (5.3)$$

en donde  $\lambda \equiv 2mE/(\hbar\alpha)^2 > 0$ . El valor de  $\alpha$  se elige de tal forma que la fracción tome el valor unitario,  $m\omega/(\hbar\alpha^2) = 1$ . Entonces,

$$U'' - \xi^2 U = -\lambda U, \quad (5.4)$$

con  $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$  y  $E = \frac{1}{2}\hbar\omega\lambda$ .

### 5.1.2 La solución en series.

Para resolver la ecuación diferencial con coeficientes variables, ecuación (5.4), se usa el método de Frobenius (el método generalizado de la serie de potencias). En este método, se propone una solución en series de la forma

$$U(\xi) = \xi^s \sum_{j=0}^{\infty} C_j \xi^j = \sum_{j=0}^{\infty} C_j \xi^{s+j}, \quad (5.5)$$

en donde  $C_0 \neq 0$ .

- **Ejemplo 5.2.** La serie correspondiente a  $U''$  se obtiene por derivación directa,

$$U'' = \sum_{k=0}^{\infty} C_k (s+k)(s+k-1) \xi^{s+k-2}.$$

Cuando hay que sumar varias series, es conveniente que la potencia de la variable se la misma en cada serie. De esta forma, las series se agrupan bajo el mismo símbolo de suma.

Para que la potencia de  $\xi$  en la serie de  $U''$  tenga la misma potencia de la serie (5.5), se hace el cambio de índice  $j \equiv k-2$ . Así,  $k = j+2$  y esta sustitución en la serie lleva a

$$U'' = \sum_{j=-2}^{\infty} C_{j+2} (s+j+2)(s+j+1) \xi^{s+j}.$$

En esta serie, la potencia de  $\xi$  es la misma de la ecuación (5.5). Aunque, los límites de la suma han cambiado.

De forma similar, la serie de  $\xi^2 U$  es

$$\xi^2 U = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^{s+k+2}.$$

Ahora, el cambio de índice es  $j \equiv k+2$ . Entonces,  $k = j-2$  y

$$\xi^2 U = \sum_{j=2}^{\infty} C_{j-2} \xi^{s+j}.$$

Nuevamente, la potencia de  $\xi$  es la misma que en la ecuación (5.5) y los límites de la suma cambian.

Del resultado del ejemplo 5.2, se obtiene la expresión siguiente al sustituir la serie (5.5) en la ecuación diferencial (5.4),

$$\xi^s \left( \sum_{j=-2}^{\infty} C_{j+2}(s+j+2)(s+j+1)\xi^j - \sum_{j=2}^{\infty} C_{j-2}\xi^j \right) = \xi^s \sum_{j=0}^{\infty} \lambda C_j \xi^j.$$

O bien,

$$\begin{aligned} 0 &= C_0 s(s-1)\xi^{-2} + C_1(s+1)s\xi^{-1} + [C_2(s+2)(s+1) + C_0\lambda] \\ &+ [C_3(s+3)(s+2) + C_1\lambda]\xi \\ &+ \sum_{j=2}^{\infty} [C_{j+2}(s+j+2)(s+j+1) - C_{j-2} + C_j\lambda]\xi^j \end{aligned} \quad (5.6)$$

Al igualar cada coeficiente de la serie a cero, se obtienen las relaciones siguientes,

$$\begin{aligned} C_0 s(s-1) &= 0 \\ C_1 s(s+1) &= 0 \\ C_2(s+1)(s+2) + \lambda C_0 &= 0 \\ C_3(s+2)(s+3) + C_1\lambda &= 0 \\ C_{j+2}(s+j+1)(s+j+2) - C_{j-2} + \lambda C_j &= 0, \quad (j=2,3,\dots) \end{aligned} \quad (5.7)$$

A la primera ecuación se le denomina ecuación indicial y permite determinar los valores de  $s$ . En este caso, se tiene que  $s=0, 1$ . Debido a que el potencial es simétrico, las funciones propias tienen paridad. Pero, por la forma de la serie de potencias, el factor que aparece fuera de la suma tiene la misma paridad que el parámetro  $s$ . Por lo que, la suma siempre debe ser una función par. Por esta razón,  $C_1=0$ , al igual que todos los coeficientes impares. Los coeficientes pares se obtienen a partir de las relaciones de recurrencia anteriores,

$$\begin{aligned} C_2 &= -\frac{\lambda C_0}{(s+2)(s+1)} \\ C_{j+2} &= \frac{C_{j-2} - \lambda C_j}{(s+j+2)(s+j+1)}, \quad (j=2,4,6,\dots) \end{aligned} \quad (5.8)$$

La relación de recurrencia de la ecuación diferencial (5.4) es una relación de tres términos. Por lo que, no es posible obtener una solución cerrada para los coeficientes. Por esta razón, es necesario transformar a la ecuación diferencial.

Una posibilidad consiste en separar su comportamiento asintótico (el Anexo 5.A presenta los detalles). Para los valores grandes de  $|\xi|$ ,  $U'' \sim \xi^2 U$ . Por lo que, la solución debe tener la forma  $U \sim e^{\alpha \xi^2}$ . Así,  $U' \sim 2\alpha \xi e^{\alpha \xi^2}$ ,  $U'' \sim (2\alpha + 4\alpha^2 \xi^2) e^{\alpha \xi^2}$  y

$$\begin{aligned} 0 &= U'' - \xi^2 U + \lambda U \sim e^{-\alpha \xi^2} [4\alpha^2 \xi^2 - \xi^2 - 2\alpha + \lambda] \\ &\sim e^{-\alpha \xi^2} [4\alpha^2 - 1] \xi^2 \end{aligned} \quad (5.9)$$

Entonces,  $4\alpha^2 = 1$ , o bien,  $\alpha = \pm \frac{1}{2}$ . Sólo para valores negativos de  $\alpha$  se obtiene una solución normalizable. Por tanto,  $U \sim \exp(-\xi^2/2)$ .

El resultado anterior sugiere el cambio de variable

$$U(\xi) = e^{-\xi^2/2} H(\xi). \quad (5.10)$$

Así,  $U' = e^{-\xi^2/2}(-\xi H + H')$ ,  $U'' = e^{-\xi^2/2}(\xi^2 H - H - 2\xi H' + H'')$  y

$$0 = U'' + (\lambda - \xi^2)U = e^{-\xi^2/2} [H'' - 2\xi H' + (\xi^2 - 1)H + (\lambda - \xi^2)H]. \quad (5.11)$$

Por lo que, la función  $H(\xi)$  satisface la ecuación diferencial

$$H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1)H = 0. \quad (5.12)$$

Ahora, esta ecuación diferencial tiene una relación de recurrencia de dos términos. Entonces, los coeficientes de la serie de esta ecuación diferencial tienen una solución cerrada.

Para aplicar el método de Frobenius, se necesitan las expresiones siguientes,

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{j=0}^{\infty} C_j \xi^{j+s} \\
 \xi H' &= \sum_{j=0}^{\infty} C_j (s+j) \xi^{j+s} \\
 H'' &= \sum_{j=0}^{\infty} C_j (s+j)(s+j-1) \xi^{j+s-2} \\
 &= \sum_{k=-2}^{\infty} C_{k+2} (s+k+2)(s+k+1) \xi^{s+k}
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

en donde  $C_0 \neq 0$  y se ha usado el cambio del índice de la suma  $k \equiv j-2$ . Por lo que, al sustituir las series en la ecuación diferencial (5.12), se obtiene

$$\begin{aligned}
 0 &= \xi^s \left( C_0 (s-1) s \xi^{-2} + C_1 (s+1) s \xi^{-1} \right. \\
 &\left. + \sum_{k=0}^{\infty} \{ C_{k+2} (s+k+2)(s+k+1) + C_k [(\lambda-1) - 2(s+k)] \} \xi^k \right).
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

Al igualar cada coeficiente a cero, se tienen las relaciones siguientes,

$$\begin{aligned}
 s(s-1) &= 0, & s &= 0, 1, \\
 C_1 s(s+1) &= 0, & C_1 &= 0, \quad C_{2k+1} = 0, \\
 C_{k+2} &= \frac{2s+2k-\lambda+1}{(s+k+2)(s+k+1)} C_k, & (k &= 0, 2, 4, \dots).
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

Dado que la solución tiene paridad, sólo hay términos pares en la suma. Así, la solución se escribe en la forma

$$\begin{aligned}
 H &= \xi^s \sum_{m=0}^{\infty} A_m \xi^{2m} \\
 A_{m+1} &= \frac{4m+2s+1-\lambda}{(2m+2+s)(2m+1+s)} A_m, \quad (m = 0, 1, 2, \dots),
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

en donde  $A_m = C_{2m}$  y  $s = 0, 1$ .

### 5.1.3 Los valores propios.

La solución de la ecuación diferencial debe ser finita. La serie obtenida en la sección previa se compara con una función exponencial, para valores grandes del índice de suma,

$$e^{\alpha \xi^2} = \sum_{m=0}^{\infty} D_m \xi^{2m}, \quad D_m = \frac{\alpha^m}{m!}, \quad \frac{D_{m+1}}{D_m} = \frac{\alpha}{m+1} \sim \frac{\alpha}{m}. \tag{5.17}$$

Mientras que, para el ecuación (5.16),

$$\frac{A_{m+1}}{A_m} \sim \frac{4m}{4m^2} = \frac{1}{m}. \tag{5.18}$$

La comparación de ambos casos indica que la función de la ecuación (5.16) se comporta de forma similar a la función exponencial  $e^{\alpha \xi^2}$ , con  $\alpha = 1$ . Así que, para valores grandes del índice de la suma,  $H \sim e^{\xi^2}$  y  $U \sim e^{\xi^2/2}$ . Esto es, la función  $U$  diverge cuando  $|\xi| \rightarrow \infty$ . Entonces, si la función  $H$  es una serie, la función de onda diverge para  $\xi \gg 1$ . Por lo tanto,  $H$  sólo puede ser un polinomio.

Es decir, existe un número entero  $N$ , tal que,  $A_{N+1} = A_{N+2} = \dots = 0$ , con  $A_N \neq 0$ . Al sustituir esta condición en la relación de recurrencia de la ecuación (5.16), se tiene que,

$$0 = \frac{4N + 2s + 1 - \lambda}{(2N + 2s)(2N + 1 + s)} A_N, \quad (N = 0, 1, \dots). \quad (5.19)$$

Por tanto,

$$\lambda = 4N + 1 + 2s, \quad (N = 0, 1, \dots). \quad (5.20)$$

O bien,

$$\lambda = \begin{cases} 4N + 1, & s = 0 \quad (\text{estado par}) \\ 4N + 3, & s = 1 \quad (\text{estado impar}) \end{cases} \quad (5.21)$$

$$\lambda_n = 2n + 1, \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Esto implica que el espectro es discreto e igualmente espaciado,

$$E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega\lambda_n = \frac{1}{2}\hbar\omega(2n + 1) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (5.22)$$

Además,

$$u_n(x) = u_n\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) = U(\xi) = N_n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi) = N_n e^{-\frac{1}{2}(\alpha x)^2} H_n(\alpha x), \quad (5.23)$$

en donde las funciones  $H_n$  son unos polinomios de grado  $n$ , denominados los polinomios de Hermite (Anexo 5.B), y los coeficientes  $N_n$  garantizan la normalización.

- **Ejemplo 5.3.** El estado basal del oscilador armónico ( $n = 0$ ) tiene una energía mayor que cero,  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ . Los estados excitados siguientes son  $E_1 = 3E_0$ ,  $E_2 = 5E_0$ , etc. La separación energética entre los estados consecutivos es una constante.

### 5.1.4 La normalización.

Las funciones propias están normalizadas,  $1 = \langle u_n | u_n \rangle$ . Entonces, el coeficiente de normalización toma la forma siguiente,

$$N_n^{-2} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi)^2 dx = \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi)^2 d\xi. \quad (5.24)$$

Este tipo de integrales se obtienen mediante el uso de la función generadora de los polinomios de Hermite (Anexo 5.B).<sup>1</sup> Considere la integral

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} G(s, \xi) G(t, \xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{s^n t^m}{n! m!} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\xi^2 + 2\xi(s+t) - (s^2 + t^2)] d\xi \quad (5.25)$$

Al completar el trinomio cuadrado perfecto en el exponente,

$$\xi^2 - 2\xi(s+t) + s^2 + t^2 = [\xi - (s+t)]^2 - 2st,$$

se tiene que

$$I = e^{2st} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-[\xi - (s+t)]^2} d\xi = e^{2st} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w^2} dw = \sqrt{\pi} e^{2st}, \quad (5.26)$$

en donde  $w \equiv \xi - (s+t)$ . Al desarrollar este resultado como una serie de potencias, se obtiene que,

$$I = \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n s^n t^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi \frac{s^n t^m}{n! m!}. \quad (5.27)$$

<sup>1</sup>La función generadora de los polinomios de Hermite (Anexo 5.B) tiene la forma

$$G(\xi, s) \equiv e^{\xi^2 - (s-\xi)^2} = e^{-s^2 + 2s\xi} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n.$$

La igualdad de los coeficientes de ambas series conduce a

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi = \begin{cases} 0, & n \neq m \\ \sqrt{\pi} 2^n n!, & n = m. \end{cases} \quad (5.28)$$

$$= \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}$$

Por lo tanto, de la ecuación (5.24),

$$N_k^2 = \frac{\alpha}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_k^2(\xi) d\xi} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^k k!}, \quad N_k = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^k k!}}. \quad (5.29)$$

Finalmente, las funciones propias del oscilador armónico toman su forma definitiva,

$$|k\rangle = |u_k\rangle = u_k(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^k k!}} e^{-\frac{1}{2}(\alpha x)^2} H_k(\alpha x), \quad \langle n|m\rangle = \delta_{nm}. \quad (5.30)$$

■ **Ejemplo 5.4.** El coeficiente de normalización cumple con las relaciones siguientes

$$\frac{N_k}{N_j} = \sqrt{\frac{2^{j-k} j!}{k!}}; \quad \frac{N_k}{N_{k+1}} = \sqrt{2(k+1)}; \quad \frac{N_k}{N_{k-1}} = \sqrt{\frac{1}{2k}}. \quad (5.31)$$

### 5.1.5 Los elementos de matriz.

Para calcular los brakets del oscilador armónico se pueden utilizar las propiedades de los polinomios de Hermite. Las relaciones de recurrencia de esta familia de polinomios ofrecen relaciones entre los polinomios de diferente grado y sus derivadas.<sup>2</sup> En el Anexo 5.B se describen algunas propiedades de los polinomios de Hermite

■ **Ejemplo 5.5.** Los elementos de matriz del operador diferencial se calculan así,

$$\begin{aligned} \left\langle n \left| \frac{d}{dx} \right| m \right\rangle &= \int N_n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi) \frac{d}{dx} \left[ N_m e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_m(\xi) \right] dx \\ &= N_n N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi) \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} \left[ e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_m(\xi) \right] \frac{d\xi}{\alpha} . \\ &= N_n N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n \left[ -\xi H_m + H'_m \right] d\xi \end{aligned} \quad (5.32)$$

Las relaciones de recurrencia de los polinomios de Hermite conducen a la identidad  $-\xi H_m + H'_m = -\frac{1}{2} H_{m+1} + m H_{m-1}$ . Entonces,

$$\begin{aligned} \left\langle n \left| \frac{d}{dx} \right| m \right\rangle &= N_n N_m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n \left[ -\frac{1}{2} H_{m+1} + m H_{m-1} \right] d\xi \\ &= N_n N_m \left\{ -\frac{1}{2} \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n,m+1} + m \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n,m-1} \right\} \\ &= -\frac{1}{2} N_n N_{n-1} \frac{\alpha}{N_n^2} \delta_{n,m+1} + m N_n N_{n+1} \frac{\alpha}{N_n^2} \delta_{n,m-1} \\ &= \alpha \left[ -\frac{1}{2} \frac{N_m}{N_{m+1}} \delta_{n,m+1} + m \frac{N_m}{N_{m-1}} \delta_{n,m-1} \right] \\ &= \alpha \left[ -\sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{n,m+1} + \sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{n,m-1} \right] \end{aligned} \quad (5.33)$$

De forma similar, se obtiene el braket del operador de posición,

$$\langle n|x|m\rangle = \frac{1}{\alpha} \left[ \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{n,m+1} + \sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{n,m-1} \right]. \quad (5.34)$$

<sup>2</sup>Los polinomios de Hermite tienen las relaciones de recurrencia (Anexo 5.B) siguientes,

$$H_{k+1}(\xi) = 2\xi H_k(\xi) - 2k H_{k-1}(\xi), \quad H'_k(\xi) = 2k H_{k-1}(\xi).$$

Con los resultados del ejemplo 5.5, se verifica la igualdad del problema 3.4,  $m(E_l - E_k)\langle l|x|k\rangle = -\hbar^2 \left\langle l \left| \frac{d}{dx} \right| k \right\rangle$ .

Los promedios de la energía cinética y potencial también se calculan por este método,

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \left\langle n \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{D}^2 \right| n \right\rangle = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \frac{2n+1}{2} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} \left(n + \frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} E_n, \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \left\langle n \left| \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right| n \right\rangle = \frac{m\omega^2}{2\alpha^2} \frac{2n+1}{2} = \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} E_n = \langle T \rangle. \end{aligned} \quad (5.36)$$

La expresión final de la ecuación (5.36) corresponde al teorema virial para el oscilador armónico.

## 5.2 Los operadores de creación y de aniquilación.

La ecuación diferencial del oscilador armónico se puede resolver usando un método algebraico. Este procedimiento se basa en aprovechar algunas propiedades de la conmutación de los operadores.

En la ecuación diferencial reescalada (5.4),  $U'' - \xi^2 U = (\hat{D}^2 - \xi^2)U = -\lambda U$ , el operador de segundo orden tiene la forma algebraica de una diferencia de cuadrados. Esta observación sugiere usar los operadores que provendrían de la factorización hipotética,

$$\hat{a} \equiv \sqrt{\frac{1}{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right), \quad \hat{a}^\dagger \equiv \sqrt{\frac{1}{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right). \quad (5.37)$$

En términos de las variables físicas, estos operadores tiene la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left( \alpha x + \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \right) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \\ \hat{a}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left( \alpha x - \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \right) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p}. \end{aligned} \quad (5.38)$$

La posibilidad de factorizar al operador hamiltoniano,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2, \quad (5.39)$$

depende de las propiedades de los operadores.

A partir de su definición, se demuestra fácilmente que los operadores  $\hat{a}$  y  $\hat{a}^\dagger$  no son hermitianos. Sin embargo, uno es el adjunto del otro.

- **Ejemplo 5.6.** Los operadores  $\hat{a}$  y  $\hat{a}^\dagger$  son combinaciones lineales de los operadores físicos, ecuación (5.38). Entonces, existe una relación lineal entre ellos,

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (5.40)$$

Adicionalmente,

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger \hat{a} &= \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \hat{x}^2 + \frac{i}{2\hbar} \hat{x} \hat{p} - \frac{i}{2\hbar} \hat{p} \hat{x} + \frac{1}{2m\hbar\omega} \hat{p}^2 \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 \right] + \frac{i}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (5.41)$$

Por tanto,

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (5.42)$$

Los operadores  $\hat{a}$  y  $\hat{a}^\dagger$  no conmutan,

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \left[ \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\omega\hbar}}, \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \right] \\ &= \frac{i}{2\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] - \frac{i}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] = -\frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] = 1 \end{aligned} \quad (5.43)$$

Así, a partir del conmutador,  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1$ , se tiene que,

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} + 1 = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}, \quad \hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}\hat{a}^\dagger - \frac{1}{2} \right). \quad (5.44)$$

El operador de número se define como,  $\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$ . Este operador está relacionado con el hamiltoniano,

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right), \quad [\hat{H}, \hat{N}] = 0. \quad (5.45)$$

- **Ejemplo 5.7.** Las propiedades de conmutación de los operadores de esta sección se obtienen de forma directa,

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger[\hat{a}, \hat{a}] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}]\hat{a} = -\hat{a}, & [\hat{H}, \hat{a}] &= -\hbar\omega\hat{a}, \\ [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger, & [\hat{H}, \hat{a}^\dagger] &= \hbar\omega\hat{a}^\dagger. \end{aligned} \quad (5.46)$$

De estos resultados, se observa que los conmutadores involucran a los mismos operadores.

### 5.2.1 La ecuación de los valores propios.

Los operadores  $\hat{H}$  y  $\hat{N}$  conmutan. Por lo tanto, ambos operadores tienen los mismos kets propios,

$$\hat{N}|n\rangle = M_n|n\rangle, \quad \hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (5.47)$$

De la ecuación (5.45), se tiene que,  $E_n = \hbar\omega(M_n + \frac{1}{2})$ . Entonces,

$$\langle n|\hat{N}|n\rangle = \left\langle n \left| \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right| n \right\rangle = \frac{E_n}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = \langle \hat{a}u_n|\hat{a}u_n\rangle \geq 0. \quad (5.48)$$

Por lo tanto, el espectro está acotado,  $E_n \geq \frac{1}{2}\hbar\omega$ .

- **Ejemplo 5.8.** Al aplicar el operador  $\hat{a}$  a la ecuación de valores propios de la energía, se obtiene que,

$$\hat{a}\hat{H}|n\rangle = E_n\hat{a}|n\rangle = (\hat{H}\hat{a} - [\hat{H}, \hat{a}])|n\rangle = \hat{H}\hat{a}|n\rangle + \hbar\omega\hat{a}|n\rangle. \quad (5.49)$$

Así,

$$\hat{H}|\hat{a}u_n\rangle = (E_n - \hbar\omega)|\hat{a}u_n\rangle. \quad (5.50)$$

Es decir, el ket  $|\hat{a}u_n\rangle$  es un ket propio del operador hamiltoniano, con valor propio  $E_n - \hbar\omega$ . Por esta razón, al operador  $\hat{a}$  se le denomina el operador de aniquilación.

De forma similar,

$$\hat{a}^\dagger\hat{H}|n\rangle = E_n\hat{a}^\dagger|n\rangle = (\hat{H}\hat{a}^\dagger - [\hat{H}, \hat{a}^\dagger])|n\rangle = \hat{H}\hat{a}^\dagger|n\rangle - \hbar\omega\hat{a}^\dagger|n\rangle. \quad (5.51)$$

Por lo tanto,

$$\hat{H}|\hat{a}^\dagger u_n\rangle = (E_n + \hbar\omega)|\hat{a}^\dagger u_n\rangle. \quad (5.52)$$

Es decir,  $|\hat{a}^\dagger u_n\rangle$  es un ket propio del operador  $\hat{H}$  con valor propio  $E_n + \hbar\omega$ . Por lo que, al operador  $\hat{a}^\dagger$  se le llama el operador de creación.

Como el espectro está acotado en su parte inferior, el ket  $|0\rangle = |u_0\rangle$  denota a la función propia con menor valor propio,  $E_0$ . Esto es, el ket  $|0\rangle$  representa al estado de menor energía o al estado basal.

Al aplicar el operador  $\hat{a}$  sobre el ket de menor energía,  $\hat{a}|0\rangle$ , el resultado no puede ser otro ket. Ya que, no existe ningún ket con energía menor que  $E_0$ . Por lo tanto, el resultado debe ser igual al ket nulo,  $\hat{a}|0\rangle = |\hat{a}u_0\rangle = 0$ . Además,

$$\langle 0|\hat{N}|0\rangle = \langle 0|\hat{a}^\dagger \hat{a}|0\rangle = \langle \hat{a}u_0|\hat{a}u_0\rangle = 0 = \left\langle 0\left|\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right|0\right\rangle = \frac{E_0}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}. \quad (5.53)$$

Por lo tanto,  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ . Los valores propios siguientes se obtienen al aplicar repetidamente el operador de creación sobre el ket  $|0\rangle$ ,

$$E_n = E_0 + n\hbar\omega = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (5.54)$$

Observe que,  $M_n = n$  y  $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ .

Las funciones propias también se obtienen al aplicar los operadores de creación y aniquilación a algún ket propio,

$$\hat{a}|n\rangle = c_n|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = d_n|n+1\rangle. \quad (5.55)$$

Las constantes  $c_n$  y  $d_n$  están fijas por la normalización de los kets,

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}u_n|\hat{a}u_n\rangle &= |c_n|^2 \langle n-1|n-1\rangle = |c_n|^2 = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle \\ &= \langle n|\hat{N}|n\rangle = n, \\ \langle \hat{a}^\dagger u_n|\hat{a}^\dagger u_n\rangle &= |d_n|^2 \langle n+1|n+1\rangle = |d_n|^2 = \langle n|\hat{a} \hat{a}^\dagger|n\rangle \\ &= \langle n|\hat{N} + 1|n\rangle = n + 1. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Entonces,  $c_n = \sqrt{n}$  y  $d_n = \sqrt{n+1}$ . Por lo que ,

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (5.57)$$

■ **Ejemplo 5.9.** De la ecuación (5.57), se tiene que

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger|0\rangle &= \sqrt{1}|1\rangle \\ \hat{a}^{\dagger 2}|0\rangle &= \sqrt{1}\hat{a}^\dagger|1\rangle = \sqrt{1 \cdot 2}|2\rangle \\ &\vdots \\ \hat{a}^{\dagger n}|0\rangle &= \sqrt{1 \cdot 2 \dots (n-1)}\hat{a}^\dagger|n-1\rangle = \sqrt{1 \cdot 2 \dots n}|n\rangle \end{aligned}$$

Así que, todos los kets propios se obtienen a partir de ket del estado basal,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle. \quad (5.58)$$

### 5.2.2 La función propia del estado basal.

El ket propio del estado basal satisface la ecuación  $\hat{a}|0\rangle = 0$ . Por lo tanto, de la ecuación (5.37), se tiene que,

$$\sqrt{\frac{1}{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) |0\rangle = 0. \quad (5.59)$$

Ésta es una ecuación diferencial separable de primer orden,

$$\frac{du_0}{d\xi} = -\xi u_0, \quad \frac{du_0}{u_0} = -\xi d\xi. \quad (5.60)$$

Al integrar,

$$u_0(\xi) = A \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right). \quad (5.61)$$

La constante  $A$  se determina por la normalización de la función de onda en el espacio de coordenadas,

$$1 = \langle 0|0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(\xi)|^2 dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d\xi}{\alpha} = \frac{A^2}{\alpha} \sqrt{\pi}. \quad (5.62)$$

Así,  $A^2 = \alpha/\sqrt{\pi}$ , y

$$|0\rangle = u_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}(\alpha x)^2}. \quad (5.63)$$

Cualquier otro ket propio se obtiene a partir del ket del estado basal, ecuación (5.58),

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n |0\rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} n! 2^n}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (5.64)$$

Este procedimiento conduce a las mismas funciones propias del operador hamiltoniano de la Sección 5.1. Así que, las propiedades cuánticas del oscilador armónico se pueden evaluar con cualquiera de los dos procedimientos de este capítulo.

### 5.3 Problemas.

- (a) A partir de la fórmula de Rodrigues del Anexo 5.B, obtenga los seis primeros polinomios de Hermite ( $n = 0, 1, \dots, 5$ ).
- (b) Calcule las raíces de cada uno de los polinomios anteriores.
- (c) Haga una gráfica cualitativa de las funciones  $\exp(-\xi^2)H_n(\xi)^2$ , para  $n = 0, 1, \dots, 5$ .
- Utilice las relaciones de recurrencia de los polinomios de Hermite para calcular el braket  $\langle n|x|m \rangle$ . Siga el procedimiento del ejemplo 5.5.
- Considere los brakets del oscilador armónico  $\langle n|x^k|n \rangle$ , con  $k = 1, 2, \dots$ . Identifique cuales brakets son iguales a cero.
- (a) Con los operadores de ascenso y descenso del oscilador armónico, calcule los brakets siguientes,

$$\langle k|x|l \rangle, \quad \langle k|x^2|l \rangle, \quad \left\langle k \left| \frac{d}{dx} \right| l \right\rangle, \quad \left\langle k \left| \frac{d^2}{dx^2} \right| l \right\rangle.$$

- (b) Use los resultados del inciso previo para demostrar que

$$\langle n|\hat{T}|n\rangle = \frac{1}{2}E_n \quad \text{y} \quad \langle n|\hat{V}|n\rangle = \frac{1}{2}E_n.$$

- Una partícula con una masa de 100 g está unida a un resorte con una constante de fuerza igual a  $1000 \text{ Jm}^{-2}$ .
  - Para el estado basal, calcule:
    - La energía.
    - El valor esperado  $\langle \hat{p}^2 \rangle$ .
    - El valor esperado  $\langle \hat{x}^2 \rangle$ .
  - Obtenga la separación entre los niveles del espectro.
- Verifique que la ecuación del problema 4, Capítulo 3, se satisface con los brakets del oscilador armónico
- Calcule el elemento de matriz  $\langle n|x^3|m \rangle$ .

$$u'' + (\lambda - \xi^2)u = 0.$$

### 5.A El comportamiento asintótico de las soluciones de la ecuación $u'' + (\lambda - \xi^2)u = 0$ .

Para este análisis, es conveniente transformar a la ecuación diferencial de segundo orden en un sistema de ecuaciones de primer orden. Por tanto, se usan las variables  $u$  y  $y$ ,

$$y = u', \quad y' = u'' = (\xi^2 - \lambda)u,$$

que se agrupan en el vector de funciones,

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} u \\ y \end{pmatrix}.$$

Así,

$$\mathbf{X}' = \begin{pmatrix} u' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ (\xi^2 - \lambda)u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \xi^2 - \lambda & 0 \end{pmatrix} \mathbf{X} = \mathbf{B}\mathbf{X},$$

en donde

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \xi^2 - \lambda & 0 \end{pmatrix} = \xi^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\lambda & 0 \end{pmatrix} = \xi^2 \left[ \mathbf{B}_0 + \frac{1}{\xi^2} \mathbf{B}_2 \right],$$

$\mathbf{B}_0, \mathbf{B}_2$  son matrices constantes y se ha factorizado la potencia mayor de la variable  $\xi$ .

Para el análisis asintótico, se requiere que los valores propios de  $\mathbf{B}_0$  sean diferentes. Por esta razón, es necesario hacer un cambio de las variables. Se propone la transformación

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \xi^a & 0 \\ 0 & \xi^b \end{pmatrix} \mathbf{X} = \begin{pmatrix} \xi^a u \\ \xi^b y \end{pmatrix}.$$

Entonces,

$$\mathbf{Z}' = \begin{pmatrix} a/\xi & \xi^{a-b} \\ \xi^{b-a}(\xi^2 - \lambda) & b/\xi \end{pmatrix} \mathbf{Z} = \begin{pmatrix} a/\xi & \xi^{a-b} \\ \xi^{b-a+2} - \lambda \xi^{b-a} & b/\xi \end{pmatrix} \mathbf{Z}.$$

Las constantes  $a$  y  $b$  se eligen de tal forma que los valores propios de la matriz de la potencia máxima de  $\xi$  sean diferentes. Por simplicidad, la potencia mayor de los elementos no diagonales se fija al mismo valor. Esto es,  $b - a + 2 = a - b$ . Por tanto,  $2(b - a + 1) = 0$  o  $a = b + 1$ . Entonces,

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}' &= \begin{pmatrix} a/\xi & \xi \\ \xi - \lambda/\xi & b/\xi \end{pmatrix} \mathbf{Z} = \begin{pmatrix} 0 & \xi \\ \xi & 0 \end{pmatrix} \mathbf{Z} + \begin{pmatrix} a/\xi & 0 \\ -\lambda/\xi & b/\xi \end{pmatrix} \mathbf{Z} \\ &= \left[ \xi \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{\xi} \begin{pmatrix} a & 0 \\ -\lambda & b \end{pmatrix} \right] \mathbf{Z} = \xi \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{\xi^2} \begin{pmatrix} b+1 & 0 \\ -\lambda & b \end{pmatrix} \right] \mathbf{Z}. \end{aligned}$$

La matriz de los coeficientes que multiplica a  $\xi$  tiene como valores propios a  $\pm 1$ . Finalmente, al tomar  $b = 0$ , se tiene que,

$$\mathbf{Z}' = \xi \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{\xi^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\lambda & 0 \end{pmatrix} \right] \mathbf{Z} = \xi^n [\mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_2 \xi^{-2}] \mathbf{Z},$$

con  $n = 1$ .

Para el comportamiento asintótico, se propone una solución en series de la forma

$$\mathbf{Z} = e^{a_0 \xi^2 + a_1 \xi} \xi^\mu \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{C}_k \xi^{-k} = e^{a_0 \xi^2 + a_1 \xi} \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{C}_k \xi^{\mu-k}.$$

Aquí, el polinomio en la función exponencial debe ser de grado  $n + 1$  y los símbolos  $\mathbf{C}_k$  representan

los vectores de los coeficientes. Entonces, la derivada de la serie es

$$\begin{aligned}
\mathbf{Z}' &= e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \left[ \sum_{k=0}^{\infty} (\mu - k) \mathbf{C}_k \xi^{\mu-k-1} + (2a_0\xi + a_1) \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{C}_k \xi^{\mu-k} \right] \\
&= e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \left[ \sum_{l=1}^{\infty} (\mu - l + 1) \mathbf{C}_{l-1} \xi^{-l} \right] \xi^\mu \\
&\quad + e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \left[ 2a_0 \sum_{m=-1}^{\infty} \mathbf{C}_{m+1} \xi^{-m} + a_1 \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{C}_k \xi^{-k} \right] \xi^\mu \\
&= e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \xi^\mu [2a_0\mathbf{C}_0\xi + 2a_0\mathbf{C}_1 + a_1\mathbf{C}_0] \\
&\quad + e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \xi^\mu \sum_{k=1}^{\infty} [(\mu - k + 1)\mathbf{C}_{k-1} + a_1\mathbf{C}_k + 2a_0\mathbf{C}_{k+1}] \xi^{-k}
\end{aligned}$$

Después de sustituir la serie de  $\mathbf{Z}$  en la ecuación diferencial, se tiene que

$$\begin{aligned}
\mathbf{Z}' &= \xi \left( \mathbf{A}_0 + \frac{1}{\xi^2} \mathbf{A}_2 \right) e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \xi^\mu \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{C}_k \xi^{-k} \\
&= e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \xi^\mu \sum_{k=0}^{\infty} \left( \mathbf{A}_0 \mathbf{C}_k \xi^{1-k} + \mathbf{A}_2 \mathbf{C}_k \xi^{-k-1} \right) \\
&= e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \xi^\mu \left[ \sum_{m=-1}^{\infty} \mathbf{A}_0 \mathbf{C}_{m+1} \xi^{-m} + \sum_{l=1}^{\infty} \mathbf{A}_2 \mathbf{C}_{l-1} \xi^{-l} \right] \\
&= e^{a_0\xi^2+a_1\xi} \xi^\mu \left[ \mathbf{A}_0 \mathbf{C}_0 \xi + \mathbf{A}_0 \mathbf{C}_1 + \sum_{k=1}^{\infty} (\mathbf{A}_0 \mathbf{C}_{k+1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{C}_{k-1}) \xi^{-k} \right]
\end{aligned}$$

Al igualar los coeficientes de las dos series de  $\mathbf{Z}'$ , se obtiene

$$\begin{aligned}
2a_0\mathbf{C}_0 &= \mathbf{A}_0\mathbf{C}_0, \\
2a_0\mathbf{C}_1 + a_1\mathbf{C}_0 &= \mathbf{A}_0\mathbf{C}_1, \\
2a_0\mathbf{C}_{k+1} + a_1\mathbf{C}_k + (\mu - k + 1)\mathbf{C}_{k-1} &= \mathbf{A}_0\mathbf{C}_{k+1} + \mathbf{A}_2\mathbf{C}_{k-1}, \quad (k = 1, 2, \dots).
\end{aligned}$$

De la primera ecuación,  $2a_0\mathbf{C}_0 = \mathbf{A}_0\mathbf{C}_0$ , se observa que  $2a_0$  corresponde al valor propio de la matriz  $\mathbf{A}_0$ . Además,  $\mathbf{C}_0$  es el vector propio correspondiente. Por lo tanto,  $2a_0 = \pm 1$  o  $a_0 = \pm \frac{1}{2}$ . Las otras ecuaciones quedan en la forma siguiente,

$$\begin{aligned}
(\mathbf{A}_0 - 2a_0\mathbf{I})\mathbf{C}_1 &= a_1\mathbf{C}_0 \\
(\mathbf{A}_0 - 2a_0\mathbf{I})\mathbf{C}_{k+1} &= a_1\mathbf{C}_k + [(\mu - k + 1)\mathbf{I} - \mathbf{A}_2]\mathbf{C}_{k-1}
\end{aligned}$$

Los vectores propios de  $\mathbf{A}_0$  provienen de la solución de la ecuación de los valores propios. Al sustituir cada valor propio,

$$\begin{aligned}
0 &= (\mathbf{A}_0 - 2a_0\mathbf{I})\mathbf{C}_0 = \begin{pmatrix} -2a_0 & 1 \\ 1 & -2a_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{0,1} \\ C_{0,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2a_0C_{0,1} + C_{0,2} \\ C_{0,1} - 2a_0C_{0,2} \end{pmatrix}, \\
\alpha_0 &\equiv C_{0,1}, \quad C_{0,2} = 2a_0\alpha_0, \quad \mathbf{C}_0 = \alpha_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 2a_0 \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Con los vectores propios, se resuelven las ecuaciones para los vectores  $\mathbf{C}_{k+1}$ , con  $k \geq 0$ . Para  $k = 0$ , se tiene que

$$(\mathbf{A} - 2a_0\mathbf{I})\mathbf{C}_1 = \begin{pmatrix} -2a_0C_{1,1} + C_{1,2} \\ C_{1,1} - 2a_0C_{1,2} \end{pmatrix} = a_1\mathbf{C}_0 = \alpha_0 a_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 2a_0 \end{pmatrix},$$

Como  $(2a_0)^2 = 1$ , entonces, la ecuación del segundo renglón se transforma en  $2a_0C_{1,1} - C_{1,2} = a_1\alpha_0$  y, al sumarla al primer renglón, se obtiene  $2a_1\alpha_0 = 0$ . Por lo tanto  $a_1 = 0$ .

$$u'' + (\lambda - \xi^2)u = 0.$$

En la ecuación para  $\mathbf{C}_2$ , ( $k = 1$ ),

$$\begin{aligned} (\mathbf{A}_0 - 2a_0\mathbf{I})\mathbf{C}_2 &= \begin{pmatrix} -2a_0C_{2,1} + C_{2,2} \\ C_{2,1} - 2a_0C_{2,2} \end{pmatrix} = \alpha_0 \begin{pmatrix} \mu - 1 & 0 \\ \lambda & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2a_0 \end{pmatrix} \\ &= \alpha_0 \begin{pmatrix} \mu - 1 \\ \lambda + 2a_0\mu \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Al multiplicar la ecuación del segundo renglón por  $2a_0$  y sumarla al primero, se obtiene que,

$$0 = (\lambda 2a_0 + 2\mu - 1)c_0, \quad \mu = (1 - 2a_0\lambda)/2.$$

Como  $\mathbf{Z} = (\xi u, y)$ , de la solución asintótica,  $u \sim e^{a_0\xi^2} \xi^{\mu-1} \sum_{k=0}^{\infty} C_{k,1} \xi^{-k}$ . Pero,  $u$  sólo es finita para  $a_0 < 0$ . Por lo tanto, se toma el valor propio negativo,  $2a_0 = -1$ . Y, la solución asintótica de la ecuación diferencial queda en la forma siguiente,

$$u(\xi) \sim e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{\frac{1}{2}(\lambda-1)} c_0 (1 + \dots).$$

### 5.B Los polinomios de Hermite, $H_n(\xi)$ .

Los polinomios de Hermite son funciones que satisfacen la ecuación diferencial (5.12),

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2nH_n = 0.$$

Estos polinomios también se obtienen a partir de una función generadora.

#### 5.B.1 La función generadora.

Sea  $G(\xi, s)$  una función de dos variables definida como

$$G(\xi, s) \equiv e^{\xi^2 - (s-\xi)^2} = e^{-s^2 + 2s\xi} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n.$$

A esta función se le llama la función generadora debido a que los polinomios  $H_n$  se obtienen de los coeficientes del desarrollo en series de Taylor de la función  $G$  en la variable  $s$ . Las propiedades de los polinomios de Hermite  $H_n$  también provienen de la función generadora.

#### 5.B.2 Las relaciones de recurrencia.

Las derivadas de la función generadora proveen las relaciones de recurrencia de los polinomios. Dado que,  $\partial G / \partial \xi = 2sG$ , se tiene que

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n'(\xi)}{n!} s^n = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^{n+1} = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{H_{k-1}(\xi)}{(k-1)!} s^k,$$

en donde se usa el cambio de índice  $k \equiv n + 1$ . Al igualar los coeficientes de ambas series, se obtiene

$$H_0'(\xi) = 0, \quad H_k'(\xi) = 2kH_{k-1}(\xi), \quad (k = 1, 2, \dots).$$

De forma similar,  $\partial G / \partial s = 2(\xi - s)G$ . Entonces, al sustituir a la función generadora en ambos lados de la igualdad, se tiene que

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial s} &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{nH_n s^{n-1}}{n!} = 2\xi G - 2sG = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi H_n s^n}{n!} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n s^{n+1}}{n!} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{H_{l+1} s^l}{l!} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi H_n s^n}{n!} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{H_{k-1} s^k}{(k-1)!}, \end{aligned}$$

en donde se hicieron las transformaciones de índices  $l \equiv n - 1$ ,  $k \equiv n + 1$ . De la comparación de los coeficientes de las series, se llega a

$$H_1(\xi) = 2\xi H_0(\xi), \quad H_{k+1}(\xi) = 2\xi H_k(\xi) - 2kH_{k-1}(\xi), \quad (k = 1, 2, \dots).$$

#### 5.B.3 La ecuación diferencial.

Las relaciones de recurrencia permiten obtener la ecuación diferencial de los polinomios  $H_n$ ,

$$\begin{aligned} H_n'' &= [2nH_{n-1}]' = [2\xi H_n - H_{n+1}]' = 2H_n + 2\xi H_n' - H_{n+1}' \\ &= 2H_n + 2\xi H_n' - 2(n+1)H_n = 2\xi H_n' - 2nH_n. \end{aligned}$$

Así,

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2nH_n = 0.$$

Por lo tanto, la función  $G(\xi, s) \equiv \exp(-s^2 + 2s\xi)$  es la función generadora de los polinomios de Hermite.

### 5.B.4 La fórmula de Rodrigues.

Los polinomios de Hermite son los coeficientes del desarrollo en series de Taylor de la función generadora. Al desarrollar a  $G(\xi, s)$  con respecto a  $s$  se tiene que

$$G(\xi, s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n s^n,$$

en donde

$$a_n = \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n}{\partial s^n} G(\xi, s) \right|_{s=0}.$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} H_n(\xi) &= \left. \frac{\partial^n}{\partial s^n} G(\xi, s) \right|_{s=0} = \left. \frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{\xi^2 - (s-\xi)^2} \right|_{s=0} = e^{\xi^2} \left. \frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{-(s-\xi)^2} \right|_{s=0} \\ &= e^{\xi^2} \left. \frac{\partial^n}{\partial t^n} e^{-t^2} \right|_{t=-\xi} = e^{\xi^2} \left( \frac{\partial^n}{\partial (-\xi)^n} e^{-(-\xi)^2} \right) \\ &= e^{\xi^2} (-1)^n \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \end{aligned},$$

en donde se usa el cambio de variable  $t \equiv s - \xi$  y la regla de la cadena. La ecuación

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2} (-1)^n \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}$$

es la fórmula de Rodrigues de los polinomios de Hermite. Esta fórmula permite evaluar sucesivamente a todos los polinomios entre 0 y  $n$ .

- **Ejemplo 5.B.1.** Para evaluar la fórmula de Rodrigues en  $n = 2$ , se requiere de la segunda derivada de la función gaussiana. Así que, se evalúan la primera y segunda derivadas. Por lo tanto, se obtienen los polinomios siguientes,

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 2(2\xi^2 - 1).$$

- **Ejemplo 5.B.2.** Los polinomios de Hermite también se obtienen por otros métodos. La relación de recurrencia  $H_{k+1} = 2\xi H_k - 2k H_{k-1}$  permite obtenerlos. Dado  $H_0 = 1$ , se tiene que

$$\begin{aligned} H_1 &= 2\xi H_0 = 2\xi \\ H_2 &= 2\xi H_1 - 2H_0 = 2\xi(2\xi) - 2 \cdot 1 = 4\xi^2 - 2. \end{aligned}$$

Al continuar con este proceso, se encuentran los otros polinomios.

Es importante mencionar que las raíces de los polinomios de Hermite siempre son reales. Además, la paridad de estos polinomios implica una simetría en sus raíces.



## 6. El momento angular.

El momento angular es una propiedad muy importante, tanto en los sistemas macroscópicos, como en los microscópicos. Esta propiedad está asociada con el movimiento alrededor de un centro y con el espín de las partículas microscópicas. Además, en muchos casos, el momento angular permanece constante. Es decir, es una constante del movimiento.

### 6.1 Los operadores del momento angular.

Los operadores del momento angular se construyen siguiendo las reglas mencionadas en el capítulo 3. Por esta razón, es necesario partir de su forma clásica,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}. \quad (6.1)$$

Para trabajar con las componentes cartesianas de un producto vectorial, es conveniente introducir el símbolo de Levi-Civita,  $\varepsilon_{ijk}$ . Esta una cantidad tiene de tres índices y sólo es distinta de cero si sus tres índices son diferentes,

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 0, & \text{hay índices repetidos} \\ +1, & (i, j, k) \text{ es una permutación cíclica de } (123) \\ -1, & (i, j, k) \text{ no es una permutación cíclica de } (123) \end{cases}. \quad (6.2)$$

El símbolo de Levi-Civita posee las propiedades siguientes,

$$\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_{kij} = \varepsilon_{jki}, \quad \varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{jik}, \quad \sum_k \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmk} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}. \quad (6.3)$$

- **Ejemplo 6.1.** El producto vectorial  $\vec{C} = \vec{A} \times \vec{B}$  tiene las componentes cartesianas

$$C_l = \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} A_j B_k \quad (l, j, k = 1, 2, 3).$$

- **Ejemplo 6.2.** La componente  $x$  del ejemplo previo es,

$$C_1 = \sum_{jk} \varepsilon_{1jk} A_j B_k.$$

La evaluación de la suma se realiza en la forma siguiente. Para que el símbolo de Levi-Civita  $\varepsilon_{1jk}$  sea distinto de cero, los tres índices deben ser diferentes. Es decir,  $j \neq 1$ ,  $k \neq 1$  y  $j \neq k$ .

Entonces, sólo hay dos posibilidades:

$$\begin{aligned} C_1 &= \varepsilon_{123}A_2B_3 + \varepsilon_{132}A_3B_2 \\ &= A_2B_3 - A_3B_2 \end{aligned}$$

Las componentes cartesianas del vector del momento angular tienen en la forma siguiente,

$$L_l = \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} r_j p_k, \quad (6.4)$$

en donde  $r_j$  y  $p_k$  son las componentes cartesianas de los vectores de la posición y del momento lineal. Las componentes 1, 2 y 3 corresponden a  $x$ ,  $y$  y  $z$ , respectivamente. Así, los operadores del momento angular quedan expresados como

$$\hat{L}_l = \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} \hat{r}_j \hat{p}_k = -\hbar \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} r_j \frac{\partial}{\partial r_k}. \quad (6.5)$$

Los operadores de las componentes del momento angular, ecuación (6.5), son hermitianos.

En coordenadas esféricas, estos operadores son independientes de la variable radial,

$$\begin{aligned} \hat{L}_1 &= -\hbar \left\{ -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \\ \hat{L}_2 &= -\hbar \left\{ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \\ \hat{L}_3 &= -\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (6.6)$$

En particular, la componente  $z$  tiene la forma más sencilla.

■ **Ejemplo 6.3.** El operador  $\hat{L}_3^2$  en coordenadas esféricas tiene la forma siguiente,

$$\hat{L}_3^2 = \hat{L}_3 \hat{L}_3 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

De forma similar,

$$\begin{aligned} \hat{L}_1^2 &= \hat{L}_1 \hat{L}_1 = -\hbar^2 \left\{ \sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin 2\varphi \cot \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + \cos^2 \varphi \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right. \\ &\quad \left. + \cos^2 \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \cos \varphi \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \\ \hat{L}_2^2 &= \hat{L}_2 \hat{L}_2 = -\hbar^2 \left\{ \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \sin 2\varphi \cot \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + \sin^2 \varphi \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right. \\ &\quad \left. + \sin^2 \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \varphi \cos \varphi \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \end{aligned}$$

Finalmente,

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right\}.$$

Además, el operador  $\hat{L}^2$  está contenido en el operador laplaciano, cuando este último se escribe en coordenadas esféricas,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} \right]. \quad (6.7)$$

### 6.1.1 Los conmutadores.

Las propiedades de conmutación de los operadores de momento angular presentan ciertas regularidades.

- **Ejemplo 6.4.** Los conmutadores entre los operadores de las componentes del momento angular y las componentes de los operadores de la posición y el momento se calculan de forma directa,

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_l, \hat{r}_m] &= \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} [\hat{r}_j \hat{p}_k, \hat{r}_m] = \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} \hat{r}_j [\hat{p}_k, \hat{r}_m] \\
 &= -\hbar \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} \hat{r}_j \delta_{km} = \hbar \sum_j \varepsilon_{lmj} \hat{r}_j \\
 [\hat{L}_l, \hat{p}_m] &= \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} [\hat{r}_j \hat{p}_k, \hat{p}_m] = \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} [\hat{r}_j, \hat{p}_m] \hat{p}_k \\
 &= \hbar \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} \delta_{jm} \hat{p}_k = \hbar \sum_k \varepsilon_{lmk} \hat{p}_k
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

- **Ejemplo 6.5.** El conmutador entre los operadores de las componentes del momento angular requiere de un poco de trabajo adicional,

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_l, \hat{L}_m] &= \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} [\hat{r}_j \hat{p}_k, \hat{L}_m] = \sum_{jk} \varepsilon_{ljk} \{ \hat{r}_j [\hat{p}_k, \hat{L}_m] + [\hat{r}_j, \hat{L}_m] \hat{p}_k \} \\
 &= -\hbar \sum_{jkn} \varepsilon_{ljk} \hat{r}_j \varepsilon_{mkn} \hat{p}_n - \hbar \sum_{jkn} \varepsilon_{ljk} \varepsilon_{mjn} \hat{r}_n \hat{p}_k \\
 &= -\hbar \sum_{jnk} \varepsilon_{ljk} \varepsilon_{nmk} \hat{r}_j \hat{p}_n - \hbar \sum_{knj} \varepsilon_{klj} \varepsilon_{nmj} \hat{r}_n \hat{p}_k
 \end{aligned}$$

A partir de las propiedades dadas en la ecuación (6.3), se obtiene que,

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_l, \hat{L}_m] &= -\hbar \sum_{jn} (\delta_{ln} \delta_{jm} - \delta_{lm} \delta_{jn}) \hat{r}_j \hat{p}_n \\
 &\quad - \hbar \sum_{kn} (\delta_{kn} \delta_{lm} - \delta_{km} \delta_{ln}) \hat{r}_n \hat{p}_k \\
 &= -\hbar \sum_{jn} (\delta_{ln} \delta_{jm} - \delta_{lm} \delta_{jn} + \delta_{jn} \delta_{lm} - \delta_{nm} \delta_{lj}) \hat{r}_j \hat{p}_k \\
 &= -\hbar \sum_{kjn} \varepsilon_{lmk} \varepsilon_{nj} \hat{r}_j \hat{p}_n \\
 &= \hbar \sum_k \varepsilon_{lmk} \hat{L}_k
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

En general, se obtiene que,  $[\hat{L}_l, \hat{Y}_m] = \hbar \sum_k \varepsilon_{lmk} \hat{Y}_k$ , en donde  $Y = r, p, L$ . Observe que si  $l$  y  $m$  son diferentes,  $k$  también debe serlo para que el conmutador sea distinto de cero. Por tanto, la operación de conmutación puede asociarse con una rotación en la dirección del operador del momento angular,  $l$ .

- **Ejemplo 6.6.** El conmutador entre el operador de la componente  $x$  del momento angular y los operadores de las coordenadas cartesianas son

$$[\hat{L}_1, \hat{r}_j] = \hbar \sum_k \varepsilon_{1jk} \hat{r}_k.$$

Es decir,

$$[\hat{L}_1, \hat{r}_1] = 0, \quad [\hat{L}_1, \hat{r}_2] = \hbar \hat{r}_3, \quad [\hat{L}_1, \hat{r}_3] = -\hbar \hat{r}_2.$$

- **Ejemplo 6.7.** Todos los operadores de las componentes del momento angular conmutan con el operador  $\hat{L}^2$ ,

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_l, \hat{L}^2] &= \left[ \hat{L}_l, \sum_k \hat{L}_k^2 \right] = \sum_k ([\hat{L}_l, \hat{L}_k] \hat{L}_k + \hat{L}_k [\hat{L}_l, \hat{L}_k]) \\
 &= \hbar \sum_{km} \{ \varepsilon_{lkm} \hat{L}_m \hat{L}_k + \hat{L}_k \varepsilon_{lkm} \hat{L}_m \}
 \end{aligned}$$

Mediante un cambio de índices, se agrupan los operadores, y,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_l, \hat{L}^2] &= \hbar \left( \sum_{km} \varepsilon_{lkm} \hat{L}_m \hat{L}_k + \sum_{km} \varepsilon_{lmk} \hat{L}_m \hat{L}_k \right) \\ &= \hbar \sum_{km} (\varepsilon_{lkm} + \varepsilon_{lmk}) \hat{L}_m \hat{L}_k = 0 \end{aligned} \quad (6.10)$$

Sin embargo, los operadores  $\hat{L}_k$  no conmutan entre ellos, ecuación (6.9).

Es conveniente seleccionar a una pareja de operadores que conmutan. Considere a  $\hat{L}^2$  y a  $\hat{L}_3$ ,  $[\hat{L}^2, \hat{L}_3] = 0$ . Entonces, ambos operadores tienen funciones propias comunes. El ket  $|\Psi\rangle$  denota a una función propia de ambos operadores. Esto es, cumple con las ecuaciones

$$\hat{L}^2 |\Psi\rangle = \hbar^2 a |\Psi\rangle, \quad \hat{L}_3 |\Psi\rangle = \hbar b |\Psi\rangle, \quad (6.11)$$

en donde  $\hbar^2 a$  y  $\hbar b$  son los valores propios correspondientes.

- **Ejemplo 6.8.** El operador del cuadrado del momento angular cumple con la ecuación  $\langle \hat{L}^2 \rangle = \langle \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 \rangle$ . Entonces

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{L}^2 | \Psi \rangle &= \hbar^2 a = \langle \Psi | \hat{L}_1^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{L}_2^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{L}_3^2 | \Psi \rangle \\ &= \langle \hat{L}_1 \Psi | \hat{L}_1 \Psi \rangle + \langle \hat{L}_2 \Psi | \hat{L}_2 \Psi \rangle + \hbar^2 b^2 \geq \hbar^2 b^2 \end{aligned} \quad (6.12)$$

Por lo tanto,

$$a \geq b^2, \quad |b| \leq \sqrt{a}, \quad -\sqrt{a} \leq b \leq \sqrt{a}. \quad (6.13)$$

El resultado de la ecuación (6.13) implica que, los valores de  $b$  están acotados.

### 6.1.2 Los operadores de ascenso y descenso.

Para el tratamiento algebraico, se definen los operadores siguientes,

$$\hat{L}_{\pm} \equiv \hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2. \quad (6.14)$$

Estos operadores no son hermitianos. Sin embargo, son adjuntos uno del otro. Al operador  $\hat{L}_+$  se le denomina el operador de ascenso y  $\hat{L}_-$  es el operador de descenso. En forma similar al caso del oscilador armónico, los operadores de las componentes del momento angular son una combinación lineal de los operadores nuevos,

$$\hat{L}_1 = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-), \quad \hat{L}_2 = \frac{i}{2} (\hat{L}_- - \hat{L}_+). \quad (6.15)$$

- **Ejemplo 6.9.** Los operadores de ascenso y descenso tienen las propiedades de conmutación siguientes,

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_1] \pm i [\hat{L}^2, \hat{L}_2] = 0 \\ [\hat{L}_+, \hat{L}_-] &= [\hat{L}_1 + i\hat{L}_2, \hat{L}_1 - i\hat{L}_2] = -i [\hat{L}_1, \hat{L}_2] + i [\hat{L}_2, \hat{L}_1] \\ &= -2i [\hat{L}_1, \hat{L}_2] = -2i (\hbar \hat{L}_3) = 2\hbar \hat{L}_3 \\ [\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}] &= [\hat{L}_3, \hat{L}_1] \pm i [\hat{L}_3, \hat{L}_2] = \hbar \hat{L}_2 \pm i (\hbar) (-\hat{L}_1) \\ &= \hbar (i\hat{L}_2 \pm \hat{L}_1) = \pm \hbar (\hat{L}_1 \pm i\hat{L}_2) = \pm \hbar \hat{L}_{\pm} \end{aligned} \quad (6.16)$$

Además, éstos operadores cumplen con las relaciones siguientes,

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- &= (\hat{L}_1 + i\hat{L}_2) (\hat{L}_1 - i\hat{L}_2) = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + i\hat{L}_2 \hat{L}_1 - i\hat{L}_1 \hat{L}_2 \\ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_3^2 - i(\hbar) \hat{L}_3 = \hat{L}^2 - \hat{L}_3^2 + \hbar \hat{L}_3 \\ \hat{L}_- \hat{L}_+ &= \hat{L}_+ \hat{L}_- - [\hat{L}_+, \hat{L}_-] = \hat{L}^2 - \hat{L}_3^2 + \hbar \hat{L}_3 - 2\hbar \hat{L}_3 \\ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_3^2 - \hbar \hat{L}_3 \\ \hat{L}_{\pm} \hat{L}_{\mp} &= \hat{L}^2 - \hat{L}_3^2 \pm \hbar \hat{L}_3 \end{aligned} \quad (6.17)$$

## 6.2 El método algebraico.

Para obtener los valores propios y las funciones propias se usa un método algebraico. Este método utiliza a los operadores de ascenso y descenso.

- **Ejemplo 6.10.** Al aplicar los operadores de ascenso y descenso a las ecuaciones de los valores propios, se tiene que,

$$\begin{aligned}\hat{L}_{\pm}(\hat{L}_3|\Psi\rangle) &= b\hbar\hat{L}_{\pm}|\Psi\rangle = (\hat{L}_3\hat{L}_{\pm} - [\hat{L}_3, \hat{L}_{\pm}])|\Psi\rangle \\ &= \hat{L}_3\hat{L}_{\pm}|\Psi\rangle \mp \hbar\hat{L}_{\pm}|\Psi\rangle = b\hbar|\hat{L}_{\pm}\Psi\rangle \\ \hat{L}_3|\hat{L}_{\pm}\Psi\rangle &= \hbar(b \pm 1)|\hat{L}_{\pm}\Psi\rangle \\ \hat{L}_{\pm}(\hat{L}^2|\Psi\rangle) &= a\hbar^2|\hat{L}_{\pm}\Psi\rangle = \hat{L}^2|\hat{L}_{\pm}\Psi\rangle\end{aligned}\quad (6.18)$$

Por lo tanto, el ket  $|\hat{L}_{\pm}\Psi\rangle$  es un ket propio del operador  $\hat{L}^2$  con un valor propio igual a  $a\hbar^2$ , y del operador  $\hat{L}_3$ , con un valor propio  $(b \pm 1)\hbar$ . La acción de estos operadores sobre los kets propios del momento angular cambia el valor propio de  $\hat{L}_3$ . Por esta razón, a los operadores  $\hat{L}_{\pm}$  se les denomina los operadores de ascenso y descenso.

Las funciones propias de los operadores del momento angular están caracterizadas por sus valores propios. Para distinguirlas, se usan estos valores propios como sus índices,

$$|\Psi\rangle = |\Psi_{ab}\rangle = |ab\rangle. \quad (6.19)$$

Al aplicar los operadores de ascenso y descenso sobre las funciones propias, se tiene que

$$\hat{L}_{\pm}|ab\rangle = C_{ab}^{\pm}|a, b \pm 1\rangle. \quad (6.20)$$

Los coeficientes de la ecuación anterior provienen de la condición de normalización,

$$\begin{aligned}\langle \hat{L}_{\pm}\Psi_{ab} | \hat{L}_{\pm}\Psi_{ab} \rangle &= \langle ab | \hat{L}_{\mp}\hat{L}_{\pm} | ab \rangle = \langle ab | \hat{L}^2 - \hat{L}_3^2 \mp \hbar\hat{L}_3 | ab \rangle \\ &= |C_{ab}^{\pm}|^2 \langle a, b \pm 1 | a, b \pm 1 \rangle \\ &= (a\hbar^2 - b^2\hbar^2 \mp \hbar^2 b) \langle ab | ab \rangle\end{aligned}\quad (6.21)$$

En este caso, se ha usado la ecuación (6.17). Por lo tanto, los coeficientes tienen el valor

$$C_{ab}^{\pm} = \hbar\sqrt{a - b^2 \mp b}, \quad (6.22)$$

y, finalmente,

$$\hat{L}_{\pm}|ab\rangle = \hbar\sqrt{a - b^2 \mp b}|a, b \pm 1\rangle. \quad (6.23)$$

### 6.2.1 Los valores propios.

El espectro del operador  $\hat{L}_3$  está acotado, ecuación (6.13). Sea  $B$  el valor máximo del valor propio  $b$ . Entonces,  $\hat{L}_+|aB\rangle = 0$  y, de la ecuación (6.17), setiene que,

$$\langle \hat{L}_+\Psi_{aB} | \hat{L}_+\Psi_{aB} \rangle = \langle aB | \hat{L}_-\hat{L}_+ | aB \rangle = \hbar^2(a - B^2 - B) = 0. \quad (6.24)$$

Por lo tanto,  $a = B(B + 1)$ .

Por otro lado, sea  $\beta$  el valor mínimo de  $b$ . Entonces,  $\hat{L}_-|a\beta\rangle = 0$  y

$$\langle \hat{L}_-\Psi_{a\beta} | \hat{L}_-\Psi_{a\beta} \rangle = \langle a\beta | \hat{L}_+\hat{L}_- | a\beta \rangle = \hbar^2(a - \beta^2 + \beta) = 0. \quad (6.25)$$

Entonces,  $a = \beta(\beta - 1)$ .

Al aplicar  $n$  veces el operador  $\hat{L}_+$  al ket  $|a\beta\rangle$ , eventualmente se llega a  $|aB\rangle$ ,

$$\hat{L}_+^n|a\beta\rangle = k|aB\rangle. \quad (6.26)$$

Entonces,  $B$  y  $\beta$  difieren en un entero,  $B = \beta + n$ , así,

$$\begin{aligned} a &= \beta(\beta - 1) = B(B + 1) = (\beta + n)(\beta + n + 1) \\ &= \beta^2 - \beta = \beta^2 + 2n\beta + \beta + n^2 + n \end{aligned}$$

Al agrupar a todos los términos de un lado de la ecuación anterior, se tiene que,

$$0 = 2\beta(n + 1) + n(n + 1) = (2\beta + n)(n + 1). \quad (6.27)$$

Por lo tanto,

$$\beta = -\frac{n}{2}, \quad B = -\frac{n}{2} + n = \frac{n}{2} = -\beta. \quad (6.28)$$

Es decir,  $B$  puede ser un entero o un semientero.

Para los valores enteros de  $B$ , se acostumbra designar al valor máximo con la letra  $l$ . Esto es,  $B = l$ , en donde  $l = 0, 1, 2, \dots$ . Entonces, el valor propio del operador  $\hat{L}^2$  es  $a = l(l + 1)$ . De forma similar, el símbolo tradicional para  $b$ , es la letra  $m$ . Así,  $b = m$ . Por tanto, los índices  $l$  y  $m$  son suficientes para caracterizar a cada función propia,

$$\begin{aligned} -l &= -B \leq m \leq B = l \\ \Psi_{ab} &= Y_{lm} = |lm\rangle \\ \hat{L}^2 |lm\rangle &= \hbar^2 l(l + 1) |lm\rangle \\ \hat{L}_3 |lm\rangle &= \hbar m |lm\rangle \\ \hat{L}_{\pm} |lm\rangle &= \hbar \sqrt{l(l + 1) - m^2 \mp m} |l, m \pm 1\rangle \\ &= \hbar \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)} |l, m \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (6.29)$$

### 6.2.2 Las funciones propias.

Las funciones propias están relacionadas entre sí por medio de los operadores de ascenso y descenso. De acuerdo con la sección anterior, para los valores máximo y mínimo de  $m$  se tiene que

$$\hat{L}_{\pm} |l, \pm l\rangle = 0, \quad \hbar e^{\pm i\varphi} \left\{ \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} Y_{l, \pm l} = 0. \quad (6.30)$$

Esta ecuación diferencial es separable. Entonces, la solución tiene la forma  $Y_{l, \pm l}(\theta, \varphi) = \Phi_{\pm l}(\varphi) \Theta_{l, \pm l}(\theta)$ . Así,

$$\pm \tan \theta \frac{\Theta'_{l, \pm l}}{\Theta_{l, \pm l}} = -i \frac{\Phi'_{\pm l}}{\Phi_{\pm l}} = A^{\pm}, \quad (6.31)$$

en donde  $A^{\pm}$  es la constante de la separación de las variables. Las ecuaciones separadas quedan expresadas como

$$\Phi'_{\pm} = iA^{\pm} \Phi_{\pm l}, \quad \Theta'_{l, \pm l} = \pm A^{\pm} \cot \theta \Theta_{l, \pm l}. \quad (6.32)$$

La solución de la primera ecuación diferencial es  $\Phi_{\pm l}(\varphi) = B_{\pm l} e^{iA^{\pm} \varphi}$ . El ket  $|l, \pm l\rangle$  es una función propia del momento angular. Entonces,  $\hat{L}_3 Y_{l, \pm l} = (\pm l) \hbar Y_{l, \pm l}$ . De esta forma,

$$-\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} [\Phi_{\pm l} \Theta_{l, \pm l}] = -\hbar \Theta_{l, \pm l} iA^{\pm} \Phi_{\pm l} = A^{\pm} \hbar Y_{l, \pm l}. \quad (6.33)$$

Por lo tanto,  $A^{\pm} = \pm l$  y  $\Phi_{\pm l}(\varphi) = B_{\pm l} e^{\pm il\varphi}$ .

De forma similar, la ecuación diferencial para  $\Theta_{l, \pm l}$  es separable,

$$\begin{aligned} \Theta'_{l, \pm l} &= \frac{d\Theta_{l, \pm l}}{d\theta} = l \cot \theta \Theta_{l, \pm l} = l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Theta_{l, \pm l} \\ \frac{d\Theta_{l, \pm l}}{\Theta_{l, \pm l}} &= l \frac{\cos \theta d\theta}{\sin \theta} = l \frac{d(\sin \theta)}{\sin \theta} \end{aligned} \quad (6.34)$$

Por lo que,  $\Theta_{l,\pm l}(\theta) = D_l \sin^l \theta$ . Y, después de normalizar a las funciones (los detalles están en el Anexo 6.A), se tiene que,

$$\begin{aligned} |l, \pm l\rangle &= Y_{l,\pm l}(\theta, \varphi) = \Phi_{\pm l}(\varphi) \Theta_{l,\pm l}(\theta) \\ \Phi_{\pm l}(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm il\varphi}, \\ \Theta_{l,\pm l}(\theta) &= (\mp 1)^l \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2^{2l+1} l!^2}} \sin^l \theta. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Las funciones restantes se obtienen con el operador de descenso, ecuación (6.29),

$$\begin{aligned} \hat{L}_- |ll\rangle &= \hbar \sqrt{1 \cdot 2l} |l, l-1\rangle \\ \hat{L}_-^2 |ll\rangle &= \hbar^2 \sqrt{1 \cdot 2 \cdot 2l \cdot (2l-1)} |l, l-2\rangle \\ \hat{L}_-^k |ll\rangle &= \hbar^k \sqrt{k! 2l \cdot (2l-1) \cdots (2l-k+1)} |l, l-k\rangle \\ &= \hbar^k \sqrt{\frac{2l! k!}{(2l-k)!}} |l, l-k\rangle \end{aligned} \quad (6.36)$$

y, para  $m = l - k$ ,

$$|lm\rangle = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)! 2l!}} \left( \frac{\hat{L}_-}{\hbar} \right)^{l-m} |ll\rangle. \quad (6.37)$$

En coordenadas esféricas, el operador de descenso se reescribe en la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \frac{\hat{L}_-}{\hbar} &= e^{-i\varphi} \left\{ -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \\ &= e^{-i\varphi} \left\{ -\frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \cos \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}, \\ &= e^{-i\varphi} \left\{ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \cos \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}, \\ &= e^{-i\varphi} \left\{ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \cos \theta} - i \frac{\partial \sin \theta}{\partial \cos \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \end{aligned} \quad (6.38)$$

en donde

$$\frac{\partial \sin \theta}{\partial \cos \theta} = \frac{\partial \sqrt{1 - \cos^2 \theta}}{\partial \cos \theta} = \frac{1}{2 \sin \theta} (-2 \cos \theta) = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta}.$$

■ **Ejemplo 6.11.** Al aplicar el operador de descenso sobre el ket  $|ll\rangle$ , se tiene que,

$$\begin{aligned} \frac{\hat{L}_-}{\hbar} |ll\rangle &= e^{-i\varphi} \left\{ \Phi_l \sin \theta \frac{d\Theta_{ll}}{d \cos \theta} - i \frac{d\Phi_l}{d\varphi} \Theta_{ll} \frac{d \sin \theta}{d \cos \theta} \right\} \\ &= \frac{e^{-i\varphi}}{\sin^{l-1} \theta} \Phi_l \left\{ \sin^l \theta \frac{d\Theta_{ll}}{d \cos \theta} + \Theta_{ll} l \sin^{l-1} \theta \frac{d \sin \theta}{d \cos \theta} \right\} \\ &= \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin^l \theta \frac{d\Theta_{ll}}{d \cos \theta} + \Theta_{ll} \frac{d \sin^l \theta}{d \cos \theta}}{\sin^{l-1} \theta} \\ &= \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{\sqrt{2\pi} \sin^{l-1} \theta} \frac{d(\sin^l \theta \Theta_{ll})}{d \cos \theta} \end{aligned} \quad (6.39)$$

Al aplicarlo nuevamente,

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\hat{L}_-}{\hbar}\right)^2 |l\rangle &= e^{-i\varphi} \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sin\theta \frac{d}{d\cos\theta} \left\{ \frac{1}{\sin^{l-1}\theta} \frac{d(\sin^l\theta\Theta_{ll})}{d\cos\theta} \right\} \\
 &\quad - i \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{de^{i(l-1)\varphi}}{d\varphi} \frac{d\sin\theta}{d\cos\theta} \left\{ \frac{1}{\sin^{l-1}\theta} \frac{d(\sin^l\theta\Theta_{ll})}{d\cos\theta} \right\} \\
 &= \frac{e^{i(l-2)\varphi}}{\sqrt{2\pi} \sin^{l-2}\theta} \sin^{l-1}\theta \frac{d}{d\cos\theta} \left\{ \frac{1}{\sin^{l-1}\theta} \frac{d(\sin^l\theta\Theta_{ll})}{d\cos\theta} \right\} \\
 &\quad + \frac{e^{i(l-2)\varphi}(l-1)}{\sqrt{2\pi} \sin^{l-2}\theta} \sin^{l-2}\theta \frac{d\sin\theta}{d\cos\theta} \left\{ \frac{1}{\sin^{l-1}\theta} \frac{d(\sin^l\theta\Theta_{ll})}{d\cos\theta} \right\}
 \end{aligned}$$

O bien,

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\hat{L}_-}{\hbar}\right)^2 |l\rangle &= \frac{e^{i(l-2)\varphi} \sin^{l-1}\theta}{\sqrt{2\pi} \sin^{l-2}\theta} \frac{d}{d\cos\theta} \left\{ \frac{1}{\sin^{l-1}\theta} \frac{d(\sin^l\theta\Theta_{ll})}{d\cos\theta} \right\} \\
 &\quad + \frac{e^{i(l-2)\varphi}}{\sqrt{2\pi} \sin^{l-2}\theta} \frac{d\sin^{l-1}\theta}{d\cos\theta} \left\{ \frac{1}{\sin^{l-1}\theta} \frac{d(\sin^l\theta\Theta_{ll})}{d\cos\theta} \right\} \quad (6.40) \\
 &= \frac{e^{i(l-2)\varphi}}{\sqrt{2\pi} \sin^{l-2}\theta} \frac{d^2}{d\cos\theta^2} (\Theta_{ll} \sin^l\theta)
 \end{aligned}$$

Y, en general,

$$\left(\frac{\hat{L}_-}{\hbar}\right)^k |l\rangle = \frac{e^{i(l-k)\varphi}}{\sqrt{2\pi} \sin^{l-k}\theta} \frac{d^k}{d\cos\theta^k} (\Theta_{ll} \sin^l\theta). \quad (6.41)$$

Este procedimiento, permite obtener todas las funciones propias.

A partir de los resultados del ejemplo 6.11, para  $k = l - m$  y con la ecuación (6.37), se tiene que,

$$\begin{aligned}
 |lm\rangle &\equiv \Phi_m(\varphi)\Theta_{lm}(\theta) \\
 &= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!2^l l!}} \frac{1}{\sin^m\theta} \frac{d^{l-m}(\sin^l\theta\Theta_{ll})}{d\cos\theta^{l-m}} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \\
 &= \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(l+m)!(2l+1)!}{(l-m)!2^l l!}} \frac{1}{\sin^m\theta} \frac{d^{l-m}(\sin^{2l}\theta)}{d\cos\theta^{l-m}} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (6.42) \\
 &= \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{2l+1}{2} \\
 &\quad \frac{1}{\sin^m\theta} \left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{l-m} (1 - \cos^2\theta)^l
 \end{aligned}$$

en donde

$$\begin{aligned}
 \Phi_m(\varphi) &= \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \\
 \Theta_{l,m} &= \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \\
 &\quad \frac{1}{\sin^m\theta} \left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{l-m} (\cos^2\theta - 1)^l \quad (6.43)
 \end{aligned}$$

En particular,

$$\Theta_{l0}(\theta) = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^l (\cos^2\theta - 1)^l = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\cos\theta), \quad (6.44)$$

en donde las funciones  $P_l$  son los polinomios de Legendre. En general, a las funciones propias del momento angular con un valor entero de  $l$  se les conoce como los armónicos esféricos,  $Y_{lm}(\theta, \varphi) = |lm\rangle$ .

### 6.3 La reducción del problema de dos cuerpos.

Considere a un sistema formado por dos partículas, en donde el potencial sólo depende del vector de separación entre las partículas,

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1). \quad (6.45)$$

El operador hamiltoniano es separable, cuando se usan como variables a las coordenadas del centro de masa  $\vec{R}$  y la posición relativa  $\vec{r} \equiv \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ .

- **Ejemplo 6.12.** La energía cinética de un sistema de dos partículas es,

$$T = T_1 + T_2 = \frac{1}{2}m_1\dot{r}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{r}_2^2. \quad (6.46)$$

Las coordenadas del centro de masa y la coordenada relativa están dadas por la expresiones siguientes,

$$M\vec{R} = m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2, \quad \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1. \quad (6.47)$$

Entonces,

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \vec{R} - \frac{m_2}{M}\vec{r} \\ \vec{r}_2 &= \vec{R} + \frac{m_1}{M}\vec{r}, \\ \dot{r}_1^2 &= \dot{R}^2 - \frac{2m_2}{M}\dot{R} \cdot \dot{\vec{r}} + \left(\frac{m_2}{M}\right)^2 \dot{\vec{r}}^2 \\ \dot{r}_2^2 &= \dot{R}^2 + \frac{2m_1}{M}\dot{R} \cdot \dot{\vec{r}} + \left(\frac{m_1}{M}\right)^2 \dot{\vec{r}}^2, \\ T &= \frac{1}{2}(M\dot{R}^2 + \mu\dot{\vec{r}}^2), \end{aligned} \quad (6.48)$$

en donde  $M = m_1 + m_2$  es la masa de todo el sistema y  $\mu$  es la masa reducida,

$$\mu = \frac{m_1m_2}{M} = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}. \quad (6.49)$$

Adicionalmente, los momentos conjugados se calculan a partir del lagrangiano,  $\mathcal{L} = T - V$ ,

$$\begin{aligned} P &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}} = M\dot{R}, \quad p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{r}}} = \mu\dot{\vec{r}}, \\ T &= \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu}, \quad \mathfrak{H} = T_{\text{CM}} + \frac{p^2}{2\mu} + V(\vec{r}). \end{aligned} \quad (6.50)$$

Por lo tanto, el hamiltoniano clásico se separa en un hamiltoniano del centro de masa (partícula libre) y otro para la coordenada relativa.

Así, de los resultados del ejemplo 6.12, el operador hamiltoniano también es separable. Entonces, la función de onda tiene la forma siguiente,  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R})u(\vec{r})$  y

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi\rangle &= u \cdot \hat{T}_{\text{CM}}\phi + \phi \cdot \left( \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \right) u = E\phi u \\ \frac{\hat{T}_{\text{CM}}\phi}{\phi} &= E - \frac{\hat{H}_r u}{u} \equiv E_{\text{CM}}, \end{aligned} \quad (6.51)$$

en donde  $\hat{H}_r \equiv \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)$  es el operador hamiltoniano de la coordenada relativa. Las funciones  $\phi$  y  $u$  son la solución de las ecuaciones de los valores propios siguientes,

$$\hat{H}_{\text{CM}}\phi = \hat{T}_{\text{CM}}\phi = E_{\text{CM}}\phi, \quad \hat{H}_r u = E_r u. \quad (6.52)$$

Por lo tanto, el problema de los dos cuerpos se reduce a resolver dos problemas de un cuerpo cada uno. El primero es una partícula ficticia que representa al centro de masa y está libre de fuerzas.

El segundo problema corresponde un cuerpo ficticio con masa igual a la masa reducida y está descrito por la coordenada relativa. Además, las propiedades del centro de masa quedan en la forma siguiente,

$$E = E_r + E_{CM}, \quad \phi(\vec{R}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}, \quad E_{CM} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}. \quad (6.53)$$

El centro de masa se comporta como un partícula libre con momento  $\vec{P} = \hbar\vec{K}$ .

#### 6.4 El rotor rígido.

Un rotor rígido es sistema que al rotar, mantiene fijas las distancias internas. En particular, para un sistema formado por dos partículas,

$$r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = \text{const.} \quad (6.54)$$

El momento de inercia es separable en dos contribuciones, la del centro de masa y la de la coordenada relativa,

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = MR^2 + \mu r^2 = I_{CM} + I_r. \quad (6.55)$$

En coordenadas esféricas, ecuación (6.7), el operador hamiltoniano en la coordenada relativa toma la forma siguiente,

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 = \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2, \quad (6.56)$$

en donde las funciones propias son las funciones propias del momento angular,  $u = |lm\rangle$ . Así,

$$\hat{H}_r |lm\rangle = E_l |lm\rangle, \quad (6.57)$$

en donde

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) = \frac{\hbar^2}{2I_r} l(l+1) \quad (6.58)$$

- **Ejemplo 6.13.** En un rotor rígido, la energía necesaria para la transición del estado  $l$  al  $l+1$  es

$$\Delta E_l \equiv E_{l+1} - E_l = \frac{\hbar^2}{2I_r} (l+1)(l+2-l) = \frac{\hbar^2}{I_r} (l+1).$$

Y la frecuencia asociada con esta transición es,

$$\Delta E_l = h\nu_l, \quad \nu_l = \frac{\hbar}{2\pi I_r} (l+1), \quad \Delta\nu = \frac{\hbar}{2\pi I_r}. \quad (6.59)$$

#### 6.5 El movimiento en un campo magnético no homogéneo.

Considere un campo magnético no uniforme, en la dirección del eje  $z$ , de la forma siguiente,

$$\vec{\mathfrak{B}} = \vec{k}(A + Br_3). \quad (6.60)$$

La energía de interacción de un dipolo magnético con el campo magnético está dada por

$$V = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{\mathfrak{B}} = g\mu_B(A + Br_3)L_3, \quad (6.61)$$

en donde se ha usado la relación de proporcionalidad entre el momento magnético y el momento angular,  $\vec{\mu}_m = g\mu_B\vec{L}$ . La fuerza sobre el dipolo se obtiene a partir de la energía potencial,

$$\vec{F} = -\nabla V = -g\mu_B B L_3 \vec{k}. \quad (6.62)$$

Esta fuerza está en la dirección del eje  $z$ . Al usar un tratamiento semiclásico y tomar en cuenta los estados propios del momento angular, se obtiene que cada uno de los estados propios del momento angular siente una fuerza distinta. La fuerza sobre una partícula, en la dirección del eje  $z$  debida al campo magnético, depende del valor propio  $m$ ,

$$F_3 = -g\mu_B B \hbar m, \quad -l \leq m \leq l. \quad (6.63)$$

Por lo tanto, para un valor particular de  $l$ , se deben detectar  $2l + 1$  señales. Para el momento angular orbital,  $l$  toma valores enteros. En este caso, se debe observar un número impar de señales. Cuando  $2l + 1$  es par,  $l$  sólo puede corresponder a un valor semientero. Por esta razón, la observación de dos señales condujo al descubrimiento del espín del electrón.

Las propiedades del espín electrónico se describen más adelante en esta obra.

## 6.6 Los potenciales centrales.

Una función de la energía potencial es un potencial central cuando éste depende solamente de la magnitud del vector de la posición. El operador de la energía cinética, en coordenadas esféricas, está dado por

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}.$$

Entonces,

$$\begin{aligned} [\hat{T}, \hat{L}^2] &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \hat{L}^2 \right] + \frac{1}{2\mu} \left[ \frac{\hat{L}^2}{r^2} - \hat{L}^2 \right] = 0, \\ [\hat{H}, \hat{L}^2] &= [\hat{T}, \hat{L}^2] + [\hat{V}, \hat{L}^2] = [V(\vec{r}), \hat{L}^2]. \end{aligned} \quad (6.64)$$

Un potencial central depende únicamente de la magnitud del vector de separación,  $V(\vec{r}) = V(r)$ . Entonces, de la ecuación (6.64) se tiene que  $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$  y  $[\hat{H}, \hat{L}_3] = 0$ . Por lo tanto, los operadores  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_3$  tienen funciones propias comunes. Así, la ecuación de valores propios de la energía,

$$\hat{H}u_E = E u_E, \quad (6.65)$$

toma la forma siguiente,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u_E}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u_E + V(r)u_E = E u_E. \quad (6.66)$$

La función  $u_E$  es una función propia de los operadores del momento angular. Además, la ecuación diferencial es separable en una parte radial y una angular. Entonces, la solución tiene la forma  $u_E(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . Al sustituir la función separada en la ecuación diferencial, se obtiene una ecuación para la parte radial,  $R_{nl}(r)$ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) + \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R_{nl} = E_{nl} R_{nl}. \quad (6.67)$$

Observe que la ecuación diferencial, la energía  $E_{nl}$  y la función radial,  $R_{nl}$ , son independientes del número cuántico  $m$ . Así, la función de onda  $u_E(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = |nlm\rangle$  es una función propia de los operadores  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_3$ . Dado que, los valores propios de la energía no dependen de  $m$ , para una energía igual a  $E_{nl}$ , siempre hay  $2l + 1$  estados degenerados.

## 6.7 Problemas.

1. Obtenga las expresiones de los operadores

$$\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}_3, \hat{L}_+, \hat{L}_-, \hat{L}^2$$

en coordenadas esféricas

2. Calcule los brackets siguientes,

$$(a) \langle lm | \hat{L}_1^2 | lm \rangle,$$

$$(b) \langle lm | \hat{L}_2^2 | lm \rangle,$$

$$(c) \langle lm | \hat{L}_3^2 | lm \rangle.$$

3. Obtenga todos los armónicos esféricos,  $Y_{lm}$ , con  $l < 3$ .
4. Utilice el cambio de las variables de la ecuación (6.47) para mostrar que la transformación de la energía cinética conduce a la ecuación (6.48).
5. Calcule la frecuencia de la radiación necesaria para excitar a un rotor rígido, del estado basal al primer estado excitado.

**6.A La normalización de las funciones  $Y_{l,\pm l}$ .**

La función  $Y_{l,\pm l}$  tiene la forma siguiente,

$$Y_{l,\pm l}(\theta, \varphi) = \Phi_{\pm l}(\varphi) \Theta_{l,\pm l}(\theta),$$

en donde

$$\Phi_{\pm l}(\varphi) = B_{\pm l} e^{\pm il\varphi}, \quad \Theta_{l,\pm l}(\theta) = D_l \sin^l \theta.$$

Esta función debe estar normalizada. En coordenadas esféricas, se tiene que

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\Phi_{\pm l}(\varphi)|^2 |\Theta_{l,\pm l}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \int_0^{2\pi} |\Phi_{\pm l}(\varphi)|^2 d\varphi \int_0^\pi |\Theta_{l,\pm l}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \end{aligned}$$

Cada parte de la función se normaliza por separado, al integrar sobre el ángulo sólido,

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^{2\pi} |\Phi_{\pm l}(\varphi)|^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} |B_{\pm l} e^{\pm il\varphi}|^2 d\varphi = 2\pi |B_{\pm l}|^2, \\ |B_{\pm l}| &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \\ 1 &= \int_0^\pi |\Theta_{l,\pm l}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = |D_l|^2 \int_0^\pi \sin^{2l} \theta \sin \theta d\theta \\ &= |D_l|^2 \int_{-1}^1 (1-u^2)^l du, \end{aligned}$$

en donde se usa el cambio de variable  $u = \cos \theta$ . En términos de la integral,

$$I_l \equiv \int_0^1 (1-u^2)^l du = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 (1-u^2)^l du,$$

la constante de normalización convencionalmente se escribe en la forma siguiente,

$$D_l = \frac{(\mp 1)^l}{\sqrt{2I_l}}.$$

Para evaluar la integral  $I_l$ , se usa una cantidad auxiliar,

$$I_l^m \equiv \int_0^1 x^{2m} (1-x^2)^{l-m} dx.$$

La integración por partes de  $I_l^m$  se realiza con la elección de variables siguiente,

$$\begin{aligned} u &= (1-x^2)^{l-m}, & du &= -2(l-m)x(1-x^2)^{l-m-1} dx, \\ dv &= x^{2m} dx, & v &= \frac{x^{2m+1}}{2m+1}. \end{aligned}$$

Entonces, se obtiene una relación de recurrencia para este tipo de integrales,

$$\begin{aligned} I_l^m &= \frac{x^{2m+1}(1-x^2)^{l-m}}{2m+1} \Big|_0^1 + 2 \frac{l-m}{2m+1} \int_0^1 x^{2(m+1)} (1-x^2)^{l-(m+1)} dx \\ &= 2 \frac{l-m}{2m+1} I_l^{m+1} \end{aligned}$$

Observe que

$$I_l^0 = I_l, \quad I_l^l = \int_0^1 x^{2l} dx = \frac{1}{2l+1}.$$

Así,

$$I_l = I_l^0 = 2 \frac{l}{1} I_l^1 = 2 \frac{l}{1} 2 \frac{l-1}{3} I_l^2 = \dots = 2^l \frac{l(l-1)\dots 1}{1 \cdot 3 \dots (2l-1)} I_l^l \\ = \frac{2^l l!}{(2l-1)!!(2l+1)}$$

La cantidad  $(2l-1)!! \equiv 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l-1)$  representa al producto de números enteros impares consecutivos. Entonces,

$$(2l-1)!! = \frac{(2l)!}{2 \cdot 4 \dots (2l)} = \frac{(2l)!}{2^l l!}.$$

Así, se tiene que,

$$I_l = \frac{2^l l! 2^l l!}{(2l)!(2l+1)} = \frac{(2^l l!)^2}{(2l+1)!},$$

y

$$D_l = \frac{(\mp 1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}}.$$

Finalmente, las funciones normalizadas quedan en la forma siguiente,

$$\Phi_{\pm l}(\varphi) = \frac{e^{\pm i l \varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad \Theta_{l,\pm l} = \frac{(\mp 1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}} \sin^l \theta. \quad (6.68)$$

## 7. Algunos problemas tridimensionales.

### 7.1 La generalización de algunos problemas unidimensionales.

#### 7.1.1 La partícula encerrada.

Una partícula de masa  $\mu$  está confinada dentro de un paralelepípedo con un vértice en el origen y con los lados  $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ , en la dirección de los ejes de las coordenadas. La función de la energía potencial tiene la forma siguiente,

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \text{dentro del recipiente,} \\ (0 \leq r_1 \leq \Lambda_1, 0 \leq r_2 \leq \Lambda_2, 0 \leq r_3 \leq \Lambda_3) \\ \infty, & \text{fuera del recipiente} \end{cases}. \quad (7.1)$$

En este caso, la función de onda es igual a cero en las paredes y fuera del recipiente. Dentro del paralelepípedo, el hamiltoniano es separable,

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_3^2} \right) = \hat{h}_1^{(1d)} + \hat{h}_2^{(1d)} + \hat{h}_3^{(1d)}. \quad (7.2)$$

Entonces, las funciones propias tienen la forma

$$u(\vec{r}) = U_{n_1}(r_1)U_{n_2}(r_2)U_{n_3}(r_3), \quad E = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \varepsilon_{n_3}, \quad (7.3)$$

en donde las funciones de una variable  $U_i$  son las soluciones del problema unidimensional de los valores propios del operador  $\hat{h}^{(1d)}$ .

$$\begin{aligned} \hat{h}_i^{(1d)} U_{n_i} &= \varepsilon_{n_i} U_{n_i}, & \hat{h}_i^{(1d)} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \\ \varepsilon_{n_i} &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu \Lambda_i^2} n_i^2, & n_i &= 1, 2, \dots \\ U_{n_i} &= \sqrt{\frac{2}{\Lambda_i}} \sin\left(n_i \frac{\pi r_i}{\Lambda_i}\right) = |n_i\rangle & (7.4) \\ u_{n_1, n_2, n_3}(\vec{r}) &= |n_1, n_2, n_3\rangle = |\vec{n}\rangle, \\ E_{\vec{n}} &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu} \left[ \left(\frac{n_1}{\Lambda_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{\Lambda_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{\Lambda_3}\right)^2 \right]. \end{aligned}$$

- **Ejemplo 7.1.** El estado basal de una partícula encerrada en un paralelepípedo corresponde al estado con  $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ . La energía del estado basal es igual a

$$E_{(1,1,1)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu} \left( \frac{1}{\Lambda_1^2} + \frac{1}{\Lambda_2^2} + \frac{1}{\Lambda_3^2} \right).$$

- **Ejemplo 7.2.** La energía del estado basal de una partícula encerrada en un cubo de lado  $\Lambda$  es

$$E_{(1,1,1)} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2\mu V^{2/3}}.$$

Mientras que, la energía del primer nivel excitado es

$$E_{(2,1,1)} = E_{(1,2,1)} = E_{(1,1,2)} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{\mu V^{2/3}}.$$

Observe que este nivel tiene tres estados degenerados, con los números cuánticos  $\vec{n} = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$ .

### 7.1.2 El oscilador armónico.

De igual forma que en el caso previo, para el oscilador armónico isotrópico tridimensional,

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}k(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2). \quad (7.5)$$

Este hamiltoniano también es separable. Por lo tanto, sus soluciones se escriben en términos de las soluciones del problema unidimensional,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{h}_1^{(1d)} + \hat{h}_2^{(1d)} + \hat{h}_3^{(1d)}, & \hat{h}_i^{(1d)} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{2}kr_i^2, \\ u(\vec{r}) &= U_{n_1}(r_1)U_{n_2}(r_2)U_{n_3}(r_3) & E &= \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \varepsilon_{n_3}, \\ \hat{h}_i^{(1d)}U_{n_i} &= \varepsilon_{n_i}U_{n_i}, & \varepsilon_{n_i} &= \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2}\right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \\ U_{n_i} &= N_{n_i}e^{-\frac{1}{2}(\alpha r_i)^2} H_{n_i}(\alpha r_i), & \alpha^2 &\equiv m\omega/\hbar \end{aligned} \quad (7.6)$$

Al usar el sistema de las coordenadas esféricas, se observa que, el potencial es central,  $V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}kr^2$ . Por lo tanto, la degeneración en cada nivel de energía está relacionada con el momento angular:

$$\begin{aligned} E_{000} &= \frac{3}{2}\hbar\omega, & l &= 0, \\ E_{100} = E_{010} = E_{001} &= \frac{5}{2}\hbar\omega, & l &= 1, \\ E_{200} = E_{020} = E_{002} = E_{110} = E_{101} = E_{011} &= \frac{7}{2}\hbar\omega, & l &= 0, 2, \\ && &\text{etc.} \end{aligned} \quad (7.7)$$

- **Ejemplo 7.3.** La energía del estado basal del oscilador armónico tridimensional es  $\frac{3}{2}\hbar\omega$  y la función de onda corresponde a

$$u_{000}(\vec{r}) = N_0^3 e^{-\frac{1}{2}(\alpha r)^2}.$$

- **Ejemplo 7.4.** La energía del primer nivel excitado del oscilador armónico tridimensional es  $\frac{5}{2}\hbar\omega$ . En este nivel, hay tres estados excitados,  $\vec{n} = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$ . La función de onda de cada uno de estos estados es,

$$\begin{aligned} u_{100}(\vec{r}) &= N_0^2 N_1 2\alpha x e^{-\frac{1}{2}(\alpha r)^2} \\ u_{010}(\vec{r}) &= N_0^2 N_1 2\alpha y e^{-\frac{1}{2}(\alpha r)^2} \\ u_{001}(\vec{r}) &= N_0^2 N_1 2\alpha z e^{-\frac{1}{2}(\alpha r)^2} \end{aligned}$$

## 7.2 Los potenciales centrales.

Cuando la función de la energía potencial sólo depende de la variable radial, la función de onda es separable (Sección 6.6),

$$u_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (7.8)$$

en donde la función radial satisface la ecuación diferencial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl} + V(r)R_{nl} = E_{nl}R_{nl}. \quad (7.9)$$

Adicionalmente, el operador hamiltoniano conmuta con los operadores del momento angular. Por lo que, las funciones propias del operador hamiltoniano,  $u_{nlm}$ , también pueden ser funciones propias de los operadores  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_3$ . La ecuación diferencial (7.9) se transforma en una equivalente mediante el cambio de la variable,  $R_{nl} = r^A f$ . Así,

$$\begin{aligned} R'_{nl} &= Ar^{A-1}f + r^A f', & r^2 R'_{nl} &= Ar^{A+1}f + r^{A+2}f', \\ \frac{d}{dr}(r^2 R'_{nl}) &= r^{A+2}f'' + (2A+2)r^{A+1}f' + A(A+1)r^A f, \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ f'' + 2\frac{A+1}{r}f' + A\frac{A+1}{r^2}f \right\} &+ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2}f + V(r)f = E_{nl}f. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Algunas elecciones para el valor del parámetro  $A$  son las siguientes:

(a) Para el caso  $A = -1$ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} f'' + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} f + V(r)f = E_{nl}f, \quad R_{nl} = \frac{f}{r}. \quad (7.11)$$

Esta ecuación es equivalente a la de un problema unidimensional con un potencial efectivo  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ . El último término del potencial efectivo representa al potencial centrífugo. En este caso, para cada valor de  $l$ , hay un conjunto de funciones propias que son ortogonales en la semirrecta real,  $[0, \infty)$ .

(b) Si  $A = l$ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( f'' + 2\frac{(l+1)}{r}f' \right) + V(r)f = E_{nl}f, \quad R_{nl} = r^l f. \quad (7.12)$$

En este caso, el término con la potencia  $r^{-2}$  desaparece de la ecuación diferencial.

(c) Cuando  $A = -\frac{1}{2}$ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( f'' + \frac{1}{r}f' - \left[ \frac{l+\frac{1}{2}}{r} \right]^2 f \right) + V(r)f = E_{nl}f, \quad R_{nl} = \frac{f}{\sqrt{r}}. \quad (7.13)$$

Para esta transformación, el término dependiente de  $l$  aparece como un cuadrado perfecto.

## 7.3 El átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno está formado por dos partículas de masa muy diferente, un protón y un electrón. En general, los átomos hidrogenoides son átomos o iones con un electrón. En este tipo de sistemas, la masa del núcleo es muy grande, comparada con la del electrón,  $m_{\text{nucl}} \geq m_p \approx 1836m_e$ . Así, al hacer la reducción del problema de dos cuerpos (Sección 6.3), la masa reducida resulta muy parecida a la masa del electrón,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{\text{nucl}}} \leq \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} \\ \frac{m_e}{\mu} - 1 &= \frac{m_e}{m_{\text{nucl}}} \leq \frac{m_e}{m_p} \approx 0.00054. \end{aligned} \quad (7.14)$$

$$\mu \approx m_e$$

El potencial en los átomos hidrogenoides es central,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Zq^2}{r}, \quad q^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (7.15)$$

Por lo que, el problema es separable,

$$u_{\lambda lm}(\mathbf{r}) = R_{\lambda l}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (7.16)$$

Y, la ecuación radial toma la forma siguiente,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{\lambda l}}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{\lambda l} + \frac{2\mu Zq^2}{\hbar^2 r} R_{\lambda l} = -\frac{2\mu E_{\lambda l}}{\hbar^2} R_{\lambda l}. \quad (7.17)$$

En este texto, sólo se considera el caso con  $E < 0$ .

### 7.3.1 La ecuación diferencial radial.

Para eliminar a las constantes de la ecuación diferencial se usa el cambio de la escala  $\rho \equiv \alpha r$ . Entonces, la función  $\mathbf{R}(\rho) \equiv R_{\lambda l}(\rho/\alpha) = R_{\lambda l}(r)$  satisface la ecuación

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} (\rho^2 \mathbf{R}') - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathbf{R} + \frac{2\mu Zq^2}{\alpha \hbar^2} \frac{\mathbf{R}}{\rho} = -\frac{2\mu E_{\lambda l}}{\alpha^2 \hbar^2} \mathbf{R}, \quad (7.18)$$

y el valor de  $\alpha$  se elige de tal forma que,

$$\frac{1}{4} \equiv \frac{2\mu(-E_{\lambda l})}{\hbar^2 \alpha^2}, \quad \alpha^2 = \frac{8\mu(-E_{\lambda l})}{\hbar^2}. \quad (7.19)$$

Así, la ecuación radial queda sin constantes y  $\lambda$  está relacionada con el valor propio,

$$\mathbf{R}'' + \frac{2}{\rho} \mathbf{R}' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathbf{R} + \frac{\lambda}{\rho} \mathbf{R} - \frac{1}{4} \mathbf{R} = 0, \quad (7.20)$$

en donde

$$\lambda \equiv \frac{2\mu Zq^2}{\alpha \hbar^2} = \frac{Zq^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E_{\lambda l}}}. \quad (7.21)$$

Al emplear el método de Frobenius en la ecuación (7.20), se obtiene una relación recursiva de tres términos. En estas condiciones, no es posible encontrar una solución cerrada. Por lo tanto, es necesario realizar una transformación. Como guía, se analiza el comportamiento asintótico. Cuando  $\rho \rightarrow \infty$ ,

$$\mathbf{R}'' - \frac{1}{4} \mathbf{R} \sim 0, \quad \mathbf{R} \sim e^{-\rho/2}. \quad (7.22)$$

Así, se propone el cambio de variable  $\mathbf{R}(\rho) = e^{-\rho/2} P(\rho)$ , en donde la función  $P$  satisface una ecuación diferencial que produce una relación de recurrencia de dos términos,

$$\rho^2 P'' + 2\rho P' - l(l+1)P - \rho^2 P' + \rho(\lambda - 1)P = 0. \quad (7.23)$$

Al resolver la ecuación anterior mediante el método de Frobenius,  $P(\rho) = \rho^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$ , se obtiene que  $s = l, -(l+1)$  y la función radial queda en la forma siguiente,

$$R_{\lambda l}(r) = \mathbf{R}(\alpha r) = e^{-\alpha r/2} P(\alpha r) = e^{-\alpha r/2} (\alpha r)^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k (\alpha r)^k. \quad (7.24)$$

Dado que  $l = 0, 1, 2, \dots$ , la función  $R$  es finita en el origen sólo cuando  $s = l$ . Mientras que, para  $s = -(l+1)$ ,  $R_{\lambda l}$  diverge en el origen. Por lo tanto, sólo se considera la solución con  $s = l$ . Así, la relación de recurrencia de los coeficientes de la función  $P$ , queda en la forma

$$a_{k+1} = a_k \frac{l - \lambda + k + 1}{(k+1)(k+2l+2)}. \quad (7.25)$$

Por tanto,  $\mathbf{R}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$ .

El comportamiento de la serie para valores grandes del índice de la suma,  $k$ , se compara con la relación de recurrencia de una función exponencial,  $e^{\beta\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} D_k \rho^k$ , con  $D_k = \beta^k/k!$ . Entonces,

$$\frac{D_{k+1}}{D_k} = \frac{\beta}{k+1} \sim \frac{\beta}{k}. \quad (7.26)$$

La relación de recurrencia de la función  $P(\rho)$ , ecuación (7.25), conduce a

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \sim \frac{k}{k^2} = \frac{1}{k}. \quad (7.27)$$

Se observa que, ambas series son similares y la función  $P(\rho)$  se comporta como una función exponencial con  $\beta = 1$ . Entonces,  $\sum_k a_k \rho^k \sim e^\rho$ , y  $\mathbf{R} \sim e^{\rho/2} \rho^l$ . Esta función diverge cuando  $\rho \rightarrow \infty$ . Para que la función  $\mathbf{R}$  sea integrable, la suma debe ser finita. Por lo tanto, la función  $P(\rho)$  es un polinomio y debe existir una  $M \geq 0$ , tal que,  $a_M \neq 0$ , pero,  $a_{M+1} = 0$ . Así,

$$a_{M+1} = a_M \frac{l - \lambda + M + 1}{(M+1)(M+2l+2)} = 0. \quad (7.28)$$

O bien,  $\lambda = M + l + 1$  es un entero. Sea  $n \equiv \lambda \geq l + 1 \geq 1$ . Entonces,  $n = 1, 2, \dots$ . Además,

$$M = \lambda - l - 1 = n - l - 1. \quad (7.29)$$

Por lo que, la función  $P(\rho)$  es un polinomio de grado  $n - l - 1 + l = n - 1$ . Adicionalmente, la energía, dada por la ecuación (7.21), sólo depende de del número cuántico  $n$ ,

$$E_{nl} = -\frac{Z^2 q^4}{\hbar^2} \frac{\mu}{2n^2} = E_n, \quad n = 1, 2, \dots \quad (7.30)$$

Como  $n \geq l + 1$ , entonces,  $l$  cumple la condición  $0 \leq l \leq n - 1$ . Finalmente,

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu \frac{Z^2 q^4}{\hbar^2} \frac{\mu}{2n^2}} = \frac{2q^2 \mu Z}{\hbar^2 n} = \frac{2Z}{n a_0'}, \\ a_0' &\equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\hbar^2}{\mu q^2}, \\ E_n &= -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{\hbar^4}{\mu^2 a_0'^2 \hbar^2} \frac{\mu}{\hbar^2} = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2\mu a_0'^2 n^2} = -\frac{Z^2 q^2}{2a_0' n^2}, \\ R_{nl}(r) &= e^{-\alpha_n r/2} (\alpha_n r)^l \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k (\alpha_n r)^k. \end{aligned} \quad (7.31)$$

Para obtener las propiedades de los polinomios que corresponden a la suma de la ecuación (7.31), considere el cambio de la variable  $P(\rho) = \rho^l L(\rho)$ . Entonces, los polinomios  $L$  satisfacen la ecuación diferencial

$$\rho L'' + [2(l+1) - \rho]L' + (n-l-1)L = 0. \quad (7.32)$$

Las funciones  $L(\rho)$  están relacionadas con los polinomios de Laguerre,  $\mathbf{L}_k(\rho)$ . Estos polinomios provienen de la función generadora

$$u(\rho, x) \equiv \frac{1}{1-x} \exp\left(-\frac{\rho x}{1-x}\right) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{L}_k(\rho) \frac{x^k}{k!}. \quad (7.33)$$

Los polinomios de Laguerre tienen las relaciones de recurrencia siguientes:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_0 &= 1, & \mathbf{L}_1 &= (1-\rho)\mathbf{L}_0 \\ \mathbf{L}_{l+1} &= (2l+1-\rho)\mathbf{L}_l - l^2 \mathbf{L}_{l-1}, \\ \mathbf{L}'_0 &= 0, & \mathbf{L}'_l &= l\mathbf{L}'_{l-1} - l\mathbf{L}_{l-1} \end{aligned} \quad (7.34)$$

y la ecuación diferencial

$$\rho \mathbf{L}_l'' + (1 - \rho) \mathbf{L}_l' - l \mathbf{L}_l = 0. \quad (7.35)$$

Las ecuaciones diferenciales (7.32) y (7.35) son similares. Aunque, las ecuaciones no son iguales. De hecho, los polinomios  $L$  son derivadas de los polinomios de Laguerre,

$$\mathbf{L}_k^p(\rho) \equiv \left( \frac{d}{d\rho} \right)^p \mathbf{L}_k(\rho). \quad (7.36)$$

Estas funciones son los polinomios asociados de Laguerre y representan la solución polinomial de la ecuación diferencial siguiente,

$$\rho \mathbf{L}_k^{p''} + (p + 1 - \rho) \mathbf{L}_k^{p'} + (k - p) \mathbf{L}_k^p = 0. \quad (7.37)$$

Adicionalmente, los polinomios asociados de Laguerre provienen de la función generadora

$$u_p(\rho, x) \equiv \left( \frac{\partial}{\partial \rho} \right)^p u(\rho, x) = \sum_{k=p}^{\infty} \mathbf{L}_k^p(\rho) \frac{x^k}{k!} = x^p \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{L}_{j+p}^p(\rho) \frac{x^j}{(j+p)!}. \quad (7.38)$$

Al comparar las ecuaciones (7.32) y (7.37), se observa que la función  $L$  es un polinomio asociado de Laguerre, con las condiciones  $2l + 2 = p + 1$  y  $n - l - 1 = k - p$ . Por lo que,  $p = 2l + 1$ ,  $k = n + l$  y

$$L(\rho) = \mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho). \quad (7.39)$$

Es decir,  $L$  es un polinomio de grado  $n - l - 1$ . Finalmente

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\alpha_n r/2} (\alpha_n r)^l \mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}(\alpha_n r), \quad (7.40)$$

en donde

$$\mathbf{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^{k+1} (n+l)!^2}{(k+2l+1)! (n-l-1-k)! k!} \rho^k. \quad (7.41)$$

### 7.3.2 La normalización y los valores esperados.

Considere el braket siguiente,

$$\begin{aligned} \langle nlm | r^D | nlm \rangle &= \int_0^{\infty} |R_{nl}|^2 r^D r^2 dr \\ &= \frac{N_{nl}^2}{\alpha_n^{3+D}} \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l} \left( \mathbf{L}_{n+l}^{2l+1} \right)^2 \rho^{2+D} d\rho \end{aligned} \quad (7.42)$$

Este braket está relacionado con la integral siguiente,

$$\begin{aligned} I_D &= \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l+2+D} u_{2l+1}(\rho, x) u_{2l+1}(\rho, y) d\rho \\ &= \frac{(xy)^{2l+1}}{(1-x)^{2l+2} (1-y)^{2l+2}} \\ &\quad \int_0^{\infty} \rho^{2l+2+D} \exp\left(-\rho \left[1 + \frac{x}{1-x} + \frac{y}{1-y}\right]\right) d\rho \\ &= \frac{(xy)^{2l+1} (1-x)^{2l+3+D} (1-y)^{2l+3+D}}{(1-x)^{2l+2} (1-y)^{2l+2} (1-xy)^{2l+3+D}} \int_0^{\infty} z^{2l+2+D} e^{-z} dz \\ &= \frac{(xy)^{2l+1} (1-x)^{D+1} (1-y)^{D+1}}{(1-xy)^{2l+3+D}} (2l+2+D)! \quad , \quad (7.43) \\ &= (xy)^{2l+1} (1-x-y+xy)^{D+1} (2l+2+D)! \\ &\quad \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2l+2+D+k)! (xy)^k}{k! (2l+2+D)!} \\ &= (xy)^{2l+1} \sum_{j,k=0}^{\infty} \frac{x^j y^k}{(j+2l+1)! (k+2l+1)!} \\ &\quad \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l+2+D} \mathbf{L}_{j+2l+1}^{2l+1}(\rho) \mathbf{L}_{k+2l+1}^{2l+1}(\rho) d\rho \end{aligned}$$

en donde se usa el cambio de la variable

$$z \equiv \rho \left( 1 + \frac{x}{1-x} + \frac{y}{1-y} \right) = \rho \frac{1-xy}{(1-x)(1-y)}.$$

Así,

$$\begin{aligned} [1-x-y+xy]^{D+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2l+2+D+k)!(xy)^k}{k!} &= \\ = \sum_{j,k=0}^{\infty} \frac{x^j y^k}{(j+2l+1)!(k+2l+1)!} \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l+2+D} \mathbf{L}_{j+2l+1}^{2l+1} \mathbf{L}_{k+2l+1}^{2l+1} d\rho. \end{aligned} \quad (7.44)$$

■ **Ejemplo 7.5.** Considere la ecuación (7.44) con  $D = 0$ ,

$$\begin{aligned} \sum_{j,k=0}^{\infty} \frac{x^j y^k}{(j+2l+1)!(k+2l+1)!} \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l+2} \mathbf{L}_{j+2l+1}^{2l+2} \mathbf{L}_{k+2l+1}^{2l+1} d\rho \\ = [1+xy-x-y] \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(2l+2+k)!(xy)^k}{k!} \\ = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2l+2+k)!(xy)^k}{k!} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(2l+1+j)!(xy)^j}{(j-1)!} \\ - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2l+1+k)!(xy)^k}{k!} (x+y) \\ = (2l+2)! + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2l+1+k)!(2l+2+2k)(xy)^k}{k!} \\ - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2l+1+k)!(xy)^k}{k!} (x+y) \end{aligned} \quad (7.45)$$

Al igualar los coeficientes de las dos series, se tiene que

$$\begin{aligned} k=0: \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l+2} (\mathbf{L}_{2l+1}^{2l+1})^2 d\rho &= (2l+1)!^3 2(l+1), \\ k>1: \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l+2} (\mathbf{L}_{k+2l+1}^{2l+1})^2 d\rho & \\ = 2(l+1+k) \frac{(2l+1+k)!^3}{k!}. \end{aligned} \quad (7.46)$$

■ **Ejemplo 7.6.** Para las funciones hidrogenoides,  $n+l = k+2l+1$ . O bien,  $k = n-l-1$ . Entonces,

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l+2} (\mathbf{L}_{n+l}^{2l+1})^2 d\rho = [(n+l)!]^3 \frac{2n}{(n-l-1)!}. \quad (7.47)$$

A partir de las integrales calculadas en el ejemplo 7.6, es posible evaluar algunos brackets con las funciones hidrogenoides. Por ejemplo, la condición de la normalización corresponde a la ecuación (7.24), con  $D = 0$ . Eso es,

$$1 = \langle nlm | nlm \rangle = N_{nl}^2 \left[ \frac{(n+l)!}{\alpha_n} \right]^3 \frac{2n}{(n-l-1)!},$$

y la constante de normalización tiene la forma siguiente,

$$\begin{aligned} N_{nl} &= \left[ \frac{\alpha_n}{(n+l)!} \right]^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n}} = \sqrt{\left( \frac{2Z}{a'_0 n(n+l)!} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n}} \\ &= \frac{2}{n^2(n+l)!} \left( \frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}. \end{aligned} \quad (7.48)$$

- **Ejemplo 7.7.** La ecuación (7.44) con  $D = -1$  lleva a la evaluación de la integral siguiente,

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l+1} \left( \mathbf{L}_{n+l}^{2l+1} \right)^2 d\rho = \frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!}. \quad (7.49)$$

- **Ejemplo 7.8.** La ecuación (7.42), con  $D = -1$ , corresponde al braket

$$\langle nlm | r^{-1} | nlm \rangle = \frac{N_{nl}^2}{\alpha_n^2} \frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!} = \frac{2Z}{a'_0 n} \cdot \frac{1}{2n} = \frac{Z}{a'_0 n^2}. \quad (7.50)$$

Aquí, se usa el resultado del ejemplo 7.7.

Del ejemplo 7.8, se obtienen las relaciones siguientes entre las componentes de la energía,

$$\begin{aligned} \langle nlm | V | nlm \rangle &= -Zq^2 \langle nlm | r^{-1} | nlm \rangle = -\frac{Z^2 q^2}{a'_0 n^2} = 2E_n \\ \langle nlm | T | nlm \rangle &= E_n - \langle nlm | V | nlm \rangle = -E_n = -\frac{1}{2} \langle nlm | V | nlm \rangle \end{aligned} \quad (7.51)$$

La ecuación anterior es el teorema virial para un átomo hidrogenoide.

- **Ejemplo 7.9.** La distancia promedio con respecto al núcleo se obtiene al evaluar la ecuación (7.42) con  $D = 1$ . En este caso, la ecuación (7.44) conduce a

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l+3} \left( \mathbf{L}_{n+l}^{2l+1} \right)^2 d\rho &= 2 \frac{(n+l)!^3}{(n-l-1)!} [3n^2 - l(l+1)], \\ \langle nlm | r | nlm \rangle &= \frac{N_{nl}^2}{\alpha_n^4} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l+3} \left( \mathbf{L}_{n+l}^{2l+1} \right)^2 d\rho \\ &= \frac{a'_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]. \end{aligned} \quad (7.52)$$

### 7.3.3 La degeneración de los orbitales.

Dado que los valores propios de la energía son independientes de  $l$  y  $m$ ,

$$\langle H \rangle_{nlm} = E_n, \quad (7.53)$$

la degeneración crece rápidamente. Dado un valor de  $n$ , el número cuántico  $l$  toma los valores

$$l = 0, 1, \dots, n-1. \quad (7.54)$$

Para cada valor de  $l$ , existen  $2l+1$  valores de  $m$ . Por tanto, el número de estados con energía igual a  $E_n$ ,  $Q(E_n)$ , está dado por

$$Q(E_n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=1}^{n-1} l + n = 2 \cdot \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2. \quad (7.55)$$

Mientras que, el número de estados con energía menor o igual que  $E_n$ ,  $S(E_n)$ , es

$$S(E_n) = \sum_{k=1}^n Q(E_k) = \sum_{k=1}^n k^2 = \frac{1}{6} n(n+1)(2n+1). \quad (7.56)$$

- **Ejemplo 7.10.** El número de estados con energía menor o igual a  $E_3$  es  $S(E_3) = 14$ . Este número corresponde a todos los estados con  $n \leq 3$ :  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ .

### 7.3.4 Los orbitales reales.

En general, la parte angular de los kets propios es una función compleja. Para graficar a la función de onda, es común combinar los orbitales hidrogenoides para obtener funciones reales.

Tome a todos los orbitales  $2p$ ,

$$|21m\rangle = R_{21}(r)Y_{1m}(\theta, \varphi), \quad (7.57)$$

con  $-1 \leq m \leq 1$ . La parte radial es la misma para estos orbitales y el polinomio de la parte radial es una constante,  $L_3^3 = -6$ . La forma explícita de estas funciones es

$$\begin{aligned} |2, 1, 0\rangle &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ |2, 1, 1\rangle &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\ |2, 1, -1\rangle &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \end{aligned} \quad (7.58)$$

Por lo tanto, las combinaciones siguientes son funciones reales,

$$\begin{aligned} |2p_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{|2, 1, 1\rangle + |2, 1, -1\rangle\} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \\ |2p_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \{|2, 1, -1\rangle - |2, 1, 1\rangle\} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \\ |2p_z\rangle &= |2, 1, 0\rangle \end{aligned} \quad (7.59)$$

Es importante comentar que estas combinaciones no necesariamente son funciones propias de los tres operadores que conmutan.

■ **Ejemplo 7.11.** Los orbitales de la ecuación (7.59) se reescriben en la forma siguiente,

$$\begin{aligned} |2p_x\rangle &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \\ |2p_y\rangle &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}, \\ |2p_z\rangle &= R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}. \end{aligned} \quad (7.60)$$

Esta forma justifica el nombre de cada orbital real.

### 7.3.5 La simetría de los orbitales hidrogenoides.

Dado que la función de la energía potencial de los átomos hidrogenoides es simétrica, sus funciones propias tienen paridad. En este sistema tridimensional, la paridad está asociada con el reemplazo del vector  $\vec{r} = (x, y, z)$  por  $-\vec{r} = (-x, -y, -z)$ . Las coordenadas esféricas se transforman de  $(r, \theta, \phi)$  a  $(r, \pi - \theta, \phi + \pi)$ .

Con esta transformación, la parte radial no cambia. Pero, la parte angular sí lo hace. Estos cambios quedan en términos de las transformaciones siguientes,

$$e^{im\phi} \rightarrow (-1)^m e^{im\phi}, \quad \sin \theta \rightarrow \sin \theta, \quad \cos \theta \rightarrow -\cos \theta, \quad (7.61)$$

Por tanto, esta transformación modifica a la parte angular de la función hidrogenoide en la forma  $(-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Es decir, la paridad de la parte angular es igual a la paridad del número cuántico  $l$ .

■ **Ejemplo 7.12.** Los orbitales del tipo  $s, d, \dots$ , son funciones pares. Mientras que, los orbitales del tipo  $p, f, \dots$  son impares.

### 7.4 Problemas.

1. Verifique que la ecuación diferencial de la función radial  $R$ , ecuación (7.9), se transforma en la ecuación (7.10) con el cambio de variable que se indica en el texto.
2. (a) Demuestre que la ecuación diferencial de la parte radial de un átomo hidrogenoide, ecuación (7.17), se convierte en la ecuación (7.20) con el cambio de variable indicado en el texto.  
(b) Obtenga las dimensiones de los parámetros  $\alpha$  y  $\lambda$ , definidos en las ecuaciones (7.19) y (7.20).
3. Demuestre que:
  - (a) La ecuación diferencial (7.20) se transforma en la ecuación (7.23) con el cambio de variable especificado en el texto.
  - (b) La relación de recurrencia de la ecuación (7.25) proviene de la ecuación diferencial (7.23).
4. Verifique que la ecuación (7.32) proviene de la ecuación diferencial (7.23) con el cambio de variable que se indica en el texto.
5. Utilice la función generadora de los polinomios de Laguerre para demostrar:
  - (a)  $\mathbf{L}_{k+1}(\rho) - [\rho - 2k - 1]\mathbf{L}_k(\rho) + k^2\mathbf{L}_{k-1}(\rho) = 0$ . (Derive la función generadora con respecto a  $x$ .)
  - (b)  $\mathbf{L}'_k(\rho) - k\mathbf{L}'_{k-1}(\rho) + k\mathbf{L}_{k-1}(\rho) = 0$ . (Derive la función generadora con respecto a  $\rho$ .)
  - (c)  $\rho\mathbf{L}''_n(\rho) + [1 - \rho]\mathbf{L}'_n(\rho) + n\mathbf{L}_n(\rho) = 0$ . (Utilice (b) con  $k = n + 1$ , derive (a) con  $k = n$ , reste las expresiones resultantes y use (b) para eliminar  $\mathbf{L}'_{k-1}$ , derive nuevamente y elimine  $\mathbf{L}'_{k-1}$ , con la expresión previa.)
6. Para un electrón en el estado  $|321\rangle$ :
  - (a) Obtenga la energía.
  - (b) Encuentre la menor energía que puede absorber y la longitud de onda correspondiente.
  - (c) Calcule la mayor energía que puede emitir y la longitud de onda asociada.
7. Si un átomo conservara el orden hidrogenoide de los orbitales y tiene llenas las capas  $n = 1, 2, \dots, M$ .
  - (a) Calcule el número electrones que tendría.
  - (b) Obtenga su número de atómico.
8. Aplique las transformaciones indicadas en la ecuación (7.61) a las funciones hidrogenoides e identifique la paridad de estas funciones.

## 8. Los sistemas de partículas idénticas.

En una colisión entre dos partículas idénticas, la mecánica clásica siempre permite determinar la identidad de cada partícula. A partir de las condiciones iniciales, la integración de las ecuaciones de movimiento genera las trayectorias individuales. Por el contrario, en la mecánica cuántica, sólo se tienen las probabilidades y éstas no permiten distinguir a una partícula de la otra. Además, el concepto de la trayectoria no está definido en la mecánica cuántica. Por esta razón, cuando hay varias partículas idénticas, es necesario incorporar la indistinguibilidad de las partículas.

mecánica clásica	mecánica cuántica
$\{\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t)\}$	$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t')$
trayectorias	no hay trayectorias

### 8.1 La indistinguibilidad de las partículas.

Considere a un sistema formado por dos partículas idénticas,  $\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . En este caso,  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ . Pues, la energía potencial no depende del orden de la numeración de las partículas.

- **Definición 8.1.** El efecto del operador de la permutación de las partículas sobre una función de dos partículas está dado por la ecuación siguiente,

$$\hat{P}_{12}f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (8.1)$$

- **Teorema 8.1.** Para un sistema formado por dos partículas idénticas, el operador hamiltoniano conmuta con el operador de la permutación de las partículas,  $[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = 0$ .
- **Demostración 8.1.** Al aplicar el operador de la permutación sobre el operador hamiltoniano, se tiene que,

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}\hat{H}f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= [\hat{T}_2 + \hat{T}_1 + \hat{V}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)]f(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \\ &= \hat{H}(\hat{P}_{12}f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)). \end{aligned} \quad (8.2)$$

Así, se obtiene el conmutador entre ambos operadores,  $[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = 0$ .

El teorema 8.1 implica que, los operadores  $\hat{H}$  y  $\hat{P}_{12}$  tienen funciones propias comunes.

#### 8.1.1 Las funciones propias del operador de la permutación de las partículas.

La ecuación de los valores propios del operador de la permutación de las partículas se escribe en la forma

$$\hat{P}_{12}\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pi(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (8.3)$$

Al aplicar una vez más el operador de la permutación sobre la ecuación previa, se obtiene

$$(\hat{P}_{12})^2 \pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda^2 \pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (8.4)$$

Entonces,  $\lambda^2 = 1$ , o bien,  $\lambda = \pm 1$ .

Para el valor propio positivo,  $\hat{P}_{12}\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Por lo tanto, la función propia es una función simétrica. En el otro caso,  $\hat{P}_{12}\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  y se tiene una función antisimétrica. Entonces, las funciones propias del operador de permutación son las funciones simétricas y las antisimétricas.

Experimentalmente, se ha observado que, a las partículas con espín entero les corresponde el valor propio  $\lambda = 1$  y se les denomina los bosones (los fotones, las partículas  $\alpha$ , ...). Las partículas con espín semientero están asociadas con el valor propio  $\lambda = -1$  y se llaman los fermiones (los protones, los neutrones, los electrones, ...).

- **Ejemplo 8.1.** A la función  $F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2) + v(\vec{r}_1)u(\vec{r}_2)$  se le aplica el operador de permutación,

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \hat{P}_{12}[u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2)] + \hat{P}_{12}[v(\vec{r}_1)u(\vec{r}_2)] \\ &= u(\vec{r}_2)v(\vec{r}_1) + v(\vec{r}_2)u(\vec{r}_1) = F(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \end{aligned}$$

Entonces, la función  $F(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  es una función simétrica.

- **Ejemplo 8.2.** La función  $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2) - v(\vec{r}_1)u(\vec{r}_2)$  es una función antisimétrica. Pues,

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \hat{P}_{12}[u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2)] - \hat{P}_{12}[v(\vec{r}_1)u(\vec{r}_2)] \\ &= u(\vec{r}_2)v(\vec{r}_1) - v(\vec{r}_2)u(\vec{r}_1) = -G(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \end{aligned}$$

- **Ejemplo 8.3.** En un sistema formado por dos partículas idénticas sin interacción, el operador hamiltoniano es separable,  $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ . Así,  $\Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) = \psi_a(1)\psi_b(2)$  y  $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b$ , en donde

$$\hat{h}_i \psi_{a/b} = \varepsilon_{a/b} \psi_{a/b}. \quad (8.5)$$

Note que la función  $\Psi_2 = \psi_b(1)\psi_a(2)$  también es una solución del operador hamiltoniano del ejemplo 8.3 y con la misma energía. Ninguna de las soluciones anteriores,  $\{\Psi_1, \Psi_2\}$ , es función propia del operador de permutación. Pero, si lo son las combinaciones siguientes,

$$\begin{aligned} \Psi_S(1, 2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \\ \Psi_A(1, 2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \end{aligned} \quad (8.6)$$

La función de onda  $\Psi_S$  es una función simétrica. Mientras que, la función  $\Psi_A$  es antisimétrica.

Para un sistema con  $N$  fermiones, la forma más sencilla de generar funciones antisimétricas consiste en aprovechar las propiedades de los determinantes. A la función

$$\Psi_A(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (8.7)$$

se le denomina el determinante de Slater. Las funciones  $\psi_i$  que forman el determinante deben ser ortonormales. Además, un determinante de Slater cumple con las propiedades siguientes,

$$\begin{aligned} (1) \quad \hat{P}_{ij}\Psi_A &= -\Psi_A, \\ (2) \quad \text{si } \psi_i &= \psi_j, \text{ entonces, } \Psi_A = 0. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Observe que este comportamiento está en concordancia con el principio de exclusión.

- **Ejemplo 8.4.** La energía del estado basal de un sistema formado por  $N$  bosones sin interacción resulta ser  $E_{\text{BOSE}} = N\varepsilon_1$ . Mientras que, para un sistema con  $N$  fermiones que no interactúan, la energía del estado basal es  $E_{\text{FERMI}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$ . En este caso, se asume que los estados energéticos están en orden creciente, con respecto a su índice,  $\varepsilon_i \leq \varepsilon_{i+1}$ .

## 8.2 El átomo de helio.

Para un átomo formado por un núcleo que tiene  $Z$  protones y dos electrones, el operador hamiltoniano no es separable,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Zq^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{q^2}{|\bar{r}_2 - \bar{r}_1|}. \quad (8.9)$$

Por lo que, es necesario resolver directamente la ecuación en derivadas parciales. O bien, buscar sus soluciones aproximadas.

La aproximación inicial consiste en suponer que la repulsión entre los electrones es pequeña. Por lo que, no está incluida en el operador hamiltoniano aproximado. En este caso, el operador hamiltoniano aproximado es separable,

$$\hat{H} \approx \hat{H}^{(0)} = \hat{h}_1^{(\text{hidro})} + \hat{h}_2^{(\text{hidro})}, \quad (8.10)$$

y la solución toma la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \\ E^{(0)} &= \varepsilon_a^{(\text{hidro})} + \varepsilon_b^{(\text{hidro})} \end{aligned} \quad (8.11)$$

Las funciones monoeléctricas,  $\psi_i$ , y sus energías,  $\varepsilon_i^{(\text{hidro})}$ , son las soluciones del operador hamiltoniano de una partícula,

$$\hat{h}^{(\text{hidro})} \psi_i = \varepsilon_i^{(\text{hidro})} \psi_i, \quad \varepsilon_i^{(\text{hidro})} = \varepsilon_{n_i}, \quad \psi_i = |n_i l_i m_i\rangle \left| \frac{1}{2}, m_{s_i} \right\rangle. \quad (8.12)$$

Observe que las funciones monoeléctricas son un producto de una función espacial hidrogenoide y una función del espín.

El espín es un tipo de momento angular. Las funciones propias de los operadores del espín cumplen con las propiedades descritas en la ecuación (6.29).

Cuando el número cuántico del espín es  $s = \frac{1}{2}$ , los valores del número cuántico de la componente  $z$  son  $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Las funciones propias del espín electrónico se denotan en la forma siguiente,

$$|\alpha\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \quad |\beta\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (8.13)$$

Además, estas funciones son ortogonales,

$$\left\langle \frac{1}{2}, m'_s \left| \frac{1}{2}, m_s \right\rangle = \delta_{m_s, m'_s}. \quad (8.14)$$

### 8.2.1 El estado basal.

Al tomar en cuenta la antisimetría de la función de onda, para el estado basal de este tipo de átomos ( $1s^2$ ) se tiene la aproximación siguiente,

$$\begin{aligned} \Psi_0^{(0)}(1, 2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\psi_{1s\alpha}(1)\psi_{1s\beta}(2) - \psi_{1s\beta}(1)\psi_{1s\alpha}(2)] \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}} u_{1s}(1)u_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \\ E_0^{(0)} &= 2\varepsilon_{1s} = -\frac{q^2}{a_0} Z^2. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Para estimar la contribución de la repulsión electrónica, se calcula el valor esperado de este operador, usando la función de onda aproximada. Esta contribución se puede considerar como una corrección a la energía de la ecuación (8.15),

$$E_0^{(1)} = \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle. \quad (8.16)$$

Observe que la suma de ambos términos coincide con el valor esperado de la energía calculado con la función aproximada,

$$\left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \hat{H} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}. \quad (8.17)$$

Dado que  $u_{1s}(\vec{r}) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} Y_{00}$ , en donde  $Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ . Entonces

$$E_0^{(1)} = \frac{1}{2} \left\langle u_{1s} u_{1s} \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| u_{1s} u_{1s} \right\rangle \langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle. \quad (8.18)$$

en donde se asume explícitamente la notación siguiente

$$\langle fg | hi \rangle = \langle f(1)g(2) | h(1)i(2) \rangle. \quad (8.19)$$

Es decir, el primer factor del producto es una función de la coordenada de la partícula 1; el segundo factor es una función de la coordenada de la partícula 2; y, así, sucesivamente.

La integral de las funciones del espín se evalúa directamente,

$$\begin{aligned} \langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle &= \langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle - \langle \alpha\beta | \beta\alpha \rangle \\ &\quad - \langle \beta\alpha | \alpha\beta \rangle + \langle \beta\alpha | \beta\alpha \rangle \\ &= \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle - \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \\ &\quad - \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \\ &= 2 \end{aligned} \quad (8.20)$$

Así,

$$E_0^{(1)} = \left\langle u_{1s} u_{1s} \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| u_{1s} u_{1s} \right\rangle. \quad (8.21)$$

- **Ejemplo 8.5.** Para calcular el valor de la integral de la ecuación (8.21), se usa el desarrollo del inverso de la separación entre las partículas,  $r_{12}^{-1}$ , en armónicos esféricos (esta expresión es muy utilizada en la electrostática),

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_l(r_1, r_2) Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2), \quad (8.22)$$

en donde

$$f_l(r_1, r_2) = \frac{1}{2l+1} \begin{cases} \frac{1}{r_1} \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^l, & r_2 < r_1 \\ \frac{1}{r_2} \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^l, & r_2 \geq r_1 \end{cases}. \quad (8.23)$$

Así, cuando sólo hay funciones hidrogenoides del tipo  $s$ , se tiene que,

$$\begin{aligned} &\left\langle u_{as} u_{bs} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_{cs} u_{ds} \right\rangle \\ &= \int R_{a0}(r_1) R_{b0}(r_2) R_{c0}(r_1) R_{d0}(r_2) \frac{1}{r_{12}} \\ &\quad Y_{00}^*(\Omega_1) Y_{00}^*(\Omega_2) Y_{00}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Y, al sustituir la ecuación (8.23), se obtiene

$$\begin{aligned}
& \left\langle u_{as}u_{bs} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_{cs}u_{ds} \right\rangle \\
&= 4\pi Y_{00}^* Y_{00} \sum_{lm} \\
& \quad \int R_{a0}(r_1) R_{b0}(r_2) R_{c0}(r_1) R_{d0}(r_2) f_l(r_1, r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\
& \quad \int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{00}^*(\Omega_2) Y_{00}(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \\
&= \sum_{lm} \langle lm|00\rangle \langle 00|lm\rangle \\
& \quad \int R_{a0}(r_1) R_{b0}(r_2) R_{c0}(r_1) R_{d0}(r_2) f_l(r_1, r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\
&= \sum_{lm} \delta_{l0} \delta_{m0} \delta_{0l} \delta_{0m} \int_0^\infty R_{a0}(r_1) R_{c0}(r_1) r_1^2 \\
& \quad \left[ \int_0^\infty R_{b0}(r_2) R_{d0}(r_2) f_l(r_1, r_2) r_2^2 dr_2 \right] dr_1 \quad (8.24) \\
&= \int_0^\infty R_{a0}(r_1) R_{c0}(r_1) r_1^2 \\
& \quad \left[ \int_0^\infty R_{b0}(r_2) R_{d0}(r_2) f_0(r_1, r_2) r_2^2 dr_2 \right] dr_1 \\
&= \int_0^\infty R_{a0}(r_1) R_{c0}(r_1) r_1^2 \\
& \quad \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} R_{b0}(r_2) R_{d0}(r_2) r_2^2 dr_2 \right. \\
& \quad \left. + \int_{r_1}^\infty R_{b0}(r_2) R_{d0}(r_2) r_2 dr_2 \right] dr_1
\end{aligned}$$

Una vez definida la forma de las funciones radiales, cada una de las integrales se evalúa con las técnicas tradicionales.

Entonces, para el átomo con dos electrones, se tiene que,

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \left( \frac{2Z}{a'_0} \right)^6 \frac{q^2}{4} \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a'_0} r_1^2 \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2/a'_0} r_2^2 dr_2 \right. \\
& \quad \left. + \int_{r_1}^\infty e^{-2Zr_2/a'_0} r_2 dr_2 \right] dr_1 \quad (8.25) \\
&= \left( \frac{2Z}{a'_0} \right)^{6-5} \frac{q^2}{4} \int_0^\infty e^{-x} x^2 \left[ \frac{1}{x} \int_0^x e^{-y} y^2 dy + \int_x^\infty e^{-y} y dy \right] dx
\end{aligned}$$

en donde  $x \equiv 2Zr_1/a'_0$  y  $y \equiv 2Zr_2/a'_0$ . Al aplicar la integración por partes, se obtiene

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{4} \frac{Zq^2}{2a'_0} \quad (8.26)$$

Por tanto,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -\frac{q^2}{a'_0} \left( Z^2 - \frac{5}{8}Z \right) = \frac{q^2 Z^2}{a'_0} \left( 1 - \frac{5}{8Z} \right) \quad (8.27)$$

Es importante comentar que la corrección toma su valor relativo máximo cuando  $Z = 1$  (el ion hidruro), en donde representa  $\frac{5}{8} = 0.375 = 37.5\%$ , con respecto a la aproximación inicial. Además, la contribución relativa de la repulsión disminuye cuando  $Z$  crece. Sin embargo, se puede concluir que la repulsión electrónica no representa un efecto pequeño.

La energía de ionización, en este modelo, es igual a

$$I \equiv E^+ - E = -\frac{Z^2 q^2}{2a'_0} + \frac{Z^2 q^2}{a'_0} \left(1 - \frac{5}{8Z}\right) = \frac{Z^2 q^2}{2a'_0} \left(1 - \frac{5}{4Z}\right). \quad (8.28)$$

Esta expresión permite definir una carga nuclear efectiva. Suponga que sobre el último electrón del átomo se describe con un orbital hidrogenoide, en la presencia de una carga nuclear efectiva,  $Z_{\text{eff}}$ . En este caso,

$$I \equiv \frac{Z_{\text{eff}}^2 q^2}{2a'_0}, \quad (8.29)$$

en donde  $Z_{\text{eff}} = Z\sqrt{1 - 5/(4Z)} < Z$ . Para el helio ( $Z = 2$ ), en esta aproximación, la carga nuclear efectiva es igual a 1.22. Por lo que, un orbital hidrogenoide  $1s$  del helio apantalla al núcleo en 0.78 unidades de carga. Al aumentar la carga del núcleo  $Z$ , este modelo predice que el apantallamiento del electrón en el orbital  $1s$  tiende a uno.

### 8.2.2 El primer estado excitado.

Para el primer estado excitado del átomo con dos electrones, con la configuración electrónica  $1s^1 2s^1$ , se construyen cuatro funciones antisimétricas,

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{2}} [u_{1s}(1)u_{2s}(2) - u_{2s}(1)u_{1s}(2)] \alpha(1)\alpha(2) \\ \Psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{2}} [u_{1s}(1)u_{2s}(2) - u_{2s}(1)u_{1s}(2)] \beta(1)\beta(2) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2} [u_{1s}(1)u_{2s}(2) - u_{2s}(1)u_{1s}(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2} [u_{1s}(1)u_{2s}(2) + u_{2s}(1)u_{1s}(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned} \quad (8.30)$$

Las integrales del espín son fáciles de evaluar. Para las dos primeras funciones, la integral del espín es igual a uno. En los dos últimos casos, es necesario simplificar previamente,

$$\begin{aligned} &\langle \alpha\beta \pm \beta\alpha | \alpha\beta \pm \beta\alpha \rangle \\ &= \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \pm \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \pm \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle, \\ &= 2 \end{aligned} \quad (8.31)$$

Para la parte espacial,

$$\begin{aligned} &\left\langle u_{1s}u_{2s} \pm u_{2s}u_{1s} \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| u_{1s}u_{2s} \pm u_{2s}u_{1s} \right\rangle \\ &= \left\langle 1s2s \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| 1s2s \right\rangle + \left\langle 2s1s \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| 2s1s \right\rangle, \\ &\quad \pm \left\langle 1s2s \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| 2s1s \right\rangle \pm \left\langle 2s1s \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| 1s2s \right\rangle \\ &= 2[J \pm K] \end{aligned} \quad (8.32)$$

en donde

$$J \equiv \left\langle 1s2s \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| 1s2s \right\rangle, \quad K \equiv \left\langle 2s1s \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| 1s2s \right\rangle. \quad (8.33)$$

A la integral  $J$  se le denomina la integral coulombica. Mientras que, a  $K$  se le llama la integral de intercambio. Así,

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \epsilon_{1s}^{(\text{hidro})} + \epsilon_{2s}^{(\text{hidro})} + J \pm K. \quad (8.34)$$

Al evaluar las integrales, siguiendo la ecuación (8.24), se obtiene que ambas integrales son positivas,

$$J = \frac{17}{81} \frac{Zq^2}{a'_0}, \quad K = \frac{16}{729} \frac{Zq^2}{a'_0}. \quad (8.35)$$

Sin embargo,  $J > K$ . Por lo tanto, las tres primeras funciones de la ecuación (8.30) son degeneradas y tienen menor energía que la cuarta función. La separación entre estos niveles de energía es igual al doble de la integral de intercambio.

### 8.3 El espín total.

En un sistema de  $N$  electrones, el momento angular del espín total es la suma de los espines individuales. Es importante recordar que todo tipo de momento angular es un vector. Para el caso de dos partículas,

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2, \quad (8.36)$$

en donde los operadores de partículas diferentes conmutan,  $[\hat{S}_{1,j}, \hat{S}_{2,k}] = 0$ , ( $j \neq k$ ). Así,

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \quad (8.37)$$

De acuerdo con la ecuación (6.15), las componentes  $x$  y  $y$  del operador de espín de la partícula  $k$  cumplen con las ecuaciones siguientes,

$$\hat{S}_{k,1} = \frac{1}{2} (\hat{S}_{k,+} + \hat{S}_{k,-}), \quad \hat{S}_{k,2} = \frac{i}{2} (\hat{S}_{k,-} - \hat{S}_{k,+}). \quad (8.38)$$

Entonces,

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1,3}\hat{S}_{2,3} + \hat{S}_{1,-}\hat{S}_{2,+} + \hat{S}_{1,+}\hat{S}_{2,-}. \quad (8.39)$$

Además, de la ecuación (8.36), la componente  $z$  del espín total es

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1,3} + \hat{S}_{2,3}. \quad (8.40)$$

- **Ejemplo 8.6.** Al utilizar las propiedades de los operadores del momento angular (Capítulo 6), se obtienen las expresiones siguientes para las funciones propias del operador del espín de una partícula.

	$ \alpha\rangle$	$ \beta\rangle$
$\hat{S}^2$	$\frac{3}{4}\hbar^2 \alpha\rangle$	$\frac{3}{4}\hbar^2 \beta\rangle$
$\hat{S}_3$	$\frac{1}{2}\hbar \alpha\rangle$	$-\frac{1}{2}\hbar \beta\rangle$
$\hat{S}_+$	0	$\hbar \alpha\rangle$
$\hat{S}_-$	$\hbar \beta\rangle$	0

- **Ejemplo 8.7.** Al aplicar los operadores del espín total a las funciones de la ecuación (8.30), se tiene que,

$$\hat{S}^2\Psi_1 = 2\hbar^2\Psi_1 \quad S = 1, \quad \hat{S}_z\Psi_1 = \hbar\Psi_1, \quad M_S = 1,$$

$$\hat{S}^2\Psi_2 = 2\hbar^2\Psi_2, \quad S = 1, \quad \hat{S}_z\Psi_2 = -\hbar\Psi_2, \quad M_S = -1,$$

$$\hat{S}^2\Psi_3 = 2\hbar^2\Psi_3, \quad S = 1, \quad \hat{S}_z\Psi_3 = 0\hbar\Psi_3, \quad M_S = 0,$$

$$\hat{S}^2\Psi_4 = 0\hbar^2\Psi_4, \quad S = 0, \quad \hat{S}_z\Psi_4 = 0\hbar\Psi_4, \quad M_S = 0.$$

Por tanto, estas funciones son funciones propias de los operadores del espín total,  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ . La degeneración de estas cuatro funciones, ecuación (8.34), está asociada con las propiedades de las funciones propias del espín total. Las tres primeras funciones de onda corresponden a un estado del espín de tipo triplete, ( $S = 1, M_S = -1, 0, 1$ ). Mientras que, la cuarta función de onda es un estado del espín de tipo singulete, ( $S = 0, M_S = 0$ ).

Los resultados anteriores muestran que la configuración electrónica no es suficiente para definir al estado cuántico. Pues, la configuración electrónica del primer estado excitado del helio, en realidad, incluye a dos estados con espín total diferente y con energía distinta.

## 8.4 Problemas.

1. Considere a un sistema tridimensional formado por tres partículas que no interactúan entre sí. Estas partículas están en presencia de la energía potencial  $V(\vec{r}) = \frac{1}{2}kr^2$ . Obtenga la función de onda y la energía del estado basal, cuando:
  - (a) Las partículas son fermiones.
  - (b) Las partículas son bosones.
2. Veinte fermiones sin interacción mutua se encuentran encerrados en una caja cúbica de volumen  $8L^3$ . Calcule la energía del estado basal del sistema.
3. Muestre que el operador del cuadrado del momento angular de dos partículas,  $\hat{L}^2 = (\hat{L}_1 + \hat{L}_2)^2$ , se escribe en la forma siguiente,

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + 2\hat{L}_{1,3}\hat{L}_{2,3} + \hat{L}_{1,+}\hat{L}_{2,-} + \hat{L}_{1,-}\hat{L}_{2,+} .$$

4. Si los kets  $|\alpha\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$  y  $|\beta\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  son los kets propios de los operadores del momento angular de espín,  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_3$ , demuestre que se cumplen las siguientes igualdades,

$$\hat{S}^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\alpha\rangle, \quad \hat{S}^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\beta\rangle,$$

$$\hat{S}_3|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle, \quad \hat{S}_3|\beta\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle,$$

$$\hat{S}_+|\alpha\rangle = 0, \quad \hat{S}_+|\beta\rangle = \hbar|\alpha\rangle,$$

$$\hat{S}_-|\alpha\rangle = \hbar|\beta\rangle, \quad \hat{S}_-|\beta\rangle = 0.$$

## 9. El método variacional.

Existen pocos sistemas cuánticos que se pueden resolver de forma exacta. Para aquellos casos en que no es posible obtener la solución exacta, se requiere de una solución aproximada. La mecánica cuántica cuenta con algunas técnicas de aproximación que permiten acercarse a la solución. En este curso, se abordan dos de estas metodologías. El método variacional se describe en este capítulo. Mientras que, la teoría de perturbaciones se presenta en el Capítulo 10. Cada metodología tiene ventajas y limitaciones que se discuten en esta obra. Más adelante, ambos métodos se aplican en contextos distintos de la química cuántica.

### 9.1 La minimización de la energía.

Considere los kets propios del operador hamiltoniano,

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad \langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}. \quad (9.1)$$

Estos kets forman una base ortonormal del espacio vectorial de funciones. Por lo que, cualquier otro ket del espacio vectorial es una combinación lineal de los kets propios,

$$|\Psi\rangle = \sum_k C_k|k\rangle, \quad C_k = \langle k|\Psi\rangle, \quad (9.2)$$

en donde los coeficientes de la combinación son las proyecciones sobre los kets de la base. El ket  $|\Psi\rangle$  está normalizado. Entonces,

$$\sum_k |C_k|^2 = 1, \quad (9.3)$$

y la energía asociada con el ket  $|\Psi\rangle$  toma la forma siguiente,

$$\langle \Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_j |C_j|^2 E_j. \quad (9.4)$$

Para un operador hamiltoniano con el espectro acotado, los estados se ordenan en forma creciente,

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots, \quad E_j \geq E_1. \quad (9.5)$$

Así,

$$\begin{aligned} |C_j|^2 E_j &\geq |C_j|^2 E_1 \\ \sum_j |C_j|^2 E_j &\geq E_1 \sum_j |C_j|^2 \\ \langle \Psi|\hat{H}|\Psi\rangle &\geq E_1 \end{aligned} \quad (9.6)$$

La igualdad sólo ocurre cuando se usa el ket del estado basal. Es decir,  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  toma su valor mínimo con la función propia del estado basal. Esta propiedad se utiliza para acercarse a la función del estado basal y constituye la base del método variacional.

Tradicionalmente, el método variacional se aplica siguiendo dos esquemas, la familia paramétrica de funciones y la combinación lineal. Ambas variaciones se presentan en este capítulo, junto con algunos ejemplos.

## 9.2 El método de la familia de funciones.

En esta variante, se toma una familia de funciones con uno o más parámetros,  $f(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ . Entonces, se busca aquella combinación de los parámetros que minimiza a la energía,

$$E^{\text{aprox}} \equiv \min_{\{\alpha_1, \alpha_2, \dots\}} \langle f(\alpha_1, \alpha_2, \dots) | \hat{H} | f(\alpha_1, \alpha_2, \dots) \rangle \geq E_1. \quad (9.7)$$

En la ecuación anterior, la función  $f$  está normalizada.

### 9.2.1 Ejemplo. La partícula encerrada entre $[-a, a]$ , con paredes de altura infinita.

Dado que el potencial es simétrico, las soluciones se separan por su paridad. En este ejemplo, se usan polinomios que satisfacen las condiciones de frontera del problema,  $\Psi(-a) = 0 = \Psi(a)$ .

Para las soluciones pares, el polinomio más sencillo, que cumple con las condiciones de frontera, es de segundo grado, y

$$\begin{aligned} \Psi_2(x) &= A_2(x^2 - a^2) \\ A_2 &= \sqrt{\frac{15}{16a^5}} \\ \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle &= 10 \frac{\hbar^2}{8\mu a^2} = \frac{10}{\pi^2} E_1 \approx 1.013 E_1 > E_1 \end{aligned} \quad (9.8)$$

El único parámetro en la función aproximada,  $A$ , queda definido por la condición de normalización. Por lo que, en realidad, no hay una familia de funciones, es solamente una función. La energía asociada con esta función cuadrática es mayor que la energía del estado basal, ecuación (4.16), y difiere en 1.3%. La comparación entre la función aproximada y la función propia está en la Figura 9.1.

El siguiente caso corresponde a la familia de los polinomios pares de orden cuatro,  $\Psi_4(x) = A_4(x^4 + b_4x^2 + c_4)$ . La función minimal de este conjunto se acerca aún más a la energía del estado basal,

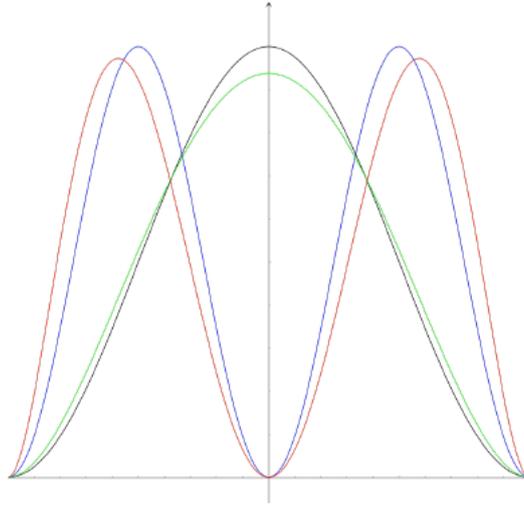
$$\langle \Psi_4 | \hat{H} | \Psi_4 \rangle \approx 1.000015 \cdot E_1. \quad (9.9)$$

Cabe mencionar que, en una gráfica, este polinomio es prácticamente indistinguible de la función propia.

El polinomio impar más sencillo es un polinomio cúbico. Para el polinomio de orden tres, se tiene que

$$\begin{aligned} \Psi_3(x) &= A_3x(x^2 - a^2) \\ A_3 &= \sqrt{\frac{105}{16a^7}} \\ \langle \Psi_3 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle &= 42 \frac{\hbar^2}{8\mu a^2} = \frac{42}{\pi^2} E_1. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Observe que, en este caso, la función  $\Psi_3$  es una aproximación al estado impar de menor energía,  $n = 2$ . La comparación entre  $\Psi_3$  y la función propia del primer estado excitado también está en la Figura 9.1.



**Figura 9.1:** La comparación entre las densidades de probabilidad de las funciones propias de la partícula encerrada,  $n = 1$  (línea negra),  $n = 2$  (línea azul), y las funciones aproximadas, ecuación (9.8) (línea verde) y ecuación (9.10) (línea roja).

### 9.2.2 Ejemplo. El oscilador armónico en una dimensión.

La solución exacta del oscilador armónico se obtiene en el Capítulo 5. Sin embargo, su hamiltoniano,  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2$ , se utiliza en esta sección como un ejemplo para el uso del método variacional.

Si sólo se tiene información sobre el comportamiento asintótico de la solución de la ecuación diferencial, se propone una aproximación del tipo gaussiano,

$$\begin{aligned}\Psi_1(x) &= Ae^{-b\xi^2} \\ A &= \sqrt[4]{\frac{2b\alpha^2}{\pi}} \\ \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle &= \frac{1}{2}\hbar\omega \left( b + \frac{1}{4b} \right)\end{aligned}\quad (9.11)$$

En este caso, se usa la variable  $\xi = \alpha x$ , con  $\alpha^2 = \mu\omega/\hbar$ . La energía toma su valor mínimo en  $b = \frac{1}{2}$ . Así,

$$A = \sqrt[4]{\frac{\alpha^2}{\pi}}, \quad \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega = E_0. \quad (9.12)$$

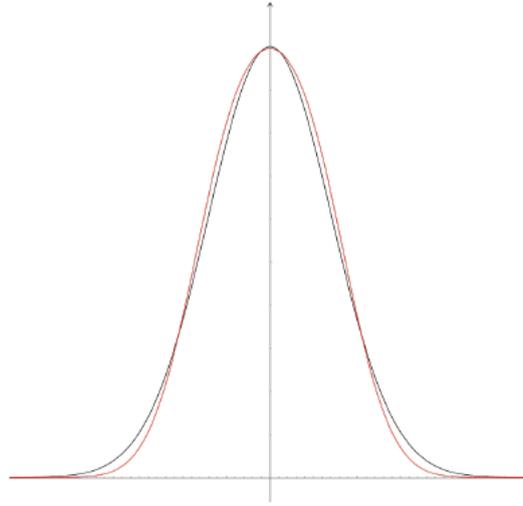
La función  $\Psi_1$ , con  $b = \frac{1}{2}$ , es la función propia del estado basal. Por esta razón, se obtiene la energía exacta.

Por otro lado, se construye una función que es el producto de una función gaussiana por un polinomio par. El exponente de la función gaussiana se fija con valor distinto al exacto. En este caso, se usa el valor unitario. Para esta función, se elige un polinomio cuadrático,

$$\begin{aligned}\Psi_2(x) &= A(1 + c\xi^2)e^{-\xi^2} \\ A &= \sqrt[4]{\frac{2\alpha^2}{\pi}} \frac{16}{3c^2 + 8c + 16} \\ \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle &= \frac{\hbar\omega}{2} \frac{43c^2 - 8c + 80}{4(3c^2 + 8c + 16)}\end{aligned}\quad (9.13)$$

El mínimo del valor esperado de la energía se encuentra en  $c \approx 0.6718$ , con

$$\langle \hat{H} \rangle \approx 1.034 \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (9.14)$$



**Figura 9.2:** La comparación entre la densidad de probabilidad de las función propia del estado basal del oscilador armónico,  $n = 0$  (línea negra), y la función aproximada de la ecuación (9.13) (línea roja).

Observe que esta aproximación a la energía del estado basal presenta un error pequeño, 3.4%. La comparación entre la función aproximada  $\Psi_2$  y la función propia del estado basal está en la Figura 9.2.

### 9.2.3 Ejemplo. El átomo de helio.

No se conoce la solución exacta del operador hamiltoniano de un átomo con dos electrones. En el Capítulo 8, se comentan algunos detalles de este problema.

Para el átomo de helio, considere una función hidrogenoide con un exponente variable,  $Z'$ ,

$$\Psi(1,2) = \frac{Z'^3}{a_0^3 \pi} \exp\left(-\frac{Z' r_1}{a_0'} - \frac{Z' r_2}{a_0'}\right). \quad (9.15)$$

En este caso, el valor esperado de la energía toma la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= 2 \langle \hat{h}^{(\text{hidro})} \rangle + \left\langle \frac{q^2}{r_{12}} \right\rangle = \frac{q^2}{a_0'} (Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z') \\ &= q^2 \frac{Z'}{a_0'} (Z' - 2Z + \frac{5}{8}) \end{aligned} \quad (9.16)$$

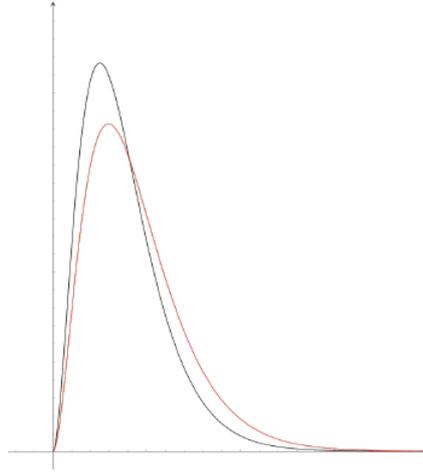
El mínimo de la ecuación (9.16) se localiza en

$$Z' = Z - \frac{5}{16}. \quad (9.17)$$

Este parámetro se interpreta como una carga nuclear efectiva. La energía en el mínimo es

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{q^2}{a_0'} (Z - \frac{5}{16}) (-Z + \frac{5}{16}) = -\frac{q^2}{a_0'} \left( Z^2 - \frac{5}{8}Z + (\frac{5}{16})^2 \right) \\ &= -\frac{q^2 Z^2}{a_0'} \left[ 1 - \frac{5}{8}Z^{-1} + \frac{25}{256}Z^{-2} \right]. \end{aligned} \quad (9.18)$$

Note que, el primer término corresponde a la aproximación de las partículas sin interacción. El segundo representa a la repulsión, calculada con la ecuación (8.25). Mientras que, el tercero se asocia con la variación del exponente del orbital. Las funciones de onda de este ejemplo aparecen en la Figura 9.3.



**Figura 9.3:** La comparación entre la distribución radial del átomo de helio,  $4\pi r^2 f(r)$ , con  $f(r) \equiv \int \Psi(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}'$ , calculada con la función de onda de la ecuación (9.15). La línea roja corresponde a la función variacional,  $Z' = 2 - \frac{5}{16}$ . Mientras que, la línea negra representa a la función de onda con el exponente igual a la carga nuclear del átomo,  $Z' = 2$ .

### 9.3 El método de la combinación lineal de funciones.

Al combinar linealmente un conjunto de funciones auxiliares, también se obtiene una familia paramétrica. Sin embargo, el hecho de que los coeficientes aparezcan en forma lineal reduce las expresiones a un problema matricial.

La función  $\Psi$  se representa por una combinación lineal de un conjunto de funciones ortonormales,  $\{f_n\}$ ,

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^N C_n |f_n\rangle, \quad \langle f_n | f_m \rangle = \delta_{nm}. \quad (9.19)$$

De acuerdo con el método variacional, se buscan los coeficientes que minimizan al valor esperado de la energía,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{jk} C_j^* C_k \langle f_j | \hat{H} | f_k \rangle, \quad (9.20)$$

sujetos por la condición de normalización,

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_n |C_n|^2. \quad (9.21)$$

Esto es, se realiza una minimización condicionada.

Al aplicar el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, se minimiza libremente una función auxiliar que incluye a la restricción,

$$\frac{\partial}{\partial C_l^*} \left\{ \sum_{jk} C_j^* C_k \langle f_j | \hat{H} | f_k \rangle - \beta \left( \sum_j |C_j|^2 - 1 \right) \right\} = 0. \quad (9.22)$$

En el mínimo, se satisface la ecuación

$$\sum_k C_k \langle f_l | \hat{H} | f_k \rangle = \beta C_l. \quad (9.23)$$

O, en la notación matricial,

$$\tilde{\mathbf{H}} \vec{C} = \beta \vec{C}, \quad (9.24)$$

en donde los elementos de la matriz  $\tilde{\mathbf{H}}$  están dados por  $H_{jk} \equiv \langle f_j | \hat{H} | f_k \rangle$ . La ecuación (9.24) es la ecuación de los valores propios de la matriz  $\tilde{\mathbf{H}}$  y se resuelve como un sistema de ecuaciones lineales homogéneo,

$$(\tilde{\mathbf{H}} - \beta \tilde{\mathbf{I}}) \vec{C} = 0. \quad (9.25)$$

Para que exista una solución no trivial, el determinante del sistema debe ser igual a cero,

$$\det(\tilde{\mathbf{H}} - \beta\tilde{\mathbf{I}}) = 0. \quad (9.26)$$

Esta ecuación produce el polinomio característico de la matriz  $\tilde{\mathbf{H}}$ , que tiene  $N$  raíces (los valores propios). Para cada valor propio,  $\beta_i$ , se tiene un vector propio  $\vec{C}_i$ . Adicionalmente, la energía aproximada coincide con el valor propio,  $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \vec{C} \cdot \tilde{\mathbf{H}} \vec{C} = \beta$ .

Cuando las funciones auxiliares,  $f_k$ , no son ortogonales, se debe resolver el sistema de ecuaciones siguiente,

$$\tilde{\mathbf{H}} \vec{C} = \beta \tilde{\mathbf{S}} \vec{C}, \quad (9.27)$$

en donde la matriz de traslape,  $\tilde{\mathbf{S}}$ , tiene los elementos  $S_{nm} \equiv \langle f_n | f_m \rangle$ .

### 9.3.1 Ejemplo. La partícula encerrada en una dimensión con una base no ortogonal.

Para aproximar la solución de la partícula encerrada, se usa un conjunto de polinomios que satisfacen las condiciones de frontera del problema,

$$f_n = A_n x^n (x^2 - a^2) = A_n (x^{n+2} - a^2 x^n). \quad (9.28)$$

Los elementos de la matriz de traslape tienen la forma siguiente,

$$S_{nm} = 16 \frac{A_n A_m a^{n+m+5}}{(n+m+5)(n+m+3)(n+m+1)}, \quad (9.29)$$

y son distintos de cero sólo si  $n+m$  es par. Esto es, la integral es diferente de cero si los índices son de la misma paridad. A partir de la condición de normalización de la función  $f_n$ ,

$$1 = S_{nn} = A_n^2 a^{2n+5} \frac{16}{(2n+5)(2n+3)(2n+1)}, \quad (9.30)$$

se tiene que,

$$A_n^2 = \frac{(2n+5)(2n+3)(2n+1)}{16a^{2n+5}} \quad (9.31)$$

$$S_{nm} = \frac{\sqrt{(2n+5)(2n+3)(2n+1)(2m+1)(2m+3)(2m+5)}}{(n+m+5)(n+m+3)(n+m+1)}.$$

Los elementos de la matriz del operador hamiltoniano son

$$H_{nm} = \frac{2E_1}{\pi^2} [2nm + m + n - 1] \frac{\sqrt{(2n+5)(2n+3)(2n+1)(2m+1)(2m+3)(2m+5)}}{(n+m+3)(n+m+1)(n+m-1)} \quad (9.32)$$

$$= E_1 h_{nm}$$

Así,

$$0 = \det(\tilde{\mathbf{H}} - \beta\tilde{\mathbf{S}}) = E_1 \det(\tilde{\mathbf{h}} - \gamma\tilde{\mathbf{S}}), \quad (9.33)$$

en donde  $\gamma E_1 \equiv \beta$ .

Dado que las funciones propias tienen paridad, el problema se separa en espacios de paridad fija. Para las funciones propias pares, se usan  $N$  polinomios de esa paridad. Entonces, se tiene que,

$$N = 1: \quad f_0 = A_0(x^2 - a^2)$$

$$\tilde{\mathbf{h}} = (h_{00}) = \left( \frac{10}{\pi^2} \right) \quad \tilde{\mathbf{S}} = (1)$$

$$\gamma \approx 1.01$$

$$N = 2: \quad f_0, f_2 = A_2(x^2 - a^2)x^2$$

$$\tilde{\mathbf{h}} = \frac{2}{\pi^2} \begin{pmatrix} 5 & \sqrt{21} \\ \sqrt{21} & 33 \end{pmatrix} \quad \tilde{\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{\frac{3}{7}} \\ \sqrt{\frac{3}{7}} & 1 \end{pmatrix}$$

$$\gamma = 4 \frac{14 \pm \sqrt{133}}{\pi^2} \quad \gamma \approx 1.000015, 10.3$$

$$N = 3 : f_0, f_2, f_4 \quad \gamma \approx 1.000000003, 9.03, 35$$

$$N = 4 : f_0, f_2, f_4, f_6 \quad \gamma \approx 1.0000000000003, 9.0003, 26, 89$$

Los casos con uno y dos polinomios son equivalente a los resultados de la Sección 9.2.1.

Considere ahora a las funciones impares.

$$N = 1 : f_1 = A_1 x(x^2 - a^2) \quad \gamma = 4.3$$

$$N = 2 : f_1, f_3 = A_3 x^3(x^2 - a^2) \quad \gamma = 4.002, 20$$

$$N = 3 : f_1, f_3, f_5 = A_5 x^5(x^2 - a^2) \quad \gamma = 4.000005, 16, 58$$

La solución par aproximada por dos polinomios pares tiene la forma

$$|\Psi\rangle \approx C_0|f_0\rangle + C_2|f_2\rangle, \quad (9.34)$$

en donde los coeficientes son solución del sistema de ecuaciones lineales homogéneo descrito previamente,

$$(\tilde{\mathbf{h}} - \gamma\tilde{\mathbf{S}})\vec{C} = \begin{bmatrix} \frac{10}{\pi^2} - \gamma & 2\frac{\sqrt{21}}{\pi^2} - \gamma\sqrt{\frac{3}{7}} \\ \frac{2\sqrt{21}}{\pi^2} - \gamma\sqrt{\frac{3}{7}} & \frac{66}{\pi^2} - \gamma \end{bmatrix} \vec{C} = 0, \quad (9.35)$$

con  $\gamma = 4(14 \pm \sqrt{133})/\pi^2$ . Dado que, el determinante del sistema es igual a cero y los valores propios no son degenerados, sólo una ecuación es independiente. Al usar a la primera ecuación del sistema, se obtiene que,

$$(10 - \gamma\pi^2)C_0 + \left(2\sqrt{21} - \gamma\sqrt{\frac{3}{7}}\pi^2\right)C_2 = 0. \quad (9.36)$$

Así,

$$C_2 = -C_0 \frac{10 - \pi^2\gamma}{2\sqrt{3}\cdot 7 - \pi^2\gamma\sqrt{\frac{3}{7}}} = -C_0 \sqrt{\frac{7}{3}} \frac{\pi^2\gamma - 10}{\pi^2\gamma - 14} \approx -C_0 \begin{Bmatrix} 0.0004817 \\ 1.5969 \end{Bmatrix}. \quad (9.37)$$

Como  $A_0 = \frac{1}{4}\sqrt{15}a^{-5/2}$  y  $A_2 = \frac{3}{4}\sqrt{35}a^{-9/2}$ , entonces,

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= C_0[|f_0\rangle + \alpha|f_2\rangle] = C_0[A_0 + \alpha A_2 x^2](x^2 - a^2) \\ &= \frac{C_0\sqrt{15}}{4a^{5/2}} \left[1 + \alpha\sqrt{21}\left(\frac{x}{a}\right)^2\right] (x^2 - a^2), \\ &= C_0 \frac{\sqrt{15}}{4a^{1/2}} \left[1 + \alpha\sqrt{21}\left(\frac{x}{a}\right)^2\right] \left[\left(\frac{x}{a}\right)^2 - 1\right] \end{aligned} \quad (9.38)$$

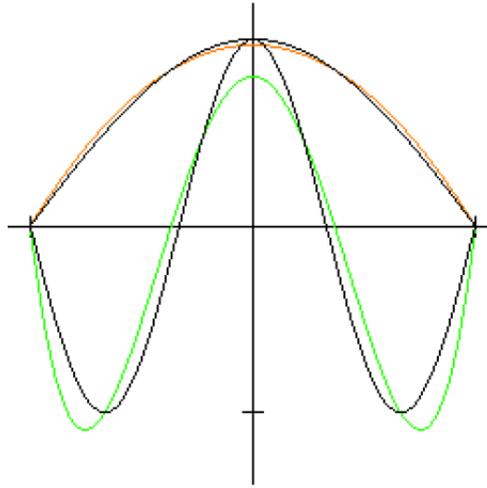
en donde  $\alpha \equiv C_2/C_0$  está dada por la ecuación (9.37). De la condición de la normalización de la función de onda, la constante  $C_0$  toma el valor siguiente,

$$C_0 = \left[\alpha^2 + \frac{2}{7}\alpha\sqrt{21} + 1\right]^{-1/2} \approx \begin{Bmatrix} 1.00032 \\ 0.82782 \end{Bmatrix}, \quad (9.39)$$

y,

$$|\Psi\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{a}} \begin{cases} 0.96855 \left[1 - 0.002207\left(\frac{x}{a}\right)^2\right] \left[\left(\frac{x}{a}\right)^2 - 1\right] \\ 0.80153 \left[1 - 7.318\left(\frac{x}{a}\right)^2\right] \left[\left(\frac{x}{a}\right)^2 - 1\right] \end{cases}. \quad (9.40)$$

La comparación entre las funciones aproximadas de la ecuación (9.40) y las funciones propias está en la Figura 9.4. Es importante recordar que las funciones de la ecuación (9.40) son una aproximación de los estados pares. Por lo que, el estado propio  $n = 2$  no pertenece a este espacio de funciones.



**Figura 9.4:** La comparación entre la aproximación polinomial de las funciones de onda de la partícula encerrada dada por la ecuación (9.40), en líneas de color, y las funciones propias de los estados  $n = 1, 3$ , en líneas negras.

### 9.3.2 Ejemplo. La partícula encerrada con un potencial repulsivo en el centro.

Considere un recipiente con un potencial simétrico de la forma

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & |x| > a \\ \frac{E_1}{\alpha} \cos \frac{\pi x}{2a}, & |x| < a \end{cases}. \quad (9.41)$$

En este caso, se utiliza el conjunto de las funciones propias de la partícula encerrada,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \begin{cases} \cos \frac{n\pi x}{2a}, & n \text{ impar} \\ \sin \frac{n\pi x}{2a}, & n \text{ par} \end{cases}, \quad (9.42)$$

en donde  $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$  y  $\langle n|\hat{T}|m\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{m\pi}{2a}\right)^2 \delta_{nm} = E_1 m^2 \delta_{nm}$ . Debido a la paridad de las funciones, el braket  $\langle n|V|m\rangle$  es distinto de cero, sólo si,  $n$  y  $m$  tienen la misma paridad. Así, se obtiene que,

$$\langle n|\hat{H}|m\rangle = E_1 nm \left\{ \delta_{nm} \pm \frac{(-1)^{\frac{n+m}{2}} z}{(n+m+1)(n+m-1)(n-m+1)(n-m-1)} \right\}, \quad (9.43)$$

con signo positivo si  $n$  y  $m$  son impares y negativo cuando  $n$  y  $m$  son pares. Además,  $z \equiv \frac{8}{\pi\alpha}$ .

Para las soluciones pares,

$$N = 1: \quad n = 1 \quad \langle \hat{H} \rangle = \langle 1|\hat{H}|1\rangle = E_1 \left(1 + \frac{z}{3}\right)$$

$$N = 2: \quad n, m = 1, 3 \quad \tilde{\mathbf{H}} = E_1 \begin{bmatrix} 1 + z/3 & z/15 \\ z/15 & 9(1 + z/35) \end{bmatrix} = E_1 \tilde{\mathbf{M}}$$

$$0 = \det(\tilde{\mathbf{M}} - \gamma \tilde{\mathbf{I}}) = \gamma^2 - \gamma \left(10 + z \frac{62}{105}\right) + \frac{128}{1575} z^2 + \frac{114}{35} z + 9$$

en donde  $\gamma \equiv E/E_1$ .

Cuando  $z = 1$ , se obtiene los resultados siguientes,

$$\begin{aligned}
 N = 1: & \quad \gamma = 1.3333 & & u_1 \\
 N = 2: & \quad \gamma = 1.33277, 9.25770 & & u_1, u_3 \\
 N = 3: & \quad \gamma = 1.33276, 9.25731, 25.2529 & & u_1, u_3, u_5 \\
 N = 4: & \quad \gamma = 1.33276, \dots & & u_1, u_3, u_5, u_7
 \end{aligned} \tag{9.44}$$

En particular, para  $N = 2$ , los coeficientes se obtienen del sistema homogéneo siguiente,

$$[\tilde{\mathbf{M}} - \gamma \tilde{\mathbf{I}}] \vec{C} = 0, \quad \tilde{\mathbf{M}} = \begin{bmatrix} \frac{4}{3} & \frac{1}{15} \\ \frac{1}{15} & 9 \cdot \frac{36}{35} \end{bmatrix}, \tag{9.45}$$

con la solución

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{4}{3} - \gamma\right) C_1 &= -\frac{1}{15} C_3, \\
 C_3 &= -15 \left(\frac{4}{3} - \gamma\right) C_1 = 5C_1 (3\gamma - 4) \approx -0.008413C_1, \\
 \Psi_1 &\approx C_1 [ |1\rangle - 0.008413|3\rangle ], \quad \Psi_3 \approx C_3 [ 0.04206|1\rangle + |3\rangle ].
 \end{aligned} \tag{9.46}$$

La matriz, para el caso con  $N = 3$ , es la siguiente,

$$\tilde{\mathbf{M}} = \begin{bmatrix} \frac{4}{3} & \frac{1}{15} & -\frac{1}{525} \\ \frac{1}{15} & 9 \cdot \frac{36}{35} & \frac{1}{189} \\ -\frac{1}{525} & \frac{1}{189} & 25 \cdot \frac{100}{99} \end{bmatrix}. \tag{9.47}$$

Con las soluciones

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &\approx C_1 ( |1\rangle - 0.0084|3\rangle + 0.0001|5\rangle ) \\
 \Psi_3 &\approx C_3 ( 0.0084|1\rangle + |3\rangle - 0.0003|5\rangle ) . \\
 \Psi_5 &\approx C_5 ( -0.0001|1\rangle + 0.0003|3\rangle + |5\rangle )
 \end{aligned} \tag{9.48}$$

Las aproximaciones a la función de onda del estado basal, correspondientes a  $N = 1, 2$ , se muestran en la Figura 9.5.

### 9.3.3 Ejemplo. El oscilador en un campo de fuerza constante.

En este caso, el operador hamiltoniano tiene la forma

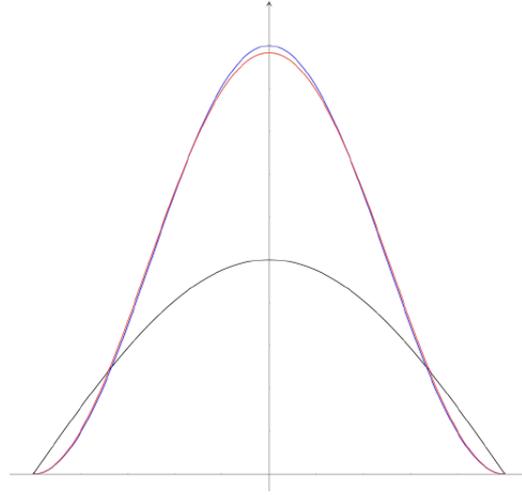
$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{oa}} - Fx, \tag{9.49}$$

en donde  $F$  es una constante y  $\hat{H}^{\text{oa}}$  es el hamiltoniano del oscilador armónico. Las funciones auxiliares para este problema son las funciones propias del oscilador armónico,

$$|i\rangle = N_i e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_i(\xi), \quad \xi \equiv \alpha x, \quad \alpha^2 \equiv \frac{\mu\omega}{\hbar}, \quad \langle i|j\rangle = \delta_{ij}. \tag{9.50}$$

Estas funciones tienen las propiedades siguientes,

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{\text{oa}}|i\rangle &= \hbar\omega \left(i + \frac{1}{2}\right) |i\rangle \\
 \langle i|x|j\rangle &= \frac{1}{\alpha} \left\{ \sqrt{\frac{j+1}{2}} \delta_{i,j+1} + \sqrt{\frac{j}{2}} \delta_{i,j-1} \right\} \\
 \langle i|\hat{H}|j\rangle &= \hbar\omega \left(i + \frac{1}{2}\right) \delta_{ij} - \frac{F}{\alpha} \left\{ \sqrt{\frac{j+1}{2}} \delta_{i,j+1} + \sqrt{\frac{j}{2}} \delta_{i,j-1} \right\}
 \end{aligned} \tag{9.51}$$



**Figura 9.5:** Las soluciones aproximadas para la partícula encerrada entre  $[-1, 1]$ , con el potencial de la ecuación (9.41), correspondientes a  $z = 1$ . El potencial está representado por la línea negra; la densidad de probabilidad con  $N = 1$  corresponde a la línea azul; mientras que, el caso  $N = 2$  se representa con la línea roja.

Con dos funciones auxiliares,  $n = 0, 1$ , se obtiene que,

$$\tilde{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega & -\frac{F}{\alpha\sqrt{2}} \\ -\frac{F}{\alpha\sqrt{2}} & \frac{3}{2}\hbar\omega \end{bmatrix} = \frac{\hbar\omega}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{\sqrt{2}F}{\hbar\omega\alpha} \\ -\frac{\sqrt{2}F}{\hbar\omega\alpha} & 3 \end{bmatrix} = \frac{\hbar\omega}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\gamma \\ -\gamma & 3 \end{bmatrix} = \frac{\hbar\omega}{2} \tilde{\mathbf{M}},$$

en donde

$$z \equiv \frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega}, \quad \gamma \equiv \frac{\sqrt{2}F}{\hbar\omega\alpha}.$$

Entonces,

$$\begin{aligned} 0 &= \det(\tilde{\mathbf{M}} - z\tilde{\mathbf{I}}) = (1-z)(3-z) - \gamma^2 = z^2 - 4z + 3 - \gamma^2 \\ z &= \frac{4 \pm \sqrt{16 - 4(3 - \gamma^2)}}{2} = 2 \pm \sqrt{4 - 3 + \gamma^2} = 2 \pm \sqrt{1 + \gamma^2}. \end{aligned} \quad (9.52)$$

$$z_{\min} = 2 - \sqrt{1 + \gamma^2} E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} (2 - \sqrt{1 + \gamma^2})$$

Finalmente, al resolver para los coeficientes, se tiene que,

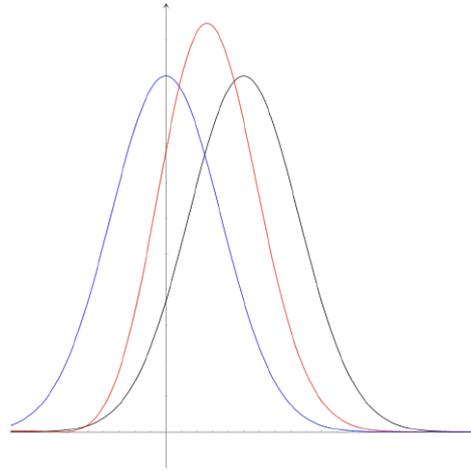
$$\begin{aligned} 0 &= (\tilde{\mathbf{M}} - z\tilde{\mathbf{I}})\vec{C} = \begin{bmatrix} 1-z & -\gamma \\ -\gamma & 3-z \end{bmatrix} \vec{C} \\ 0 &= (1-z)C_0 - \gamma C_1 \\ C_1 &= C_0 \frac{1-z}{\gamma} \end{aligned} \quad (9.53)$$

$$|\Psi\rangle = C_0 \left[ |0\rangle + \frac{1-z}{\gamma} |1\rangle \right] = C_0 \left[ |0\rangle + \frac{-1 + \sqrt{1 + \gamma^2}}{\gamma} |1\rangle \right]$$

Esta función aproximada se compara con la solución exacta en la Figura 9.6.

Cuando  $|\gamma| \ll 1$ , la ecuación (9.52) indica que la energía es una función lineal de la intensidad del campo,  $F$ ,

$$E_0 \approx \frac{\hbar\omega}{2} \left( 2 - 1 - \frac{\gamma^2}{2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left( 1 - \frac{F^2}{\hbar\omega^3\mu} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{F^2}{2\mu\omega^2}. \quad (9.54)$$



**Figura 9.6:** La comparación entre la densidad de probabilidad del estado basal del oscilador armónico en un campo de fuerza constante y las aproximaciones del método variacional de la Sección 9.3.3. Las gráficas corresponden al caso con  $\gamma = \sqrt{2}\alpha a_0$ . La solución exacta corresponde a la línea negra. La densidad de probabilidad con  $N = 1$  corresponde a la línea azul. Mientras que, el caso  $N = 2$  se representa con la línea roja.

Observe que el operador hamiltoniano de este problema se puede reescribir como

$$\hat{H} = \hat{T} + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 - Fx = \hat{T} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\left(x^2 - \frac{2F}{\mu\omega^2}x\right),$$

y, al completar el trinomio cuadrado perfecto, se obtiene el operador hamiltoniano de un oscilador armónico con la posición de equilibrio desplazada y con un corrimiento constante en los valores de la energía,

$$\hat{H} = \hat{T} + \frac{\mu\omega^2}{2}\left(x - \frac{F}{\mu\omega^2}\right)^2 - \frac{F^2}{2\mu\omega^2} = \hat{T} + \frac{\mu\omega^2}{2}\left(x - \frac{F}{\mu\omega^2}\right)^2 - \frac{F^2}{2\mu\omega^2}. \quad (9.55)$$

El término constante es idéntico al que aparece en la ecuación (9.54) y representa un desplazamiento constante en el espectro.

Otra posibilidad, consiste en usar la familia de las funciones gaussianas desplazadas horizontalmente,

$$\Psi(x) = u_0(x-b) = N_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2(x-b)^2} H_0(\alpha(x-b)) = N_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2(x-b)^2}, \quad (9.56)$$

en donde  $N_0 = \sqrt[4]{\frac{\alpha^2}{\pi}}$ . En este caso, se tiene que,

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\mu\omega^2}{2}b^2 - Fb = \frac{\hbar\omega}{2} + b\left(\frac{\mu\omega^2}{2}b - F\right) \\ \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial b} &= \mu\omega^2b - F = 0, \quad b = \frac{F}{\mu\omega^2}, \quad \Psi = u_0\left(x - \frac{F}{\mu\omega^2}\right). \\ E &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{F}{\mu\omega^2}\left(\frac{\mu\omega^2}{2}\frac{F}{\mu\omega^2} - F\right) = \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{F^2}{2\mu\omega^2} \end{aligned} \quad (9.57)$$

La energía obtenida en este caso es la solución exacta para el estado basal y el desplazamiento horizontal de las funciones corresponde con la posición del mínimo de la energía potencial. La solución exacta se muestra también en la Figura 9.6.

En general, se observa que la calidad de la aproximación que proporciona el método variacional depende del conjunto de las funciones utilizadas. En este punto, es muy importante contar con información cualitativa sobre las propiedades de la función de onda.

En particular, en el método de la familia de funciones, cada vez que cambia el conjunto de funciones, es necesario recalcular las integrales involucradas. Mientras que, con el método de la

combinación lineal, cuando es posible evaluar la forma general de las integrales, el aumento en la dimensión del problema tiene un costo bajo. Sin embargo, la complejidad de la solución del problema matricial crece rápidamente. Por esta razón, en la mayoría de los casos, es necesario recurrir a los métodos computacionales para obtener las soluciones.

También es importante comentar que este tipo de aproximaciones son la base de la gran mayoría de los paquetes computacionales que se usan hoy en día para estudiar a los sistemas microscópicos. Las técnicas actuales de la química cuántica permiten resolver problemas matriciales con miles de funciones auxiliares.

#### 9.4 Problemas.

1. Considere una partícula en una dimensión, en el intervalo  $[-a, a]$ . Utilice el método variacional para encontrar la mejor aproximación de la energía y la función de onda, con los polinomios impares de grado tres. Compare su resultado con la solución exacta.
2. Se tiene un sistema unidimensional bajo la influencia del potencial:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & |x| < a \\ \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right), & |x| > a \end{cases}.$$

La función de onda se aproxima por  $\Psi(x) = c_1 u_1(x) + c_3 u_3(x)$ , donde  $u_1$  y  $u_3$  son la primera y tercera soluciones de la partícula encerrada. Encuentre variacionalmente los coeficientes  $c_1$  y  $c_3$ . Obtenga la mejor aproximación a la energía del estado basal.

3. Demuestre que la energía de la ecuación (9.9) es la solución que proviene del método variacional.
4. Verifique que las expresiones de las ecuaciones (9.11-14) son correctas para el oscilador armónico.
5. Verifique que la aproximación obtenida en la Sección 9.2.3 para el átomo de helio se obtiene con el método variacional.
6. Demuestre que, para un conjunto de funciones no ortogonales, el método de la combinación lineal de funciones lleva a la ecuación (9.27).
7. Haga todos los cálculos para verificar los resultados de los tres ejemplos de la Sección 9.3.

## 10. La teoría de perturbaciones.

La teoría de perturbaciones permite obtener aproximaciones de los valores y las funciones propios de un sistema, tomando como punto de partida a un sistema de referencia. El sistema de referencia debe tener alguna semejanza con el caso que se desea estudiar. Este método de aproximación se usa ampliamente en diversas ramas de las matemáticas aplicadas para encontrar soluciones aproximadas de muchos tipos de ecuaciones. Las aplicaciones incluyen problemas algebraicos, integrales y diferenciales.

### 10.1 El desarrollo perturbativo.

La elección del sistema de referencia no es única. Sin embargo, es necesario que sus soluciones sean conocidas y que sea lo más parecido posible al sistema real. Cuando esto ocurre, la diferencia entre el operador hamiltoniano de referencia y el real será pequeña y se espera que sus soluciones sean parecidas. En esta situación, la diferencia se puede considerar como una perturbación pequeña sobre el sistema de referencia.

Sean  $\hat{H}_0$  un operador hamiltoniano con solución conocida,

$$\hat{H}_0|m\rangle = E_m|m\rangle, \quad (10.1)$$

y  $\hat{H}_0 + \hat{H}'$  el operador hamiltoniano del sistema de interés. Adicionalmente, se considera un operador hamiltoniano de trabajo o auxiliar, que depende de un parámetro  $\lambda$ ,

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'. \quad (10.2)$$

El parámetro  $\lambda$  tiene el papel de una constante de acoplamiento entre el sistema de referencia y el sistema real. Cuando  $\lambda = 0$ , el operador hamiltoniano es  $\hat{H}_0$ . Mientras que, si  $\lambda = 1$ , el operador hamiltoniano es  $\hat{H}_0 + \hat{H}'$ .

Las soluciones del operador hamiltoniano auxiliar provienen de la ecuación de los valores propios siguiente,

$$\hat{H}_\lambda \Psi_m = W_m \Psi_m. \quad (10.3)$$

Tanto las funciones propias, como los valores propios, dependen del parámetro  $\lambda$ . Por lo tanto,  $\Psi_m$  y  $W_m$  se desarrollan como series de potencias de  $\lambda$ ,

$$|\Psi_m\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j |\Phi_m^{(j)}\rangle, \quad W_m = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j W_m^{(j)}. \quad (10.4)$$

El operador hamiltoniano auxiliar establece una conexión directa entre el sistema de referencia ( $\lambda = 0$ ) y el sistema real ( $\lambda = 1$ ). Al mismo tiempo, también conecta a las soluciones de ambos problemas. Para obtener una estimación de las propiedades del sistema real, es necesario evaluar las sumas perturbativas, ecuación (10.4) en  $\lambda = 1$ . Por esta razón, el primer objetivo de la teoría de perturbaciones consiste en obtener expresiones que permitan calcular a todos los coeficientes de ambas sumas,  $|\Phi_m^{(j)}\rangle$  y  $w_m^{(j)}$ .

Las series de potencias deben satisfacer la ecuación de los valores propios del operador hamiltoniano auxiliar, ecuación (10.3). Así que, las series se sustituyen en ambos lados de la ecuación de valores propios. Para el lado izquierdo, se tiene que

$$\hat{H}_\lambda |\Psi_m\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \hat{H}_0 |\Phi_m^{(j)}\rangle + \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^{j+1} \hat{H}' |\Phi_m^{(j)}\rangle. \quad (10.5)$$

Las sumas se reagrupan con el cambio de índice  $l \equiv j + 1$ . Así,

$$\begin{aligned} \hat{H}_\lambda |\Psi_m\rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \hat{H}_0 |\Phi_m^{(j)}\rangle + \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l \hat{H}' |\Phi_m^{(l-1)}\rangle \\ &= \hat{H}_0 |\Phi_m^{(0)}\rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \left\{ \hat{H}_0 |\Phi_m^{(j)}\rangle + \hat{H}' |\Phi_m^{(j-1)}\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (10.6)$$

De forma similar, para el lado derecho,

$$\begin{aligned} W_m |\Psi_m\rangle &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^{l+k} w_m^{(k)} |\Phi_m^{(l)}\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \sum_{l=0}^j w_m^{(j-l)} |\Phi_m^{(l)}\rangle \\ &= w_m^{(0)} |\Phi_m^{(0)}\rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \sum_{l=0}^j w_m^{(j-l)} |\Phi_m^{(l)}\rangle, \end{aligned} \quad (10.7)$$

en donde se han agrupado todos los términos de la suma doble, usando el cambio de índice  $j = l + k$ .

Al igualar ambas series, se tiene una igualdad de los coeficientes para cada potencia de  $\lambda$ ,

$$\begin{aligned} \lambda^0: \quad & \hat{H}_0 |\Phi_m^{(0)}\rangle = w_m^{(0)} |\Phi_m^{(0)}\rangle, \\ \lambda^j: \quad & \hat{H}_0 |\Phi_m^{(j)}\rangle + \hat{H}' |\Phi_m^{(j-1)}\rangle = \sum_{l=0}^j w_m^{(j-l)} |\Phi_m^{(l)}\rangle, \quad j > 0. \end{aligned} \quad (10.8)$$

La ecuación del orden cero ( $j = 0$ ), los términos independientes, es la ecuación de los valores propios del operador hamiltoniano de referencia, ecuación (10.1). Entonces,

$$|\Phi_m^{(0)}\rangle = |m\rangle, \quad w_m^{(0)} = E_m. \quad (10.9)$$

Observe que la aproximación del orden cero representa al sistema de referencia. Por lo que, los términos siguientes se interpretan como correcciones a este nivel de aproximación. Para los términos de orden superior,  $j > 0$ , se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales no homogéneas,

$$[\hat{H}_0 - E_m] |\Phi_m^{(j)}\rangle = \sum_{l=0}^{j-1} w_m^{(j-l)} |\Phi_m^{(l)}\rangle - \hat{H}' |\Phi_m^{(j-1)}\rangle. \quad (10.10)$$

Es importante mencionar estas ecuaciones se resuelven en orden creciente de  $j$ . Ya que, la ecuación de orden  $j$  requiere de las soluciones previas.

- **Ejemplo 10.1.** A primer orden,  $j = 1$ , se tiene que la ecuación (10.10) tiene la forma siguiente,

$$(\hat{H}_0 - E_m) |\Phi_m^{(1)}\rangle = (w_m^{(1)} - \hat{H}') |\Phi_m^{(0)}\rangle.$$

Ésta es una ecuación diferencial no homogénea para la primera corrección a la función de onda,  $|\phi_m^{(1)}\rangle$ .

### 10.1.1 Los valores propios.

Para obtener los coeficientes de la serie de los valores propios, es necesario proyectar la ecuación (10.10) sobre el estado del sistema de referencia  $|m\rangle$ . Así,

$$0 = \langle m | \hat{H}_0 - E_m | \Phi_m^{(j)} \rangle = \sum_{l=0}^{j-1} w_m^{(j-l)} \langle m | \Phi_m^{(l)} \rangle - \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(j-1)} \rangle. \quad (10.11)$$

Esta ecuación permite obtener expresiones para las correcciones a la energía,  $w_m^{(j)}$ .

■ **Ejemplo 10.2.** A primer orden,  $j = 1$ ,

$$w_m^{(1)} = \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle m | \hat{H}' | m \rangle. \quad (10.12)$$

Es decir, la corrección del primer orden a la energía es igual al valor esperado del operador hamiltoniano de la perturbación, evaluado con las funciones del orden cero.

Para  $j > 1$ ,

$$w_m^{(j)} = w_m^{(j)} \langle m | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(j-1)} \rangle - \sum_{l=1}^{j-1} w_m^{(j-l)} \langle m | \Phi_m^{(l)} \rangle. \quad (10.13)$$

■ **Ejemplo 10.3.** La corrección del segundo orden a la energía,  $j = 2$ , es la siguiente,

$$w_m^{(2)} = \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(1)} \rangle - w_m^{(1)} \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle = \langle m | \hat{H}' - w_m^{(1)} | \Phi_m^{(1)} \rangle. \quad (10.14)$$

### 10.1.2 La normalización.

La condición de la normalización de la función de onda permite obtener información útil. Así,

$$\begin{aligned} 1 = \langle \Psi_m | \Psi_m \rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^{k+l} \langle \Phi_m^{(k)} | \Phi_m^{(l)} \rangle \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \sum_{l=0}^j \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle = \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_m^{(0)} \rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \sum_{l=0}^j \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle, \end{aligned} \quad (10.15)$$

en donde se usa el cambio de índice  $j \equiv k + l$ .

Igualando ambas series, se tiene que

$$\begin{aligned} \lambda^0: \quad 1 &= \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle m | m \rangle, \\ \lambda^j: \quad 0 &= \sum_{l=0}^j \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle, \quad j > 0. \end{aligned} \quad (10.16)$$

La ecuación del orden cero indica que las funciones de referencia están normalizadas.

■ **Ejemplo 10.4.** A primer orden, la condición de normalización conduce a

$$0 = \langle \Phi_m^{(1)} | m \rangle + \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle = 2\text{Re} \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle. \quad (10.17)$$

Por lo tanto, se puede elegir

$$\langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle = 0. \quad (10.18)$$

Es decir, la corrección del primer orden a la función de onda es ortogonal a la función del orden cero.

Para  $j > 1$ , las correcciones ya no son ortogonales a la función de orden cero,

$$0 = \langle \Phi_m^{(j)} | m \rangle + \sum_{l=1}^{j-1} \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle + \langle m | \Phi_m^{(j)} \rangle. \quad (10.19)$$

y

$$\text{Re} \langle m | \Phi_m^{(j)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{j-1} \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle. \quad (10.20)$$

### 10.1.3 El desarrollo de las correcciones en la base del hamiltoniano de referencia.

Las correcciones a la función de onda provienen de la solución de las ecuaciones diferenciales no homogéneas de la ecuación (10.10). Este problema diferencial se transforma en uno que es algebraico. Las funciones  $\Phi_m^{(k)}$  se desarrollan en la base de las funciones propias del sistema de referencia,  $\hat{H}_0$ ,

$$|\Phi_m^{(k)}\rangle = \sum_n a_{mn}^{(k)} |n\rangle, \quad a_{mn}^{(k)} = \langle n | \Phi_m^{(k)} \rangle. \quad (10.21)$$

En particular, para el orden cero, el desarrollo sólo contiene un término,

$$a_{mn}^{(0)} = \langle n | \Phi_m^{(0)} \rangle = \langle n | m \rangle = \delta_{nm}. \quad (10.22)$$

El desarrollo de la ecuación (10.21) se sustituye en la ecuación (10.10). Para  $j > 0$ , se obtiene que

$$\begin{aligned} \sum_n a_{mn}^{(j)} [\hat{H}_0 - E_m] |n\rangle &= \sum_{l=0}^{j-1} w_m^{(j-l)} \sum_n a_{mn}^{(l)} |n\rangle - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} \hat{H}' |n\rangle = \\ &= \sum_n a_{mn}^{(j)} [E_n - E_m] |n\rangle = \sum_n \sum_{l=0}^{j-1} w_m^{(j-l)} a_{mn}^{(l)} |n\rangle - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} \hat{H}' |n\rangle \end{aligned} \quad (10.23)$$

Esta ecuación se proyecta sobre el estado de estado de referencia  $\langle p |$  y, se tiene que,

$$\sum_n a_{mn}^{(j)} (E_n - E_m) \delta_{pn} = \sum_n \sum_{l=0}^{j-1} a_{mn}^{(l)} w_m^{(j-l)} \delta_{pn} - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} \langle p | \hat{H}' | n \rangle. \quad (10.24)$$

Por lo tanto,

$$a_{mp}^{(j)} (E_p - E_m) = \sum_{l=0}^{j-1} a_{mp}^{(l)} w_m^{(j-l)} - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} H'_{pn}, \quad (10.25)$$

en donde  $H'_{pn} \equiv \langle p | \hat{H}' | n \rangle$ . Cuando  $E_p \neq E_m$ , esta ecuación permite evaluar los coeficientes  $a_{mp}^{(j)}$  que se necesitan en la ecuación (10.21).

Es importante mencionar que, al utilizar este desarrollo, las ecuaciones diferenciales se transforman en ecuaciones algebraicas. La desventaja radica en que las correcciones a la función de onda provienen de la serie de la ecuación (10.21). Por lo que, para obtener las correcciones, es necesario calcular todos los coeficientes  $a_{mn}^{(j)}$ , para cada orden de la teoría de perturbaciones que se desea evaluar.

## 10.2 Los estados no degenerados.

Para los estados no degenerados, los coeficientes se obtienen usando las ecuaciones de la sección previa. Si el estado de referencia  $|m\rangle$  no es degenerado (no hay otro estado del sistema de referencia con la misma energía,  $E_p \neq E_m, \forall p \neq m$ ), la ecuación (10.25) conduce a

$$a_{mp}^{(j)} = \frac{1}{E_p - E_m} \left[ \sum_{l=0}^{j-1} a_{mp}^{(l)} w_m^{(j-l)} - \sum_n a_{mn}^{(j-1)} H'_{pn} \right], \quad (p \neq m). \quad (10.26)$$

Note que, esta ecuación permite calcular a todos los coeficientes, excepto a uno,  $a_{mm}^{(j)}$ . Para calcular este coeficiente, es necesario utilizar otra ecuación. Por ejemplo, la condición de la normalización, ecuación (10.20). Para los órdenes superiores,  $j > 1$ , la proyección de la corrección a la función de onda sobre las funciones de referencia no es cero y se obtiene de la ecuación (10.20). Por lo que,

$$a_{mm}^{(j)} = \langle m | \Phi_m^{(j)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{j-1} \langle \Phi_m^{(j-l)} | \Phi_m^{(l)} \rangle. \quad (10.27)$$

- **Ejemplo 10.5.** Los coeficientes de la corrección del primer orden a la función de onda se obtienen de la ecuación (10.26), con  $j = 1$ . Entonces,

$$a_{mp}^{(1)} = \frac{1}{E_p - E_m} \left[ a_{mp}^{(0)} w_m^{(1)} - \sum_n a_{mn}^{(0)} H'_{pn} \right], \quad (p \neq m). \quad (10.28)$$

Pero, de las ecuaciones del orden cero, ecuación (10.22),

$$a_{mp}^{(0)} = \delta_{pm}. \quad (10.29)$$

Así, para  $p \neq m$ ,

$$a_{mp}^{(1)} = \frac{1}{E_p - E_m} \left[ \delta_{pm} w_m^{(1)} - \sum_n \delta_{mn} H'_{pn} \right] = \frac{H'_{pm}}{E_m - E_p}. \quad (10.30)$$

Y, de la condición de la normalización, ecuación (10.18),

$$a_{mm}^{(1)} = \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle = 0. \quad (10.31)$$

Esta ecuación representa la ortogonalidad entre las correcciones de los órdenes cero y uno.

En resumen, al primer orden, las ecuaciones quedan en la forma siguiente,

$$w_m^{(1)} = H'_{mm}, \quad a_{mp}^{(1)} = \frac{H'_{pm}}{E_m - E_p}, \quad (p \neq m), \quad a_{mm}^{(1)} = 0, \quad (10.32)$$

$$|\Phi_m^{(1)}\rangle = \sum_p a_{mp}^{(1)} |p\rangle = \sum_{p \neq m} \frac{H'_{pm} |p\rangle}{E_m - E_p} = \sum_{p \neq m} \frac{|p\rangle \langle p | H' | m \rangle}{E_m - E_p}.$$

- **Ejemplo 10.6.** Para el segundo orden, se tiene que la corrección a la energía está dada por la ecuación (10.14),

$$w_m^{(2)} = \langle m | H' | \Phi_m^{(1)} \rangle = \sum_p a_{mp}^{(1)} H'_{mp} = \sum_{p \neq m} \frac{|H'_{mp}|^2}{E_m - E_p}. \quad (10.33)$$

Observe que, cuando  $E_m \approx E_p$ , el estado  $|p\rangle$  puede tener una contribución muy grande en  $w_m^{(2)}$ . Para el estado basal ( $m = 0$ ),  $E_p > E_0$ , y la corrección del segundo orden a la energía siempre es estabilizante,

$$w_0^{(2)} = - \sum_{p > 0} \frac{|H'_{0p}|^2}{E_p - E_0} < 0. \quad (10.34)$$

Adicionalmente, la corrección a la función de onda tiene la forma siguiente,

$$|\Phi_m^{(2)}\rangle = \sum_p a_{mp}^{(2)} |p\rangle = a_{mm}^{(2)} |m\rangle + \sum_{p \neq m} a_{mp}^{(2)} |p\rangle, \quad (10.35)$$

en donde los coeficientes  $a_{mp}^{(2)}$  provienen de las ecuaciones (10.26) y (10.31),

$$a_{mp}^{(2)} = \frac{1}{E_p - E_m} \left[ \frac{H'_{pm} H'_{mm}}{E_m - E_p} - \sum_{n \neq m} \frac{H'_{pn} H'_{nm}}{E_m - E_n} \right], \quad (p \neq m) \quad (10.36)$$

$$a_{mm}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{p \neq m} \left| \frac{H'_{pm}}{E_m - E_p} \right|^2.$$

En conclusión, a orden cero, se parte de las soluciones del sistema de referencia y la primera corrección a la energía,  $w_m^{(1)} = H'_{mm}$ , sólo involucra a las funciones de referencia. Las funciones de onda a primer orden requieren de un esfuerzo de cálculo mayor. Sin embargo, si éstas se calculan, la obtención de la corrección de segundo orden a la energía representa un esfuerzo comparativamente menor,

$$w_m^{(2)} = \langle m | H' | \Phi_m^{(1)} \rangle. \quad (10.37)$$

En general, si ya se ha obtenido la corrección del orden  $k$  a la función de onda, siempre es posible calcular  $w_m^{(k+1)}$  con un esfuerzo relativamente bajo.

Para los órdenes siguientes, la corrección a la energía se obtiene de la ecuación (10.13). Mientras que, los coeficientes para la función de onda provienen de las ecuaciones (10.26) y (10.31).

### 10.2.1 Ejemplo. El oscilador armónico en un campo de fuerza constante.

La energía potencial debida al campo de fuerza constante es lineal, como en el peso de un cuerpo,

$$\hat{H}' = -Fx. \quad (10.38)$$

Lo más conveniente es tomar como sistema de referencia al oscilador armónico libre, Capítulo 5,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2, \quad E_m = \hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\right),$$

$$|m\rangle = N_m e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_m(\xi), \quad \xi = \alpha x, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}. \quad (10.39)$$

Los elementos de matriz para la perturbación ya son conocidos. En este caso,

$$\begin{aligned} H'_{nm} &= \langle n | \hat{H}' | m \rangle = -F \langle n | \hat{x} | m \rangle \\ &= -F \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left\{ \sqrt{m}\delta_{m,n+1} + \sqrt{m+1}\delta_{m,n-1} \right\} \\ &= -F \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \begin{cases} 0, & m \neq n \pm 1, \quad (|n-m| \neq 1) \\ \sqrt{m}, & m = n+1, \quad (n = m-1) \\ \sqrt{m+1}, & m = n-1, \quad (n = m+1) \end{cases}. \end{aligned} \quad (10.40)$$

Así,  $H'_{mm} = \langle m | \hat{x} | m \rangle = 0$  y  $w_m^{(1)} = 0$ . Además,

$$\begin{aligned} a_{mp}^{(1)} &= \frac{-F \langle p | \hat{x} | m \rangle}{\hbar\omega\left(m + \frac{1}{2} - p - \frac{1}{2}\right)} \\ &= -F \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \frac{[\sqrt{m}\delta_{m,p+1} + \sqrt{m+1}\delta_{m,p-1}]}{\hbar\omega(m-p)} \\ &= \frac{-F}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} \left( \sqrt{m}\delta_{p,m-1} - \sqrt{m+1}\delta_{p,m+1} \right) \\ &= \frac{F}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} \begin{cases} 0, & |m-p| \neq 1 \\ -\sqrt{m}, & p = m-1 \\ \sqrt{m+1}, & p = m+1 \end{cases} \\ &= \frac{F}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} \begin{cases} 0, & |m-p| \neq 1 \\ -\sqrt{p+1}, & p = m-1 \\ \sqrt{p}, & p = m+1 \end{cases}. \end{aligned} \quad (10.41)$$

Por lo tanto, al primer orden,

$$\begin{aligned}
W_m &\approx E_m + w_m^{(1)} = E_m = \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2}\right) \\
|\Psi_m\rangle &\approx |\Phi_m^{(0)}\rangle + |\Phi_m^{(1)}\rangle \\
&= |m\rangle + \frac{-F}{\sqrt{2\mu\hbar\omega^3}} \left[ \sqrt{m} |m-1\rangle - \sqrt{m+1} |m+1\rangle \right] \\
&= |m\rangle - F \sqrt{\frac{m}{2\mu\hbar\omega^3}} |m-1\rangle + F \sqrt{\frac{m+1}{2\mu\hbar\omega^3}} |m+1\rangle
\end{aligned} \tag{10.42}$$

Al segundo orden, se tiene que,

$$\begin{aligned}
w_m^{(2)} &= \sum_{n \neq m} \frac{|H'_{nm}|^2}{E_m - E_n} = -\frac{F^2}{2\mu\omega^2} \\
a_{mm}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sum_{p \neq m} |a_{mp}^{(1)}|^2 = -\frac{F^2}{2\mu\hbar\omega^3} \left(m + \frac{1}{2}\right) \\
a_{mp}^{(2)} &= \frac{1}{E_p - E_m} \left[ a_{mp}^{(1)} \omega_m^{(1)} - \sum a_{mn}^{(1)} H'_{pn} \right] \\
&= \frac{F^2}{4\mu\hbar\omega^3} \left[ \sqrt{m(m-1)} \delta_{m,p+2} + \sqrt{(m+1)(m+2)} \delta_{m,p-2} \right]
\end{aligned} \tag{10.43}$$

Así,

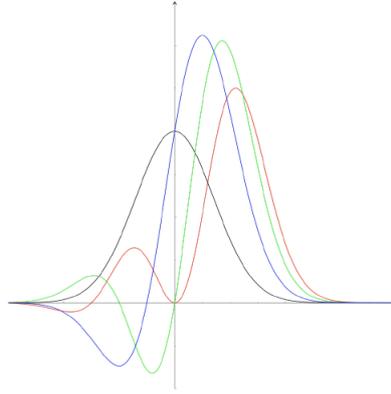
$$\begin{aligned}
W_m &\approx E_m + w_m^{(1)} + w_m^{(2)} = \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2}\right) - \frac{F^2}{2\mu\omega^2} \\
|\Psi_m\rangle &\approx |m\rangle - F \sqrt{\frac{m}{2\mu\hbar\omega^3}} |m-1\rangle + F \sqrt{\frac{m+1}{2\mu\hbar\omega^3}} |m+1\rangle \\
&\quad + \frac{F^2}{2\mu\hbar\omega^3} \left[ -\left(m + \frac{1}{2}\right) |m\rangle + \frac{1}{2} \sqrt{m(m-1)} |m-2\rangle \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \sqrt{(m+1)(m+2)} |m+2\rangle \right]
\end{aligned} \tag{10.44}$$

De igual forma,

$$\begin{aligned}
w_m^{(3)} &= \langle m | \hat{H}' | \Phi_m^{(2)} \rangle - w_m^{(2)} \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle - w_m^{(1)} \langle m | \Phi_m^{(2)} \rangle = 0 \\
a_{mp}^{(3)} &= \frac{F^3}{(2\mu\hbar\omega^3)^{3/2}} \left[ -\frac{1}{6} \sqrt{(m-2)(m-1)m} \delta_{p,m-3} + \frac{1}{2} m \sqrt{m} \delta_{p,m-1} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \sqrt{m+1}(m+1) \delta_{p,m+1} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{6} \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)} \delta_{p,m+3} \right] \\
a_{mm}^{(3)} &= -\frac{1}{2} \left( \langle \Phi_m^{(2)} | \Phi_m^{(1)} \rangle + \langle \Phi_m^{(1)} | \Phi_m^{(2)} \rangle \right) = 0 \\
w_m^{(4)} &= \langle m | H' | \Phi_m^{(3)} \rangle - w_m^{(3)} \langle m | \Phi_m^{(1)} \rangle - w_m^{(2)} \langle m | \Phi_m^{(2)} \rangle \\
&\quad - w_m^{(1)} \langle m | \Phi_m^{(3)} \rangle = 0 \\
w_{mm}^{(k)} &= 0, \quad k > 2
\end{aligned} \tag{10.45}$$

Como se comentó en la Sección 9.3.3, este problema tiene solución exacta. El operador hamiltoniano,

$$\hat{H}_0 + H' = \hat{T} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 - Fx = \hat{T} + V(x), \tag{10.46}$$



**Figura 10.1:** Las soluciones aproximadas para el estado basal oscilador en un campo de fuerza constante, mediante la teoría de perturbaciones a orden 0 (línea negra), 1 (azul), 2.(verde) y 3 (roja).

contiene a un potencial cuadrático desplazado. Esto se obtiene al factorizar a la energía potencial,

$$\begin{aligned} V(x) &= \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - Fx = \frac{\mu\omega^2}{2} \left(x - \frac{F}{\mu\omega^2}\right)^2 - \frac{F^2}{2\mu\omega^2} \\ &= \frac{\mu\omega^2}{2} \left(x - \frac{F}{\mu\omega^2}\right)^2 + w_m^{(2)}. \end{aligned} \quad (10.47)$$

Este polinomio representa a una parábola con la misma curvatura que el sistema de referencia. Pero, la posición de equilibrio está desplazada, al igual que la altura del vértice,  $w_m^{(2)}$ . Entonces, las soluciones de este problema tienen la forma

$$W_m = E_m + w_m^{(2)}, \quad \Psi_m(x) = u_m \left(x - \frac{F}{\mu\omega^2}\right). \quad (10.48)$$

Por lo tanto, la teoría de perturbaciones a segundo orden ya tiene la energía correcta. Sin embargo, se requiere de un número infinito de términos para poder representar a la función de onda exacta. Ésta es una gaussiana desplazada y, para describirla con gaussianas centradas en el origen, se necesita toda la serie perturbativa. Este desplazamiento se muestra en la Figura 10.1.

### 10.2.2 Ejemplo. El efecto Zeeman en un átomo hidrogenoide.

El efecto Zeeman ocurre cuando un átomo o una molécula está en la presencia de un campo magnético uniforme. La interacción entre un sistema microscópico y un campo electromagnético se describe con los potenciales eléctrico,  $\varphi$ , y magnético,  $\vec{A}$ . Estos potenciales están relacionados con los campos mediante las ecuaciones

$$\vec{\mathcal{E}} = -\nabla\varphi, \quad \vec{\mathcal{B}} = \nabla \times \vec{A}. \quad (10.49)$$

Sin embargo, los potenciales no son únicos.

El operador hamiltoniano de una partícula con carga  $Q$  y masa  $\mu$ , en presencia de un campo electromagnético tiene la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \left( \hat{p}^2 - Q \left[ \hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p} \right] + Q^2 \hat{A}^2 \right) + Q\varphi + V(\vec{r}) \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) + Q\varphi - \frac{Q}{2\mu} \left[ \hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p} \right] + \frac{Q^2}{2\mu} \hat{A}^2, \\ &= \hat{H}_0 + Q \left[ \varphi - \frac{\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}}{2\mu} \right] + \frac{Q^2}{2\mu} \hat{A}^2 \end{aligned} \quad (10.50)$$

en donde  $\hat{H}_0$  es el operador hamiltoniano en ausencia del campo. En el efecto Zeeman, sólo hay un campo magnético uniforme. En este ejemplo, el campo está alineado con el eje  $z$ . Por tanto,

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{E}} &= 0, & \varphi &= \text{cte} = 0; \\ \vec{\mathfrak{B}} &= \mathfrak{B}\vec{k}, & \vec{\mathfrak{B}} &= \nabla \times \vec{A}; \\ \mathfrak{B}_1 &= 0 = \partial_2 A_3 - \partial_3 A_2, \\ \mathfrak{B}_2 &= 0 = \partial_3 A_1 - \partial_1 A_3, \\ \mathfrak{B}_3 &= \mathfrak{B} = \partial_1 A_2 - \partial_2 A_1.\end{aligned}\tag{10.51}$$

■ **Ejemplo 10.7.** Una solución de las ecuaciones (10.51) consiste en la opción siguiente,

$$\begin{aligned}\partial_2 A_3 &= 0, & \partial_3 A_2 &= 0, \\ \partial_3 A_1 &= 0, & \partial_1 A_3 &= 0, \\ \partial_1 A_2 &= \frac{1}{2}\mathfrak{B}, & -\partial_2 A_1 &= \frac{1}{2}\mathfrak{B}.\end{aligned}\tag{10.52}$$

Así,

$$\begin{aligned}A_3 &= A_3(r_3) \\ A_2 &= A_2(r_1, r_2), & A_2 &= \frac{1}{2}\mathfrak{B}r_1 + f(r_2), \\ A_1 &= A_1(r_1, r_2), & A_1 &= -\frac{1}{2}\mathfrak{B}r_2 + g(r_1).\end{aligned}\tag{10.53}$$

Finalmente, tomado la elección más sencilla ( $f = g = A_3 = 0$ ), el potencial magnético es

$$A_1 = -\frac{1}{2}\mathfrak{B}r_2, \quad A_2 = \frac{1}{2}\mathfrak{B}r_1, \quad A_3 = 0, \quad \vec{A} = \frac{1}{2}\mathfrak{B} \begin{bmatrix} -r_2 \\ r_1 \\ 0 \end{bmatrix}.\tag{10.54}$$

y

$$\begin{aligned}\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} &= \frac{1}{2}\mathfrak{B}(-\hat{p}_1 \hat{r}_2 + \hat{p}_2 \hat{r}_1 - \hat{r}_2 \hat{p}_1 + \hat{r}_1 \hat{p}_2) \\ &= \mathfrak{B}(\hat{r}_1 \hat{p}_2 - \hat{r}_2 \hat{p}_1) = \mathfrak{B}\hat{L}_3\end{aligned}\tag{10.55}$$

Con el vector del potencial magnético del ejemplo 10.7, el operador hamiltoniano de la interacción con el campo magnético queda así,

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 - \frac{\mathfrak{B}Q}{2\mu}\hat{L}_3 + \mathfrak{B}^2 \frac{Q^2}{8\mu}(r^2 - r_3^2), \\ \hat{H}' &= -\mathfrak{B} \frac{Q\hbar}{2\mu} \left( \frac{\hat{L}_3}{\hbar} \right) + \mathfrak{B}^2 Q^2 \frac{r^2 - r_3^2}{8\mu}.\end{aligned}\tag{10.56}$$

Cuando el campo magnético es débil,

$$\hat{H}' \approx -\mathfrak{B} \frac{Q\hbar}{2\mu} \frac{\hat{L}_3}{\hbar}.\tag{10.57}$$

El efecto Zeeman en un átomo hidrogenoide tiene como sistema de referencia al átomo libre,

$$\begin{aligned}\hat{H}_0|nlm\rangle &= E_n|nlm\rangle \\ E_n &= -\frac{\epsilon_0 Z^2}{n^2} \\ |nlm\rangle &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\end{aligned}\tag{10.58}$$

Así,

$$w_{nlm}^{(1)} = \langle nlm|\hat{H}'|nlm\rangle = \mathfrak{B} \frac{d\hbar}{2\mu} m,\tag{10.59}$$

en donde  $Q$  es la carga del electrón,  $Q = -e$ .

En el caso de un campo débil, se observa que  $[\hat{H}_0, \hat{H}'] = -\frac{\mathfrak{B}e}{2\mu} [\hat{H}_0, \hat{L}_3] = 0$ . Por lo tanto, los kets hidrogenoides también son kets propios de  $\hat{H}'$ ,

$$\hat{H}|nlm\rangle = \left( E_n + \mathfrak{B} \frac{e\hbar}{2\mu} m \right) |nlm\rangle, \quad (10.60)$$

y

$$W_{nlm} = E_n + w_{nlm}^{(1)}. \quad (10.61)$$

Así, los estados propios de una subcapa, con las mismas  $n$  y  $l$ , tienen una separación uniforme,  $\Delta E = \mathfrak{B}e\hbar/2\mu$ .

### 10.2.3 Ejemplo. La interacción de un dipolo magnético con un campo magnético uniforme ( $\vec{\mathfrak{B}} = \mathfrak{B}\vec{k}$ ).

La energía de interacción entre un dipolo magnético y un campo uniforme tiene la forma siguiente,

$$\hat{H}' = -\hat{\mathfrak{B}} \cdot \hat{\mu}_{\text{mag}} = -\mathfrak{B}\hat{\mu}_{\text{mag},3}. \quad (10.62)$$

El momento magnético debido a una carga que se mueve en el espacio es proporcional a su momento angular. Al comparar las ecuaciones (10.57) y (10.62), se tiene que,

$$\hat{\mu}_{\text{mag},3} = -\frac{e\hbar}{2\mu} \left( \frac{\hat{L}_3}{\hbar} \right) = -\mu_B \frac{\hat{L}_3}{\hbar}. \quad (10.63)$$

Por lo tanto,

$$\hat{\mu}_{\text{mag}} = -\mu_B \frac{\hat{L}}{\hbar}, \quad (10.64)$$

en donde la constante  $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2\mu}$  es el magnetón de Bohr. Para el momento angular de espín electrónico, los resultados experimentales muestran una relación similar con el momento magnético asociado,

$$\vec{\mu}_s = -2\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}. \quad (10.65)$$

En general, se tiene que

$$\vec{\mu} = g\mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar}, \quad (10.66)$$

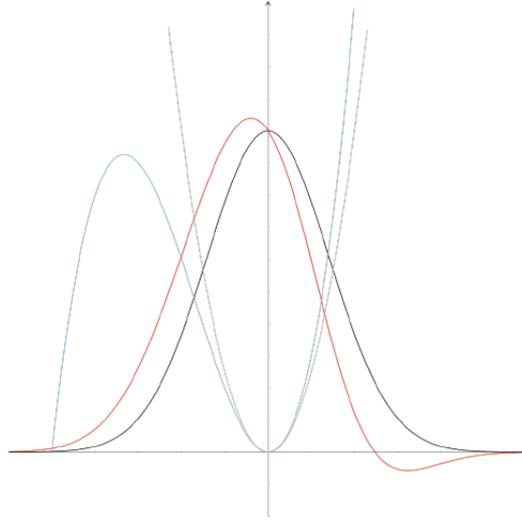
en donde el valor de  $g$  depende de cada tipo de partícula. Por ejemplo,

- (a) momento angular orbital electrónico:  $g = -1$ ,
- (b) momento angular del espín electrónico:  $g \approx -2$ ,
- (c) momento angular del espín nuclear:  $g$  depende de cada núcleo.

El valor de la constante  $g$  del espín nuclear es de gran utilidad en la espectroscopía de la resonancia magnética nuclear, RMN. En el Capítulo 14, se describen algunos detalles de esta técnica.

Las funciones propias del momento angular son útiles como funciones de referencia,  $|LM\rangle$ . A primer orden, los estados quedan separados uniformemente,

$$w_{LM}^{(1)} = \mathfrak{B}\mu_B M, \quad M = -L, \dots, L. \quad (10.67)$$



**Figura 10.2:** Las soluciones aproximadas para el estado basal del oscilador con un potencial cúbico mediante la teoría de perturbaciones a orden 0 (línea negra), 1 (roja). El potencial armónico aparece con una línea gris y el potencial cúbico en azul.

#### 10.2.4 Ejemplo. El oscilador armónico con una perturbación cúbica.

En este caso, la elección es sencilla. El sistema de referencia es el oscilador armónico,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad \hat{H}' = \beta x^3. \quad (10.68)$$

De acuerdo con la Sección 5.2,

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), & 1 &= [a, a^\dagger], & \hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle, \\ \hat{a}^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle, & \hat{N} &= \hat{a}^\dagger \hat{a}, & \hat{H}_0 &= \hbar\omega (\hat{N} + \frac{1}{2}), \\ \hat{N}|n\rangle &= n|n\rangle, & \hat{a}\hat{a}^\dagger &= \hat{N} + 1, & [\hat{N}, \hat{a}] &= -\hat{a}, \\ [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}^\dagger, & \hat{N}\hat{a} &= \hat{a}\hat{N} - \hat{a}, & \hat{N}\hat{a}^\dagger &= \hat{a}^\dagger\hat{N} + \hat{a}^\dagger. \end{aligned} \quad (10.69)$$

Por lo tanto, el operador  $\hat{x}^3$  se escribe en la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \hat{x}^3 &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{3/2} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^3 \\ &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{3/2} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) (\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger). \\ &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{3/2} (\hat{a}^3 + 3\hat{a}\hat{N} + 3\hat{N}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^{\dagger 3}) \end{aligned} \quad (10.70)$$

Al evaluar la corrección del primer orden a la energía, se obtiene que ésta es igual a cero,

$$w_m^{(1)} = H'_{mm} = 0. \quad (10.71)$$

Mientras que, cuatro estados contribuyen en la corrección correspondiente a la función de onda.

A segundo orden, la corrección a la energía es cuadrática en el número cuántico,

$$\begin{aligned} w_m^{(2)} &= \sum_{p \neq m} a_{mp}^{(1)} H'_{mp} = -\frac{\beta^2 \hbar^2}{8\mu^3 \omega^4} (30m^2 + 30m + 11) \\ &= -\frac{15\beta^2 \hbar^2}{4\mu^3 \omega^4} \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{7\beta^2 \hbar^2}{16\mu^3 \omega^4} = -\hbar\omega \delta^2 \left[\left(m + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{60}\right] \end{aligned} \quad (10.72)$$

en donde  $\delta^2 \equiv 15 \left( \frac{\beta}{2\hbar\omega\alpha^3} \right)^2$  es un parámetro adimensional.

Así, el espectro tiene la forma aproximada siguiente,

$$W_m \approx \hbar\omega \left[ m + \frac{1}{2} - \delta^2 \left\{ \left( m + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{60} \right\} \right]. \quad (10.73)$$

Entonces, la perturbación cúbica rompe la uniformidad en la separación entre los estados. La Figura 10.2 muestra la solución aproximada a primer orden. La adición del término cúbico rompe la simetría de la energía potencial y la paridad de la función propia.

- **Ejemplo 10.8.** Cuando  $\delta = \frac{1}{6}$ , la energía aproximada a segundo orden para un oscilador con una perturbación cúbica es la siguiente,

$$\frac{W_m}{\hbar\omega} \approx m + \frac{1}{2} - \frac{1}{144} \left\{ (2m+1)^2 + \frac{7}{15} \right\}. \quad (10.74)$$

El efecto de la perturbación en los estados de menor energía rápidamente se vuelve evidente,  $W_0 \approx \frac{1}{2}\hbar\omega 0.9796$ ,  $W_1 \approx \frac{1}{2}\hbar\omega 2.8685$ ,  $W_2 \approx \frac{1}{2}\hbar\omega 4.6463$ , etc.

### 10.3 Los estados degenerados.

Sea  $\{|1\rangle, |2\rangle, \dots, |g\rangle\}$  un conjunto de kets degenerados del operador  $\hat{H}_0$ ,

$$\hat{H}_0|k\rangle = E|k\rangle, \quad k = 1, 2, \dots, g. \quad (10.75)$$

Cualquier combinación lineal de estos estados también tiene la misma energía,

$$\hat{H}_0 \left| \sum_{k=1}^g C_k u_k \right\rangle = E \left| \sum_{k=1}^g C_k u_k \right\rangle. \quad (10.76)$$

De hecho, existe un número infinito de conjuntos de  $g$  kets que son degenerados y ortogonales entre ellos. Por lo que, cuando hay degeneración, el conjunto de kets del orden cero no es evidente.

En el caso contrario, al tomar el límite cuando  $\lambda$  tiende a cero, el hamiltoniano del sistema real tiende al hamiltoniano de referencia. De igual forma, las funciones de onda del sistema real tienden a un conjunto bien definido de funciones degeneradas. El conjunto de kets que proviene de este límite (al apagar la perturbación), permite definir al conjunto de funciones del orden cero,  $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ . Estos kets son una combinación lineal de los kets degenerados del operador hamiltoniano  $\hat{H}_0$ ,

$$\left| \Phi_m^{(0)} \right\rangle = \sum_{n=1}^g a_{mn}^{(0)} |n\rangle, \quad a_{mn}^{(0)} = \langle n | \Phi_m^{(0)} \rangle, \quad (10.77)$$

y corresponden con las soluciones cuando se toma el límite  $\lambda \rightarrow 0$  en el operador hamiltoniano  $\hat{H}_\lambda$ . Así, los coeficientes de la combinación lineal se determinan a partir del desarrollo perturbativo.

En la ecuación del primer orden, ecuación (10.25), al considerar a los estados degenerados, se tiene que,

$$a_{mp}^{(1)} (E_p - E_m) = 0 = w_m^{(1)} a_{mp}^{(0)} - \langle p | \hat{H}' | \Phi_m^{(0)} \rangle. \quad (10.78)$$

Por tanto, para el conjunto de los kets degenerados,

$$w_m^{(1)} a_{mp}^{(0)} = \langle p | \hat{H}' | \Phi_m^{(0)} \rangle = \sum_{n=1}^g a_{mn}^{(0)} H'_{pn}. \quad (10.79)$$

En la notación matricial, se obtiene una ecuación de valores propios,

$$\tilde{\mathbf{H}}' \vec{a}_m^{(0)} = w_m^{(1)} \vec{a}_m^{(0)}, \quad (10.80)$$

en donde

$$\tilde{\mathbf{H}}' \equiv \begin{bmatrix} H'_{11} & \dots & H'_{1g} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{g1} & \dots & H'_{gg} \end{bmatrix}, \quad \vec{a}_m^{(0)} = \begin{bmatrix} a_{m1}^{(0)} \\ \vdots \\ a_{mg}^{(0)} \end{bmatrix}. \quad (10.81)$$

Las correcciones del primer orden a la energía,  $w_m^{(1)}$ , son los valores propios de la matriz de la perturbación,  $\tilde{\mathbf{H}}'$ , en el subespacio de estados degenerados. Mientras que, los coeficientes  $\vec{a}_m^{(0)}$  son los vectores propios.

Puede ocurrir que, a primer orden, aún exista degeneración en algún subconjunto del subespacio degenerado. Entonces, es necesario ir a un orden superior para determinar al vector de coeficientes  $\vec{a}_m^{(0)}$ .

Note que, a diferencia del caso no degenerado, las ecuaciones del primer orden no proporcionan la corrección correspondiente a la función de onda.

### 10.3.1 Ejemplo. El efecto Zeeman en los orbitales del tipo $p$ .

Los orbitales hidrogenoides del tipo  $p$  tienen degeneración triple. Por lo que, se aplican las ecuaciones recién descritas. Para un campo uniforme y débil, el hamiltoniano de la interacción con el campo es proporcional a  $\hat{L}_3$ ,

$$\hat{H}' = \frac{e\hbar}{2\mu} \mathfrak{B} \left( \frac{\hat{L}_3}{\hbar} \right). \quad (10.82)$$

Por tanto,

$$\tilde{\mathbf{H}}' = \begin{bmatrix} \langle np_1 | \hat{H}' | np_1 \rangle & \langle np_1 | \hat{H}' | np_0 \rangle & \langle np_1 | \hat{H}' | np_{-1} \rangle \\ \langle np_0 | \hat{H}' | np_1 \rangle & \langle np_0 | \hat{H}' | np_0 \rangle & \langle np_0 | \hat{H}' | np_{-1} \rangle \\ \langle np_{-1} | \hat{H}' | np_1 \rangle & \langle np_{-1} | \hat{H}' | np_0 \rangle & \langle np_{-1} | \hat{H}' | np_{-1} \rangle \end{bmatrix}. \quad (10.83)$$

En este caso, los orbitales hidrogenoides también son kets propios del operador de la perturbación. Por lo que,

$$\hat{H}' |np_m\rangle = \left( \frac{e\hbar}{2\mu} \right) \mathfrak{B} m |np_m\rangle. \quad (10.84)$$

Por esta razón, la matriz de la perturbación es diagonal,

$$\tilde{\mathbf{H}}' = \frac{e\hbar}{2\mu} \mathfrak{B} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (10.85)$$

Para eliminar las constantes del hamiltoniano, se realiza la transformación

$$\tilde{\mathbf{M}} \equiv \frac{2\mu}{e\hbar\mathfrak{B}} \tilde{\mathbf{H}}', \quad x_m \equiv \frac{2\mu}{e\hbar\mathfrak{B}} w_m^{(1)}. \quad (10.86)$$

Por lo que, se debe resolver la ecuación

$$\tilde{\mathbf{M}} \vec{a}_m^{(0)} = x_m \vec{a}_m^{(0)}, \quad (\tilde{\mathbf{M}} - x_m \tilde{\mathbf{I}}) \vec{a}_m^{(0)} = \vec{0}. \quad (10.87)$$

El problema homogéneo tiene una solución no trivial cuando el determinante del sistema es igual a cero,

$$\det(\tilde{\mathbf{M}} - x\tilde{\mathbf{I}}) = \begin{vmatrix} 1-x & 0 & 0 \\ 0 & -x & 0 \\ 0 & 0 & -(1+x) \end{vmatrix} = -(1+x)(1-x)(-x) = 0. \quad (10.88)$$

Por lo tanto, los valores propios son  $x_m = -1, 0, 1$ . Los vectores propios son las soluciones del problema homogéneo, para cada valor de  $x_m$ . Es decir, son solución del sistema de ecuaciones

$$(1-x_m)A_1 = 0, \quad -x_m A_2 = 0, \quad -(1+x_m)A_3 = 0. \quad (10.89)$$

Para cada valor de  $x_m$ , este sistema tiene una ecuación dependiente. Por lo que, cada solución tiene un grado de libertad. Así, las soluciones para cada valor de  $x_m$  son:

$$\begin{aligned}
 x_m = 1, \quad -A_2 = 0, \quad -2A_3 = 0, \quad \vec{a}_1^{(0)} &= \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = A_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = |np_1\rangle, \\
 x_m = 0, \quad A_1 = 0, \quad -A_3 = 0, \quad \vec{a}_2^{(0)} &= A_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = |np_0\rangle, \\
 x_m = -1, \quad 2A_1 = 0, \quad A_2 = 0, \quad \vec{a}_3^{(0)} &= A_3 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = |np_{-1}\rangle.
 \end{aligned} \tag{10.90}$$

En este ejemplo, debido a que el operador hamiltoniano del sistema de referencia conmuta con el operador de la perturbación, la matriz de la perturbación es diagonal. Además, los kets de referencia coinciden con los kets hidrogenoides. Así, las correcciones a la energía quedan en la forma

$$w_m^{(1)} = \left( \frac{\mathcal{E}}{2\mu} \right) \mathfrak{B}m. \tag{10.91}$$

Note que, la separación entre los estados es proporcional a la intensidad del campo,  $\mathfrak{B}$ .

Como se comentó antes, para este problema  $\hat{H}'$  conmuta con  $\hat{H}_0$ . De hecho,  $[\hat{H}_0, \hat{H}_0 + \hat{H}'] = 0$ . Por lo tanto,  $\hat{H}_0$  y  $\hat{H}_0 + \hat{H}'$  tienen funciones propias comunes. Esto es, las funciones hidrogenoides también son solución del sistema con el campo magnético débil. Por tanto, los valores propios  $E_n + \frac{\mathcal{E}}{2\mu} \mathfrak{B}m$  corresponden a la solución exacta.

### 10.3.2 Ejemplo. El acoplamiento espín-órbita en un átomo hidrogenoide.

La interacción entre los momentos magnéticos asociados con los momentos angulares orbital y del espín da origen al término conocido como el acoplamiento espín-órbita. Esta interacción está descrita por el operador siguiente,

$$\hat{H}' = a(r) \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad a(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV}{dr} = \frac{Zq^2}{2\mu^2 c^2 r^3}. \tag{10.92}$$

Al tomar en cuenta el espín electrónico, existen seis estados degenerados del tipo  $p$ , representados por los kets

$$|v_i\rangle = |n1m_i, \frac{1}{2}m_{si}\rangle, \quad \omega_i^{(0)} = E_n^{(\text{hidro})}. \tag{10.93}$$

Por comodidad, los kets se numeran en el orden siguiente,

$$\begin{aligned}
 |v_1\rangle &= |np_1\alpha\rangle, \quad |v_3\rangle = |np_0\alpha\rangle, \quad |v_5\rangle = |np_{-1}\alpha\rangle, \\
 |v_2\rangle &= |np_1\beta\rangle, \quad |v_4\rangle = |np_0\beta\rangle, \quad |v_6\rangle = |np_{-1}\beta\rangle.
 \end{aligned} \tag{10.94}$$

Por medio de los operadores de ascenso y descenso, el operador de la perturbación toma la forma

$$\hat{H}' = a(r) \left[ \hat{L}_3 \hat{S}_3 + \frac{1}{2} \hat{L}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{L}_- \hat{S}_+ \right] = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3, \tag{10.95}$$

en donde

$$\hat{h}_1 \equiv a(r) \hat{L}_3 \hat{S}_3, \quad \hat{h}_2 \equiv \frac{1}{2} a(r) \hat{L}_+ \hat{S}_-, \quad \hat{h}_3 \equiv \frac{1}{2} a(r) \hat{L}_- \hat{S}_+. \tag{10.96}$$

Los elementos de matriz correspondientes a los operadores anteriores se calculan explícitamente. La parte radial es la misma para todos los estados,

$$\begin{aligned}\langle v_j | \hat{h}_1 | v_i \rangle &= \int_0^\infty R_{n1}^2 a(r) r^2 dr \langle 1m_j | \hat{L}_3 | 1m_i \rangle \langle \frac{1}{2}m_{s_j} | \hat{S}_3 | \frac{1}{2}m_{s_i} \rangle \\ &= A_{n1} \hbar^2 m_i \delta_{m_i, m_j} m_{s_i} \delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \\ \langle v_j | \hat{h}_2 | v_i \rangle &= \frac{1}{2} A_{n1} \langle 1m_j | \hat{L}_+ | 1m_i \rangle \langle \frac{1}{2}m_{s_j} | \hat{S}_- | \frac{1}{2}m_{s_i} \rangle \\ &= \frac{1}{2} A_{n1} \hbar^2 \sqrt{(2+m_i)(1-m_i)(\frac{3}{2}-m_{s_i})(\frac{1}{2}+m_{s_i})} \\ &\quad \delta_{m_j, m_i+1} \delta_{m_{s_j}, m_{s_i}-1}, \quad (10.97)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle v_j | \hat{h}_3 | v_i \rangle &= \frac{1}{2} A_{n1} \langle 1m_j | \hat{L}_- | 1m_i \rangle \langle \frac{1}{2}m_{s_j} | \hat{S}_+ | \frac{1}{2}m_{s_i} \rangle \\ &= \frac{1}{2} A_{n1} \hbar^2 \sqrt{(2-m_i)(1+m_i)(\frac{3}{2}+m_{s_i})(\frac{1}{2}-m_{s_i})} \\ &\quad \delta_{m_j, m_i-1} \delta_{m_{s_j}, m_{s_i}+1}\end{aligned}$$

en donde

$$A_{n1} \equiv \int_0^\infty R_{n1}^2 a(r) r^2 dr. \quad (10.98)$$

Así, se tienen las matrices siguientes,

$\frac{\tilde{\mathbf{h}}_1}{A_{n1}\hbar^2} =$	$(1, \frac{1}{2})$	$(1, -\frac{1}{2})$	$(0, \frac{1}{2})$	$(0, -\frac{1}{2})$	$(-1, \frac{1}{2})$	$(-1, -\frac{1}{2})$
$(1, \frac{1}{2})$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0
$(1, -\frac{1}{2})$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0
$(0, \frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$(0, -\frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$(-1, \frac{1}{2})$	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	0
$(-1, -\frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$
$\frac{2\tilde{\mathbf{h}}_2}{A_{n1}\hbar^2} =$	$(1, \frac{1}{2})$	$(1, -\frac{1}{2})$	$(0, \frac{1}{2})$	$(0, -\frac{1}{2})$	$(-1, \frac{1}{2})$	$(-1, -\frac{1}{2})$
$(1, \frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$(1, -\frac{1}{2})$	0	0	$\sqrt{2}$	0	0	0
$(0, \frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$(0, -\frac{1}{2})$	0	0	0	0	$\sqrt{2}$	0
$(-1, \frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$(-1, -\frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$\frac{2\tilde{\mathbf{h}}_3}{A_{n1}\hbar^2} =$	$(1, \frac{1}{2})$	$(1, -\frac{1}{2})$	$(0, \frac{1}{2})$	$(0, -\frac{1}{2})$	$(-1, \frac{1}{2})$	$(-1, -\frac{1}{2})$
$(1, \frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$(1, -\frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$(0, \frac{1}{2})$	0	$\sqrt{2}$	0	0	0	0
$(0, -\frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0
$(-1, \frac{1}{2})$	0	0	0	$\sqrt{2}$	0	0
$(-1, -\frac{1}{2})$	0	0	0	0	0	0

Por lo tanto,

$$\tilde{\mathbf{H}}' = \frac{\hbar^2 A_{n1}}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv \frac{\hbar^2 A_{n1}}{2} \tilde{\mathbf{M}}. \quad (10.99)$$

Con la transformación  $x_m \equiv \frac{2}{\hbar^2 A_{n1}} w_m^{(1)}$ , la ecuación a resolver toma la forma siguiente,

$$\tilde{\mathbf{M}} \vec{a}_m^{(0)} = x_m \vec{a}_m^{(0)}. \quad (10.100)$$

Por lo que,  $\det(\tilde{\mathbf{M}} - x\tilde{\mathbf{I}}) = 0$ . Así,

$$\begin{aligned} 0 &= (1-x)[-(1+x)(-x)-2](1-x)[-x(-1-x)-2] \\ &= (1-x)^2(x^2+x-2)^2 = (1-x)^2(x+2)^2(x-1)^2 \\ &= (x-1)^4(x+2)^2 \end{aligned} \quad (10.101)$$

En este caso, se tiene que  $x = 1$  es una raíz cuádruple y  $x = -2$  es una raíz doble. Las correcciones a la energía quedan agrupadas de forma similar,

$$w_m^{(1)} = \frac{1}{2}\hbar^2 A_{n1} x_m. \quad (10.102)$$

Los vectores propios se calculan resolviendo el sistema homogéneo. Para la raíz cuádruple,  $x = 1$ ,

$$\begin{aligned} -2a_2 + \sqrt{2}a_3 &= 0 \\ \sqrt{2}a_2 - a_3 &= 0 & a_3 &= \sqrt{2}a_2 \\ -a_4 + \sqrt{2}a_5 &= 0 & a_4 &= \sqrt{2}a_5 \\ \sqrt{2}a_4 - 2a_5 &= 0 \end{aligned} \quad \vec{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \sqrt{2}a_2 \\ \sqrt{2}a_5 \\ a_5 \\ a_6 \end{bmatrix}. \quad (10.103)$$

Por lo tanto, la solución tiene cuatro grados de libertad. Los vectores propios de la raíz doble,  $x = -2$ , son

$$\begin{aligned} 3a_1 &= 0 & a_1 &= 0 \\ a_2 + \sqrt{2}a_3 &= 0 & a_2 &= -\sqrt{2}a_3 \\ \sqrt{2}a_2 + 2a_3 &= 0 & a_3 &= -\sqrt{2}a_5 \\ 2a_4 + \sqrt{2}a_5 &= 0 & a_6 &= 0 \\ \sqrt{2}a_4 + a_5 &= 0 \\ 3a_6 &= 0 \end{aligned} \quad \vec{a} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2}a_3 \\ a_3 \\ a_4 \\ -\sqrt{2}a_4 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (10.104)$$

y presentan dos grados de libertad.

#### La clasificación de los estados del acoplamiento espín-órbita.

La degeneración de estos estados está asociada con su momento angular total,  $\vec{J}$ . Esto es,

$$\begin{aligned} x = 1 &\rightarrow 4 \text{ estados} \rightarrow J = \frac{3}{2} \\ x = -2 &\rightarrow 2 \text{ estados} \rightarrow J = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (10.105)$$

En este caso, el momento angular total es la suma de los dos tipos de momento angular,  $\vec{J} \equiv \vec{L} + \vec{S}$ . Así,

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (10.106)$$

Como  $[\hat{H}_0 + \hat{H}', \hat{J}^2] = 0$  y  $[\hat{H}_0 + \hat{H}', \hat{J}_3] = 0$ , el hamiltoniano y los operadores del momento angular total tienen funciones propias comunes. Entonces, los grados de libertad se fijan de tal forma que las funciones de orden cero también sean las funciones propias de los operadores del momento angular total.

Al aplicar el operador  $\hat{J}^2$  sobre los estados degenerados se tiene que,

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |v_i\rangle &= \hat{L}^2 |v_i\rangle + 2\hat{L} \cdot \hat{S} |v_i\rangle + \hat{S}^2 |v_i\rangle \\ &= 2\hbar^2 |v_i\rangle + 2\hat{L} \cdot \hat{S} |v_i\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2 |v_i\rangle \\ &= \frac{11}{4}\hbar^2 |v_i\rangle + 2\hat{L} \cdot \hat{S} |v_i\rangle \end{aligned} \quad (10.107)$$

El término que proviene del operador de la interacción espín-órbita se reemplaza por una operación matricial,

$$\begin{aligned}\hat{L} \cdot \hat{S} |v_i\rangle &= \sum_{j=1}^g |v_j\rangle \langle v_j | \hat{L} \cdot \hat{S} |v_i\rangle = \sum_{j=1}^g \frac{\hbar^2}{2} M_{ji} |v_j\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^g M_{ij} |v_j\rangle\end{aligned}\quad (10.108)$$

en donde la matriz  $\tilde{\mathbf{M}}$  es simétrica, ecuación (10.98). Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} |v_1\rangle &= \frac{1}{2} |v_1\rangle, & \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} |v_2\rangle &= -\frac{1}{2} |v_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |v_3\rangle, \\ \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} |v_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |v_2\rangle, & \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} |v_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |v_5\rangle, \\ \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} |v_5\rangle &= -\frac{1}{2} |v_5\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |v_4\rangle, & \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} |v_6\rangle &= \frac{1}{2} |v_6\rangle.\end{aligned}\quad (10.109)$$

Este resultado se representa en la forma

$$\left(\hat{L} \cdot \hat{S}\right) \vec{v} = \hat{L} \cdot \hat{S} \begin{bmatrix} |v_1\rangle \\ \vdots \\ |v_g\rangle \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2}{2} \tilde{\mathbf{M}} \begin{bmatrix} |v_1\rangle \\ \vdots \\ |v_g\rangle \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \hbar^2 \tilde{\mathbf{M}} \vec{v}, \quad (10.110)$$

en donde  $\vec{v}$  es un vector columna que contiene a los kets degenerados. Usando la misma notación para los otros operadores, se tiene que

$$\left(\hat{L}^2 + \hat{S}^2\right) \vec{v} = \left(\hat{L}^2 + \hat{S}^2\right) \begin{bmatrix} |v_1\rangle \\ \vdots \\ |v_g\rangle \end{bmatrix} = \frac{11}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} |v_1\rangle \\ \vdots \\ |v_g\rangle \end{bmatrix} = \frac{11}{4} \hbar^2 \vec{v}, \quad (10.111)$$

y

$$\hat{J}^2 \vec{\alpha} = \hbar^2 \left[ \frac{11}{4} \tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{M}} \right] \vec{\alpha} = \tilde{\mathbf{J}}^2 \vec{\alpha}, \quad \tilde{\mathbf{J}}^2 \equiv \hbar^2 \left( \frac{11}{4} \tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{M}} \right). \quad (10.112)$$

En este caso, la matriz del momento angular total resulta ser,

$$\tilde{\mathbf{J}}^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} \frac{15}{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{7}{4} & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & \frac{11}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{11}{4} & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & \frac{7}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{15}{4} \end{bmatrix}. \quad (10.113)$$

Los kets del orden cero son una combinación lineal del conjunto degenerado. Éstos se escriben en la forma siguiente,

$$|\Phi^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^g C_i |v_i\rangle = \vec{C} \cdot \vec{v}. \quad (10.114)$$

Así,

$$\langle v_k | \hat{J}^2 | \Phi^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^g C_i \langle v_k | \hat{J}^2 | v_i \rangle. \quad (10.115)$$

El ket  $|\Phi^{(0)}\rangle$  es un ket propio de  $\hat{J}^2$ ,

$$\hat{J}^2 |\Phi^{(0)}\rangle = \hbar^2 j(j+1) |\Phi^{(0)}\rangle = \hbar^2 j(j+1) \sum_i C_i |v_i\rangle. \quad (10.116)$$

Entonces,

$$\tilde{\mathbf{J}}^2 \vec{C} = \hbar^2 j(j+1) \vec{C}. \quad (10.117)$$

Al sustituir la forma explícita de la matriz, se obtiene

$$\frac{\hat{J}^2}{\hbar^2} \vec{C} = \begin{bmatrix} \frac{15}{4} C_1 \\ \frac{7}{4} C_2 + \sqrt{2} C_3 \\ \sqrt{2} C_2 + \frac{11}{4} C_3 \\ \frac{11}{4} C_4 + \sqrt{2} C_5 \\ \sqrt{2} C_4 + \frac{7}{4} C_5 \\ \frac{15}{4} C_6 \end{bmatrix}. \quad (10.118)$$

(a) Para el grupo de estados con  $x = -2$ ,

$$C_1 = 0, \quad C_2 = -\sqrt{2} C_3, \quad C_5 = -\sqrt{2} C_4, \quad C_6 = 0, \quad (10.119)$$

se tiene que,

$$\frac{\hat{J}^2}{\hbar^2} \vec{C} = \begin{bmatrix} 0 \\ C_3 \sqrt{2} \left(1 - \frac{7}{4}\right) \\ C_3 \left(-2 + \frac{11}{4}\right) \\ C_4 \left(\frac{11}{4} - 2\right) \\ C_4 \sqrt{2} \left(1 - \frac{7}{4}\right) \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{3}{4} \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2} C_3 \\ C_3 \\ C_4 \\ -\sqrt{2} C_4 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{3}{4} \vec{C}. \quad (10.120)$$

Entonces,  $j(j+1) = \frac{3}{4}$  y  $j = \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ . Por lo tanto, estos estados corresponden con  $j = \frac{1}{2}$  y sólo existen dos estados,  $m_j = \pm \frac{1}{2}$ . Por esta razón, hay dos grados de libertad.

(b) En el caso del grupo de estados con  $x = 1$ , se obtiene que hay cuatro estados con  $j = \frac{3}{2}$ .

Finalmente, es necesario aplicar el operador  $\hat{J}_3$  del momento angular total sobre cada estado de referencia,

$$\begin{aligned} \hat{J}_3 \left| \Phi_m^{(0)} \right\rangle &= \hat{J}_3 \sum_{k=1}^g C_k |v_k\rangle = \sum_{k=1}^g C_k \hat{J}_3 |v_k\rangle \\ &= \sum_{k=1}^g C_k (\hat{L}_3 + \hat{S}_3) |v_k\rangle = \hbar \sum_{k=1}^g C_j (m_k + m_{s,k}) |v_k\rangle. \\ &= \hbar m_j \left| \Phi_m^{(0)} \right\rangle = \hbar m_j \sum_{k=1}^g C_k |v_k\rangle \end{aligned} \quad (10.121)$$

Al proyectar, se obtiene una ecuación escalar,

$$\begin{aligned} \left\langle v_i \left| \frac{\hat{J}_3}{\hbar} \right| \Phi_m^{(0)} \right\rangle &= \sum_k C_k (m_k + m_{s,k}) \delta_{ki} = C_i (m_i + m_{s,i}) \\ &= m_j \sum_k C_k \delta_{ki} = m_j C_i \end{aligned} \quad (10.122)$$

El rearrreglo de esta ecuación, lleva a

$$C_i (m_i + m_{s,i} - m_j) = 0. \quad (10.123)$$

Así, para cada uno de los coeficientes se tiene que

$$\begin{aligned} C_1 (m_1 + m_{s,1} - m_j) &= C_1 \left(\frac{3}{2} - m_j\right) = 0, & C_2 \left(\frac{1}{2} - m_j\right) &= 0, \\ C_3 \left(\frac{1}{2} - m_j\right) &= 0, & C_4 \left(-\frac{1}{2} - m_j\right) &= 0, \\ C_5 \left(-\frac{1}{2} - m_j\right) &= 0, & C_6 \left(-\frac{3}{2} - m_j\right) &= 0. \end{aligned} \quad (10.124)$$

Cuando  $x = -2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  están aún sin determinar. Al tomar

$$C_1 = 0, \quad C_2 = -\sqrt{2} C_3, \quad C_5 = -\sqrt{2} C_4, \quad C_6 = 0, \quad (10.125)$$

sólo quedan dos posibilidades,

$$C_3 \left(\frac{1}{2} - m_j\right) = 0, \quad C_4 \left(-\frac{1}{2} - m_j\right) = 0. \quad (10.126)$$

(a) Si  $C_3 \neq 0$ , entonces  $m_j = \frac{1}{2}$ , y  $C_4 = 0$ . Por lo tanto,

$$\vec{C} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2}C_3 \\ C_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = C_3 \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (j = \frac{1}{2}, m_j = \frac{1}{2}). \quad (10.127)$$

De la condición de normalización,  $C_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}$ . Así, el estado con  $j = \frac{1}{2}$  y  $m_j = \frac{1}{2}$  resulta ser

$$|\Phi_1^{(0)}\rangle = \frac{|np_0\alpha\rangle - \sqrt{2}|np_1\beta\rangle}{\sqrt{3}} = |\Phi_{1/2, 1/2}^{(0)}\rangle. \quad (10.128)$$

(b) Si  $C_4 \neq 0$ , entonces  $m_j = -\frac{1}{2}$ , y  $C_3 = 0$ . Por lo tanto,

$$\vec{C} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ C_4 \\ -\sqrt{2}C_4 \\ 0 \end{bmatrix} = C_4 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -\sqrt{2} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2}) \quad (10.129)$$

con  $C_4 = \sqrt{\frac{1}{3}}$  y

$$|\Phi_2^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|np_0\beta\rangle - \sqrt{2}|np_{-1}\alpha\rangle) = |\Phi_{1/2, -1/2}^{(0)}\rangle. \quad (10.130)$$

De forma similar, cuando  $x = 1$ , se tiene los estados siguientes,

$$\begin{aligned} |\Phi_3^{(0)}\rangle &= |np_1\alpha\rangle = |\Phi_{3/2, 3/2}^{(0)}\rangle, \\ |\Phi_4^{(0)}\rangle &= \frac{|np_1\beta\rangle + \sqrt{2}|np_0\alpha\rangle}{\sqrt{3}} = |\Phi_{3/2, 1/2}^{(0)}\rangle, \\ |\Phi_5^{(0)}\rangle &= \frac{\sqrt{2}|np_0\beta\rangle + |np_{-1}\alpha\rangle}{\sqrt{3}} = |\Phi_{3/2, -1/2}^{(0)}\rangle, \\ |\Phi_6^{(0)}\rangle &= |np_{-1}\beta\rangle = |\Phi_{3/2, -3/2}^{(0)}\rangle, \end{aligned} \quad (10.131)$$

Para los estados del orden cero obtenidos, el efecto de la interacción espín-órbita se calcula fácilmente,

$$\begin{aligned} \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} |\Phi_{j, m_j}^{(0)}\rangle &= \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2\hbar^2} |\Phi_{j, m_j}^{(0)}\rangle \\ &= \frac{j(j+1) - 2 - \frac{3}{4}}{2} |\Phi_{j, m_j}^{(0)}\rangle. \\ &= \frac{1}{2} [j(j+1) - \frac{11}{4}] |\Phi_{j, m_j}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (10.132)$$

Así, para  $j = \frac{1}{2}$  se obtiene un valor de  $-\hbar^2$ . Mientras que, para  $j = \frac{3}{2}$  resulta ser  $\frac{1}{2}\hbar^2$ .

## 10.4 La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.

La evolución temporal de los sistemas microscópicos proviene de la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo,

$$\hat{H}_0\Psi(\vec{r}, t) = \hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (10.133)$$

Cuando el operador hamiltoniano  $\hat{H}_0$  no depende del tiempo, esta ecuación es separable y la función de onda se escribe en la forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = f(t)u(\vec{r}). \quad (10.134)$$

Las funciones espaciales,  $u_n(\vec{r})$ , son las funciones propias del operador  $\hat{H}_0$ . Mientras que, la parte temporal está dada por  $f_n(t) = \exp[-iE_n t/\hbar]$ , en donde  $E_n$  es el valor propio asociado con la función propia  $u_n$ . Por lo tanto, la solución general toma la forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n u_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (10.135)$$

en donde los coeficientes  $a_n$  satisfacen la condición

$$\sum_n |a_n|^2 = 1, \quad (10.136)$$

para mantener a la solución normalizada.

Cuando el sistema anterior está en la presencia de un campo de fuerza dependiente del tiempo, esta situación nueva queda descrita por el hamiltoniano  $\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$ . En este caso, la función de onda es la solución de la ecuación de Schrödinger asociada con el operador hamiltoniano nuevo,

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}') \Phi(\vec{r}, t) = \hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (10.137)$$

Ahora, la ecuación de Schrödinger no es separable. Sin embargo, la solución se escribe en la forma siguiente,

$$\Phi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (10.138)$$

en donde las funciones  $a_n(t)$  están determinadas por la ecuación (10.137). Así, se tiene que,

$$\sum_n \hat{H}' [u_n(\vec{r}) a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}] = \hbar \sum_n u_n(\vec{r}) \frac{da_n}{dt} e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (10.139)$$

La proyección sobre el bra  $\langle u_k |$  conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales para las funciones  $a_k(t)$ ,

$$\frac{da_k}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle a_n(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar}. \quad (10.140)$$

#### 10.4.1 El tratamiento perturbativo.

Para incluir al operador hamiltoniano  $\hat{H}'$  como una perturbación es conveniente introducir un parámetro de acoplamiento,  $\lambda$ , en el hamiltoniano auxiliar,

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'. \quad (10.141)$$

Las soluciones del hamiltoniano auxiliar dependen del parámetro de acoplamiento. Por lo tanto, las funciones  $a_n(t)$  se desarrollan como series de Taylor con respecto a  $\lambda$ ,

$$a_n(t) = a_n^{(0)}(t) + \lambda a_n^{(1)}(t) + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j a_n^{(j)}(t). \quad (10.142)$$

Al sustituir la serie anterior en la ecuación (10.140), se tiene que,

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \frac{da_k^{(j)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \lambda \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j a_n^{(j)}(t) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^{\infty} \lambda^l \sum_n \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle a_n^{(l-1)}(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \end{aligned} \quad (10.143)$$

De la igualdad de las series en  $\lambda$ , se obtienen las ecuaciones siguientes,

$$\begin{aligned} \frac{da_k^{(0)}}{dt} &= 0 \\ \frac{da_k^{(j)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle a_n^{(j-1)}(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar}, \quad j > 0 \end{aligned} \quad (10.144)$$

La ecuación del orden cero indica que las funciones  $a_k^{(0)}$  son constantes,

$$a_k^{(0)}(t) = A_k = \text{const.} \quad (10.145)$$

- **Ejemplo 10.9.** Considere que, en  $t = 0$ , el sistema se encuentra en el estado no perturbado  $|u_m\rangle$ . Entonces,  $a_m(0) = 1$  y  $a_k(0) = 0$ , para  $k \neq m$ . Adicionalmente, todas las constantes  $A_k$  son cero, excepto por  $A_m$ , que es igual a uno,  $a_k^{(0)} = A_k = \delta_{km}$ . Además,  $a_k^{(j)}(0) = 0$ , para  $j > 0$ . Así, a primer orden,

$$\begin{aligned} \frac{da_k^{(1)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle a_n^{(0)}(t) e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \delta_{nm} \langle u_k | \hat{H}' | u_n \rangle e^{i(E_k - E_n)t/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \langle u_k | \hat{H}' | u_m \rangle e^{i(E_k - E_m)t/\hbar} \end{aligned} \quad (10.146)$$

Con este nivel de aproximación,  $|a_k^{(1)}(t)|^2$  representa la probabilidad de la transición del estado  $|m\rangle$  al estado  $|k\rangle$ , al tiempo  $t$ .

#### 10.4.2 Ejemplo. La perturbación armónica.

Una perturbación armónica está representada por un operador hermitiano de la forma siguiente,

$$\hat{H}'(t) = \hat{h}' e^{-i\omega t} + \hat{h}'^\dagger e^{i\omega t}, \quad (10.147)$$

en donde el operador  $\hat{h}'$  es independiente del tiempo y  $\omega > 0$ . En este caso, la ecuación (10.146) queda así,

$$\frac{da_k^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[ e^{i(\omega_{km} - \omega)t} h'_{km} + e^{i(\omega_{km} + \omega)t} h'^*_{mk} \right], \quad (10.148)$$

con  $h'_{km} \equiv \langle k | \hat{h}' | m \rangle$  y  $\hbar\omega_{km} \equiv E_k - E_m$ . Al integrar la ecuación anterior, se tiene que,

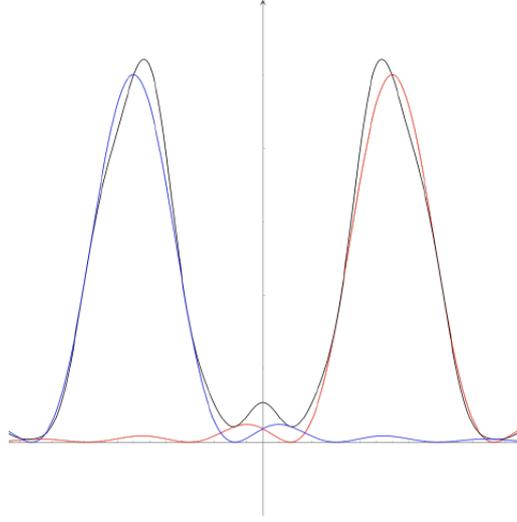
$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[ h'_{km} \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1}{\omega_{km} - \omega} + h'^*_{mk} \frac{e^{i(\omega_{km} + \omega)t} - 1}{\omega_{km} + \omega} \right]. \quad (10.149)$$

La ecuación anterior toma una forma más sencilla cuando uno de los denominadores se acerca a cero.

- (a) Para  $\omega \approx \omega_{km}$ , con  $\omega_{km} > 0$  (cuando hay absorción de la radiación), el primer sumando toma el valor más grande y

$$\begin{aligned} |a_k^{(1)}|^2 &\approx \frac{|h'_{km}|^2}{\hbar^2} \frac{|e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1|^2}{(\omega_{km} - \omega)^2} \\ &= \frac{4|h'_{km}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[ \frac{1}{2}(\omega_{km} - \omega)t \right]}{(\omega_{km} - \omega)^2}, \quad (\omega \approx \omega_{km}) \end{aligned} \quad (10.150)$$

La probabilidad de la transición se muestra en la Figura 10.3.



**Figura 10.3:** La probabilidad de la transición del estado  $m$  al  $k$ , en función de la frecuencia,  $\omega$ . La línea negra representa las ecuación (10.149). Mientras que, la roja a la (10.150) y la azul a la (10.151).

- (b) En forma similar, para  $\omega \approx -\omega_{km}$ , con  $\omega_{km} < 0$  (para la emisión inducida de la radiación), se tiene que,

$$\begin{aligned} |a_k^{(1)}|^2 &\approx \frac{|h'_{km}|^2}{\hbar^2} \frac{|e^{i(\omega_{km}+\omega)} - 1|^2}{(\omega_{km} + \omega)^2} \\ &= \frac{4|h'_{km}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{km} + \omega)t\right]}{(\omega_{km} + \omega)^2}, \quad (\omega \approx -\omega_{km}) \end{aligned} \quad (10.151)$$

Cuando existe un grupo de estados cercanos al estado  $|k\rangle$ , la frecuencia de cada transición es muy cercana para todos. En el caso con  $E_k > E_m$ , se tiene que la probabilidad de la transición, ecuación (10.150), toma la forma siguiente,

$$|a_{\{k\}}^{(1)}|^2 \approx \frac{4}{\hbar^2} \int |h'_{km}|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{km} - \omega}{2}t\right) \frac{\rho_\omega(\omega_{km})}{(\omega_{km} - \omega)^2} d\omega_{km}, \quad (10.152)$$

en donde  $\rho_\omega(\omega_{km})$  es la densidad estados alrededor de  $\omega_{km}$ . Es importante comentar que el integrando toma valores más grandes para  $\omega \approx \omega_{km}$ , como se muestra en la Figura 10.3. A la expresión de la ecuación (10.152) se le llama la regla de oro de Fermi.

### 10.4.3 Ejemplo. La absorción de la radiación electromagnética.

La energía potencial debida a la interacción entre un electrón y una onda de amplitud  $A$ , que viaja en la dirección del eje  $z$ , está dada por

$$\hat{H}' = eAz \cos \omega t = \frac{1}{2}eAz (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (10.153)$$

Al utilizar la teoría de perturbaciones a primer orden, se tiene que la probabilidad de la transición del estado  $|m\rangle$  al estado  $|k\rangle$ , ecuación (10.150), toma la forma

$$|a_k^{(1)}|^2 \approx \left| \frac{eAz z_{km}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{km} - \omega)t\right]}{(\omega_{km} - \omega)^2}. \quad (10.154)$$

en donde

$$\hat{h}' = \frac{1}{2}eAz. \quad (10.155)$$

Así, es necesario que la integral  $z_{km} \equiv \langle k|\hat{z}|m\rangle$  sea distinta de cero para que la probabilidad no se anule y la transición esté permitida.

Cuando la onda viaja en la dirección del vector unitario  $\vec{K}$ , el operador hamiltoniano de la interacción toma la forma

$$\hat{H}' = eA (\vec{K} \cdot \vec{r}) \cos \omega t. \quad (10.156)$$

En este caso, aparecen las otras componentes del vector  $\vec{r}$ .

#### 10.4.4 Ejemplo. La absorción de la radiación por un sistema con un potencial central.

En un sistema con un potencial central, los estados están caracterizados por tres números cuánticos,

$$|nlm\rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega). \quad (10.157)$$

La parte angular corresponde a las funciones propias de los operadores del momento angular orbital. Los elementos de matriz del operador  $\hat{z}$  tienen la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \langle n'l'm'|\hat{z}|nlm\rangle &= \langle n'l'm'|r \cos \theta|nlm\rangle \\ &= \langle R_{n'l'}|r|R_{nl}\rangle \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle l'm'|Y_{10}|lm\rangle. \end{aligned} \quad (10.158)$$

La integral angular se evalúa usando la identidad

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{10}Y_{lm} &= \sqrt{\frac{(l+1+m)(l+1-m)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m} \\ &+ \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m}. \end{aligned} \quad (10.159)$$

Entonces, el elemento de matriz  $\langle l'm'|Y_{10}|lm\rangle$  es distinto de cero cuando  $m = m'$  y  $l' = l \pm 1$ .

A la relación que hay entre los números cuánticos de los estados involucrados en una transición electrónica permitida se le denomina la regla de selección. Por lo tanto, para la interacción entre una onda que viaja en la dirección del eje  $z$  y un sistema monoeléctrico con un potencial central, la regla de selección es,

$$\Delta m = 0, \quad \Delta l = \pm 1. \quad (10.160)$$

Cuando la onda viaja en una dirección arbitraria, ecuación (10.156), la regla de selección toma la forma

$$\Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta l = \pm 1. \quad (10.161)$$

## 10.5 Problemas.

- Use la teoría de perturbaciones de los estados no degenerados para obtener expresiones de las correcciones del tercer orden a la energía y del segundo orden a la función de onda.
- El operador hamiltoniano del oscilador armónico en un campo de fuerza constante es  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2 - Fx$ . Use la teoría de perturbaciones para obtener:
  - $\Phi_m^{(0)} + \Phi_m^{(1)}$ .
  - $w_m^{(0)} + w_m^{(1)} + w_m^{(2)}$ .
  - $\langle \Phi_m^{(0)} + \Phi_m^{(1)}|\hat{x}|\Phi_m^{(0)} + \Phi_m^{(1)}\rangle$ .
  - $\langle \Phi_m^{(0)} + \Phi_m^{(1)}|\hat{H}|\Phi_m^{(0)} + \Phi_m^{(1)}\rangle$ .
  - Las correcciones del tercero y cuarto orden a la energía.
  - Las correcciones del segundo y tercer orden a la función de onda.
- Para el operador hamiltoniano  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2 + c$ , en donde  $c$  es una constante, calcule:
  - Las correcciones del primero y segundo orden a la energía.
  - Las correcciones del primero y segundo orden a la función de onda.
 Use al oscilador armónico como el sistema de referencia.

4. Una partícula de masa  $\mu$  se mueve en el intervalo  $[-a, a]$ , con un potencial de la forma

$$V(x) = \begin{cases} \infty & |x| > a \\ A \left(1 - \frac{|x|}{a}\right) & |x| < a \end{cases}.$$

Utilice como sistema de referencia a la partícula encerrada.

- (a) Calcule la corrección del primer orden a la energía.
  - (b) Evalúe el resultado para  $A = \pm \frac{1}{10}E_1$ .
5. Considere al operador hamiltoniano  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2 + \beta x^3$ , en donde  $\beta$  es una constante. Use al oscilador armónico como el sistema de referencia. Calcule:
- (a) El braket  $\langle j|x^3|k\rangle$ .
  - (b) Las correcciones del primero y segundo orden a la energía.
  - (c) La corrección del primer orden a la función de onda.
6. Se tiene el operador hamiltoniano  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2 + \gamma x^4$ , en donde  $\gamma$  es una constante. Use al oscilador armónico como el sistema de referencia. Calcule:
- (a) El braket  $\langle j|x^4|k\rangle$ .
  - (b) Las correcciones del primero y segundo orden a la energía.
  - (c) La corrección del primer orden a la función de onda.
7. Los kets  $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |g\rangle$  son kets degenerados del operador  $\hat{O}$ . Demuestre que la combinación lineal  $|f\rangle = \sum_{j=1}^g a_j |j\rangle$  es un ket propio del operador  $\hat{O}$  con el mismo valor propio que los kets degenerados.
8. Utilice los operadores de ascenso y descenso del momento angular orbital y del espín para obtener una expresión del operador  $\hat{L} \cdot \hat{S}$ . Verifique que se obtiene la forma de la ecuación (10.95).
9. Obtenga los vectores propios de la matriz de la ecuación (10.100) para los dos vectores propios calculados en el texto.
10. A partir de la ecuación (10.107), evalúe los elementos de la matriz  $\hat{J}^2$ ,  $J_{kl}^2 = \langle v_k | \hat{J}^2 | v_l \rangle$ . Verifique que se obtiene la matriz de la ecuación (10.113).
11. Obtenga los valores propios de la matriz de la ecuación (10.113).
12. Verifique que los vectores de las ecuaciones (10.103-104) son vectores propios de la matriz de la ecuación (10.113). Identifique el valor propio y el valor de número cuántico del momento angular total,  $J$ .
13. Repita el procedimiento del texto para obtener los kets de la ecuación (10.131). Estos kets son kets propios de los operadores  $\hat{J}^2$  y  $\hat{J}_3$ .
14. Sustituya la ecuación (10.134) en la (10.133) y resuelva para las funciones  $f(t)$  y  $u(\vec{r})$ .
15. Demuestre que la ecuación (10.135) es la solución de la ecuación (10.133).
16. Demuestre que la condición de la normalización de la función de onda (10.135) conduce a la ecuación (10.136).
17. Verifique que el operador de la ecuación (10.147) es hermitiano.
18. Verifique que las ecuaciones (10.149-150) provienen de la (10.148), con las aproximaciones descritas en el texto.
19. Sustituya la ecuación (10.157) en la (10.154) y simplifique el braket del operador  $\hat{z}$ .

## 11. La suma de los momentos angulares.

La presencia de los diferentes tipos del momento angular, orbital y del espín, y de más de una partícula produce un momento angular total, sumado vectorialmente. Debido a que las componentes del momento angular no conmutan entre sí, no es posible determinar todas las componentes de la suma de los vectores. Por esta razón, es necesario contar con un método para sumar los momentos angulares en la mecánica cuántica.

Sean  $\vec{J}_1$  y  $\vec{J}_2$  dos momentos angulares, el momento angular total,  $\vec{J}$ , es la suma de ambos,

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2, \quad (11.1)$$

en donde los operadores de las partes conmutan,  $[\vec{J}_1, \vec{J}_2] = 0$ , debido a que actúan sobre coordenadas diferentes. Como consecuencia, el momento angular total también conmuta con sus partes,  $[\vec{J}, \vec{J}_k] = 0$ .

Para identificar a las funciones propias del momento angular total es necesario contar con un conjunto de operadores que conmuten. En este caso, estas funciones son las funciones propias de dichos operadores. Normalmente se consideran dos opciones.

- La primera opción toma al conjunto de los operadores de los momentos angulares individuales,  $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{13}, \hat{J}_{23}\}$ . Para estos operadores, los kets propios son  $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ , que consisten en el producto directo del conjunto de kets propios de cada operador individual de momento angular. A este conjunto de kets se le denomina la base desacoplada.
- La segunda opción consiste en tomar a los operadores  $\{\hat{J}^2, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_z\}$ . Estos operadores tienen los siguientes kets propios,  $|j, j_1, j_2, m_j\rangle$ , y se les llama la base acoplada.

Es importante mencionar que ambos conjuntos de kets forman una base del mismo espacio vectorial y, por tanto, son matemáticamente equivalentes. Sin embargo, una base puede ser mas cómoda que otra para alguna aplicación particular.

Un ket de la base desacoplada,  $|D\rangle \equiv |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ , cumple con las propiedades siguientes,

$$\hat{J}_k^2 |D\rangle = j_k(j_k + 1)\hbar^2 |D\rangle, \quad \hat{J}_{k3} |D\rangle = m_k \hbar |D\rangle. \quad (11.2)$$

Mientras que, para un ket de la base acoplada,  $|A\rangle \equiv |j, j_1, j_2, m_j\rangle$ ,

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |A\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |A\rangle \\ \hat{J}_k^2 |A\rangle &= j_k(j_k+1)\hbar^2 |A\rangle. \\ \hat{J}_z |A\rangle &= m \hbar |A\rangle \end{aligned} \quad (11.3)$$

### 11.1 Los valores propios.

Para determinar a los valores propios del momento angular total es necesario analizar con más detalle ambos conjuntos. El momento angular total es la suma vectorial de los momentos individuales, ecuación (11.1). Entonces,

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{13} + \hat{J}_{23}. \quad (11.4)$$

Si se aplica este operador sobre un ket de la base desacoplada, se encuentra que es ket propio del operador  $\hat{J}_z$ ,

$$\hat{J}_z |D\rangle = \hat{J}_{13} |D\rangle + \hat{J}_{23} |D\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |D\rangle = m\hbar |D\rangle. \quad (11.5)$$

Esto es, el ket  $|D\rangle$  es un ket propio del operador  $\hat{J}_z$ . Pero, de acuerdo con la ecuación (11.3), el valor propio es  $m_j$ . Así que,  $m_j = m_1 + m_2$ , Además,

$$\begin{aligned} (m_j)_{\max} &= (m_1)_{\max} + (m_2)_{\max} = j_1 + j_2, \\ (m_j)_{\min} &= (m_1)_{\min} + (m_2)_{\min} = -(j_1 + j_2). \end{aligned} \quad (11.6)$$

Por lo tanto, el valor más grande que se puede obtener de  $j$  es

$$j_{\max} = j_1 + j_2, \quad (11.7)$$

y, los valores de  $m_j$  correspondientes son

$$m_j = -(j_{\max}), \dots, j_{\max} = -(j_1 + j_2), \dots, j_1 + j_2. \quad (11.8)$$

Para determinar el valor mínimo de  $j$  es necesario conocer el número de kets que hay en la base desacoplada. Estos kets provienen de un producto directo,

$$|D\rangle = |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle. \quad (11.9)$$

Entonces, hay  $n = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  kets en la base desacoplada. Este es el mismo número de kets que hay en la base acoplada. Ya que, ambos conjuntos son bases del mismo espacio vectorial. Por lo que,

$$n = \sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}=j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1). \quad (11.10)$$

Al igualar ambas expresiones y resolver para  $j_{\min}$ , se tiene que,  $j_{\min} = |j_1 - j_2|$ . Así,

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2. \quad (11.11)$$

### 11.2 Las funciones propias.

Dado que ambos conjuntos de kets forman una base del mismo espacio, los kets de la base acoplada son una combinación lineal de la base desacoplada,

$$|jj_1 j_2 m_j\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{m_1, m_2}^{j, m_j}(j_1, j_2) |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle, \quad (11.12)$$

en donde los coeficientes son las proyecciones siguientes,

$$C_{m_1 m_2}^{j, m_j}(j_1, j_2) = \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | jj_1 j_2 m_j \rangle. \quad (11.13)$$

Estas proyecciones se denominan los coeficientes de Clebsh-Gordan o los símbolos  $3j$ . Dichos coeficientes garantizan que los kets de la base acoplada sean kets propios de los operadores  $\{\hat{J}^2, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_z\}$ . A continuación, se muestran algunos ejemplos en donde se calculan estos coeficientes.

### 11.3 Ejemplo. El momento angular total de un átomo hidrogenoide.

En un átomo hidrogenoide, el momento angular total del electrón es la suma de su momento angular orbital,  $\vec{L}$ , y del espín,  $\vec{S}$ , con  $s = \frac{1}{2}$ ,

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 &= (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S} + \hat{S}^2 \\ &= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_3\hat{S}_3 + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ \\ \hat{J}_z &= \hat{L}_3 + \hat{S}_3\end{aligned}\quad (11.14)$$

En general, los kets de la base acoplada satisfacen la ecuación de valores propios

$$\left(\frac{\hat{J}^2}{\hbar^2}\right) |j l s m_j\rangle = j(j+1) |j l s m_j\rangle. \quad (11.15)$$

Por lo que, al sustituir la ecuación (11.12) en la (11.15) y proyectar sobre el bra  $\langle l s; m' m'_s |$ , se tiene que,

$$\sum_{m, m_s} C_{m, m_s}^{j, m_j}(l, s) \left\langle l s; m' m'_s \left| \frac{\hat{J}^2}{\hbar^2} \right| l s; m m_s \right\rangle = j(j+1) C_{m', m'_s}^{j, m_j}(l, s). \quad (11.16)$$

O bien,

$$\sum_{m, m_s} C_{m, m_s}^{j, m_j}(l, s) (J^2)_{m', m'_s; m, m_s} = j(j+1) C_{m', m'_s}^{j, m_j}(l, s). \quad (11.17)$$

Usando la notación matricial, la ecuación anterior se escribe en la forma siguiente,

$$\vec{J}^2 \vec{C} = j(j+1) \vec{C}. \quad (11.18)$$

En este caso, la matriz del momento angular total contiene los elementos

$$\begin{aligned}(J^2)_{m', m'_s; m, m_s} &= \left\langle l s; m', m'_s \left| \frac{\hat{J}^2}{\hbar^2} \right| l s; m, m_s \right\rangle \\ &= l(l+1) \delta_{m, m'} \delta_{m_s, m'_s} + s(s+1) \delta_{m, m'} \delta_{m_s, m'_s} \\ &\quad + 2m m_s \delta_{m, m'} \delta_{m_s, m'_s} \\ &\quad + \sqrt{(l-m+1)(l+m)(s+m_s+1)(s-m_s)} \cdot \\ &\quad \quad \delta_{m-1, m'} \delta_{m_s+1, m'_s} \\ &\quad + \sqrt{(l+m+1)(l-m)(s-m_s+1)(s+m_s)} \\ &\quad \quad \delta_{m+1, m'} \delta_{m_s-1, m'_s}\end{aligned}\quad (11.19)$$

En forma similar,

$$\left(\frac{\hat{J}_z}{\hbar}\right) |j l s m_j\rangle = m_j |j l s m_j\rangle, \quad (11.20)$$

y para las componentes,

$$\sum_{m, m_s} C_{m, m_s}^{j, m_j}(l, s) \left\langle l s; m', m'_s \left| \frac{\hat{J}_z}{\hbar} \right| l s; m, m_s \right\rangle = m_j C_{m', m'_s}^{j, m_j}(l, s). \quad (11.21)$$

Esto es,

$$\sum_{m, m_s} C_{m, m_s}^{j, m_j}(l, s) (m + m_s) \delta_{m, m'} \delta_{m_s, m'_s} = (m' + m_s) C_{m', m'_s}^{j, m_j}(l, s). \quad (11.22)$$

Por lo tanto, al igualar los resultados de las ecuaciones (11.21-22), se tiene que

$$[m_j - (m + m_s)] C_{m', m'_s}^{j, m_j}(l, s) = 0. \quad (11.23)$$

Entonces, cuando

$$m_j = m + m_s, \quad (11.24)$$

el coeficiente puede ser distinto de cero. Mientras que, en el caso contrario,  $m_j \neq m + m_s$ ,

$$C_{m, m_s}^{j, m_j}(l, s) = 0, \quad (m_j \neq m + m_s). \quad (11.25)$$

Adicionalmente, algunos coeficientes son cero aún cuando la condición  $m_j = m + m_s$  se cumple. El valor de todos los coeficientes proviene de la solución de la ecuación (11.18), para cada uno de los valores de  $j$  en el intervalo  $|l - s| \leq j \leq l + s$ .

Para determinar a todos los coeficientes, es necesario aplicar la condición de normalización. Así,

$$1 = \langle j l s m_j | j l s m_j \rangle = \sum_{m, m_s} \left| C_{m, m_s}^{j, m_j}(l, s) \right|^2 = \vec{C} \cdot \vec{C} = \sum_{m_s} \left| C_{m_j - m_s, m_s}^{j, m_j} \right|^2. \quad (11.26)$$

### 11.3.1 Los orbitales del tipo $s$ .

Para los orbitales del tipo  $s$ ,  $l = 0$  y  $s = \frac{1}{2}$ . En este caso, la matriz del momento angular total toma la forma

$$\begin{array}{c|cc} & \mathbf{J}^2 & \begin{matrix} (m, m_s) \\ (0, \frac{1}{2}) & (0, -\frac{1}{2}) \end{matrix} \\ \hline (m', m'_s) & (0, \frac{1}{2}) & \begin{matrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{matrix} \\ & (0, -\frac{1}{2}) & \end{array}$$

Observe que, en este ejemplo, la matriz  $\tilde{\mathbf{J}}^2$  es diagonal en la base desacoplada. Por lo tanto,

$$j(j+1) = \frac{3}{4}, \quad (11.27)$$

y  $j = j_{\max} = j_{\min} = \frac{1}{2}$ . Adicionalmente,

$$\left| \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \left| Y_{00} \alpha \right\rangle, \quad \left| \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left| Y_{00} \beta \right\rangle. \quad (11.28)$$

### 11.3.2 Los orbitales del tipo $p$ .

En este caso,  $l = 1$  y  $s = \frac{1}{2}$ . Entonces, la matriz del momento angular queda en la forma

$$\begin{array}{c|cccccc} \mathbf{J}^2 & (1, \frac{1}{2}) & (1, -\frac{1}{2}) & (0, \frac{1}{2}) & (0, -\frac{1}{2}) & (-1, \frac{1}{2}) & (-1, -\frac{1}{2}) \\ \hline (1, \frac{1}{2}) & \frac{15}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ (1, -\frac{1}{2}) & 0 & \frac{7}{4} & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ (0, \frac{1}{2}) & 0 & \sqrt{2} & \frac{11}{4} & 0 & 0 & 0 \\ (0, -\frac{1}{2}) & 0 & 0 & 0 & \frac{11}{4} & \sqrt{2} & 0 \\ (1, \frac{1}{2}) & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & \frac{7}{4} & 0 \\ (-1, \frac{1}{2}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{15}{4} \end{array}$$

Los valores de  $j$  provienen de los valores propios de la matriz  $\tilde{\mathbf{J}}^2$ ,

$$\begin{aligned} \left| \mathbf{J}^2 - x \mathbf{I} \right| &= \left( \frac{15}{4} - x \right)^2 \left[ \left( \frac{7}{4} - x \right) \left( \frac{11}{4} - x \right) - 2 \right]^2 \\ &= \left( \frac{15}{4} - x \right)^2 \left( \frac{77}{16} - \frac{9}{2}x + x^2 - 2 \right)^2 \\ &= \left( \frac{15}{4} - x \right)^2 \left[ x^2 - 2\frac{9}{4}x + \frac{45}{16} \right]^2 \\ &= \left( \frac{15}{4} - x \right)^2 \left[ x^2 - 2\frac{9}{4}x + \left( \frac{9}{4} \right)^2 - \frac{81}{16} + \frac{45}{16} \right]^2 \\ &= \left( \frac{15}{4} - x \right)^2 \left( x - \frac{9}{4} - \frac{6}{4} \right)^2 \left( x - \frac{9}{4} + \frac{6}{4} \right)^2 \\ &= \left( x - \frac{15}{4} \right)^4 \left( x - \frac{3}{4} \right)^2 \end{aligned} \quad (11.29)$$

Así,  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ . Por lo que, los valores de  $j$  cumplen con la condición siguiente,

$$l + s = \frac{3}{2} \geq j \geq |l - s| = \frac{1}{2}, \quad (11.30)$$

Primero, se resuelve para  $j = \frac{3}{2}$ . Cuando  $m_j = \frac{3}{2}$ , el único coeficiente distinto de cero de la ecuación (11.23) es

$$c_1 \equiv C_{1, 1/2}^{3/2, 3/2} \left(1, \frac{1}{2}\right). \quad (11.31)$$

Entonces,

$$\vec{C} = c_1 [1, 0, 0, 0, 0, 0] = [1, 0, 0, 0, 0, 0], \quad (11.32)$$

y,

$$\left|\frac{3}{2}, 1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle = \left|11; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = |Y_{11}\alpha\rangle. \quad (11.33)$$

Para  $m_j = \frac{1}{2}$ , sólo dos coeficientes de la ecuación (11.23) no se anulan,

$$c_2 \equiv C_{1, -1/2}^{3/2, 1/2} \left(1, \frac{1}{2}\right), \quad c_3 \equiv C_{0, 1/2}^{3/2, 1/2} \left(1, \frac{1}{2}\right). \quad (11.34)$$

Así,

$$\tilde{\mathbf{J}}^2 \vec{C} = \tilde{\mathbf{J}}^2 [0, c_2, c_3, 0, 0, 0] = \frac{15}{4} \vec{C}, \quad (11.35)$$

que equivale al sistema de ecuaciones siguiente,

$$\frac{7}{4}c_2 + \sqrt{2}c_3 = \frac{15}{4}c_2, \quad \sqrt{2}c_2 + \frac{11}{4}c_3 = \frac{15}{4}c_3. \quad (11.36)$$

Por lo que,  $c_3 = \sqrt{2}c_2$ . Entonces,

$$\vec{C} = c_2 [0, 1, \sqrt{2}, 0, 0, 0], \quad \left|\frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |Y_{11}\beta\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |Y_{01}\alpha\rangle, \quad (11.37)$$

y,

$$C_{1, -1/2}^{3/2, 1/2} \left(1, \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\frac{1}{3}}, \quad C_{0, 1/2}^{3/2, 1/2} \left(1, \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (11.38)$$

En forma similar,

$$\begin{aligned} \left|\frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |Y_{10}\beta\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |Y_{1, -1}\alpha\rangle, \\ \left|\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} |Y_{10}\beta\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |Y_{1, -1}\alpha\rangle, \\ \left|\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}} |Y_{11}\beta\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |Y_{10}\alpha\rangle, \\ \left|\frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle &= |Y_{1, -1}\beta\rangle. \end{aligned} \quad (11.39)$$

Ambos conjuntos de kets forman dos bases distintas del mismo espacio vectorial. Entonces, ambas bases están relacionadas a través de una transformación lineal,

$$\begin{bmatrix} \left|\frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \\ \vdots \\ \left|\frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle \\ \text{-----} \\ \left|\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1, 1/2}^{3/2, 3/2} & C_{1, -1/2}^{3/2, 3/2} & \cdots & C_{-1, -1/2}^{3/2, 3/2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{1, 1/2}^{3/2, -3/2} & C_{1, -1/2}^{3/2, -3/2} & \cdots & C_{-1, -1/2}^{3/2, -3/2} \\ \text{-----} & \text{-----} & & \text{-----} \\ C_{1, 1/2}^{1/2, 1/2} & C_{1, -1/2}^{1/2, 1/2} & \cdots & C_{-1, -1/2}^{1/2, 1/2} \\ C_{1, 1/2}^{1/2, -1/2} & C_{1, -1/2}^{1/2, -1/2} & \cdots & C_{-1, -1/2}^{1/2, -1/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \left|1, \frac{1}{2}; 1, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|1, \frac{1}{2}; 1, -\frac{1}{2}\right\rangle \\ \vdots \\ \left|1, \frac{1}{2}; -1, -\frac{1}{2}\right\rangle \end{bmatrix}. \quad (11.40)$$

Esto es,

$$\vec{X}_{\text{aco}} = \tilde{\mathbf{C}} \vec{X}_{\text{des}}. \quad (11.41)$$

O bien,

$$\vec{X}_{\text{aco}} = \begin{bmatrix} |j_{\text{max}} j_1 j_2 j_{\text{max}}\rangle \\ \vdots \\ |j_{\text{min}} j_1 j_2, -j_{\text{min}}\rangle \end{bmatrix} = \tilde{\mathbf{C}} \begin{bmatrix} |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle \\ \vdots \\ |j_1, j_2; -j_1, -j_2\rangle \end{bmatrix}. \quad (11.42)$$

Observe que los renglones de la matriz  $\tilde{\mathbf{C}}$  corresponden a las componentes de los vectores propios de los operadores  $\hat{J}^2$  y  $\hat{J}_z$ ,

$$\tilde{\mathbf{C}}(l=1, s=\frac{1}{2}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.43)$$

### 11.3.3 Los orbitales del tipo $d$ .

El mismo procedimiento se aplica para los orbitales del tipo  $d$ . La matriz de los coeficientes de Clebsh-Gordan es la siguiente,

$$\tilde{\mathbf{C}}(2, \frac{1}{2}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{5}} & \sqrt{\frac{4}{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{5}} & \sqrt{\frac{3}{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{5}} & \sqrt{\frac{2}{5}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{4}{5}} & \sqrt{\frac{1}{5}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\sqrt{\frac{4}{5}} & \sqrt{\frac{1}{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{5}} & \sqrt{\frac{2}{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{5}} & -\sqrt{\frac{3}{5}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{5}} & -\sqrt{\frac{4}{5}} & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.44)$$

## 11.4 Problemas.

1. Evalúe la suma de la ecuación (11.10) y resuelva para  $j_{\text{min}}$ .
2. Utilice las relaciones de la ecuación (11.14) para evaluar los brakets de las ecuaciones (11.19) y (11.21).
3. Obtenga los valores y vectores propios de la matriz  $\tilde{\mathbf{J}}^2$  de la sección 11.3.1.
4. Resuelva la ecuación (11.35) y normalice el vector de la solución.
5. Repita el procedimiento de la sección 11.3.2 y verifique que los vectores propios restantes de la matriz  $\tilde{\mathbf{J}}^2$  corresponden a los de la ecuación (11.39).
6. Verifique que la matriz de los coeficientes de Clebsh-Gordan, para  $l=2$  y  $s=\frac{1}{2}$ , corresponde a la ecuación (11.44).

## 12. Los átomos polieletrónicos.

Entre los sistemas cuánticos más sencillos de interés en la química, están los átomos polieletrónicos. Como ya se comentó anteriormente, sólo para los átomos hidrogenoides es posible obtener la solución exacta. La presencia del operador de la repulsión electrónica impide la separación de la ecuación de Schrödinger en ecuaciones de menor complejidad. Por esta razón, en este capítulo se plantean diferentes modelos para obtener algunas descripciones aproximadas de la estructura electrónica de los sistemas atómicos. También, se analiza aquí el problema de la búsqueda de la solución exacta.

El hamiltoniano de un sistema atómico con  $N$  electrones tiene la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Zq^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + q^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (12.1)$$

en donde

$$\begin{aligned} \hat{T} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, & \hat{V} &\equiv \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, & \hat{V}_{ne} &\equiv -Zq^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i}, \\ \hat{V}_{ee} &\equiv q^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \frac{q^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{q^2}{2} \sum_{ij} ' \frac{1}{r_{ij}}, & q^2 &\equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \end{aligned} \quad (12.2)$$

La suma primada indica que los índices de la suma no pueden ser iguales. En particular, para el operador  $\hat{V}_{ee}$ , los términos con  $i = j$  no están incluidos en la suma. Así, la función de onda depende de las coordenadas de los  $N$  electrones y de sus espines,

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_N \sigma_N). \quad (12.3)$$

Por lo que, la ecuación de valores propios de la energía es una ecuación diferencial parcial en las  $3N$  dimensiones espaciales y  $N$  dimensiones del espín. La presencia del operador de la repulsión electrónica ocasiona que el operador hamiltoniano de un átomo no sea separable. Por tanto, para obtener la solución de la ecuación de Schrödinger, es necesario resolver la ecuación directamente. Este es un problema muy complicado, incluso para los átomos con dos electrones. Por esta razón, se recurre a uso de modelos simplificados, que permiten analizar algunas propiedades generales de los sistemas atómicos.

Por simplicidad, se elige un sistema especial de unidades para trabajar con sistemas atómicos y moleculares. A este sistema se le denomina el sistema de las unidades atómicas. La definición de este sistema de unidades está basada en asignar una unidad atómica a un conjunto de constantes

fundamentales que aparecen frecuentemente en las ecuaciones de la mecánica cuántica. Así que, se escoge la asignación siguiente,

$$\begin{aligned} \hbar &= 1 \text{ ua}, & m_e &= 1 \text{ ua}, & q^2 &= 1 \text{ ua}, & e &= 1 \text{ ua}, \\ \therefore a_0 &\equiv \frac{\hbar^2}{m_e q^2} = 1 \text{ ua}, \end{aligned} \quad (12.4)$$

en donde la abreviatura ua representa una unidad atómica.

- **Ejemplo 12.1.** En el sistema de unidades atómicas, la energía hidrogenoide queda en la forma

$$E^{(\text{hidro})} = -\frac{Z^2 q^2}{2a_0 n^2} = -\varepsilon_0 \frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ ua}, \quad (12.5)$$

en donde  $\varepsilon_0 \equiv \frac{q^2}{a_0} = 1 \text{ ua}$ . Para el hidrógeno en su estado basal,

$$E^{(\text{hidro})} \Big|_{Z=1, n=1} = -\frac{1}{2} \text{ ua} = -\frac{1}{2} \text{ Hartree}. \quad (12.6)$$

Tradicionalmente, a la unidad atómica de la energía se le denomina un Hartree. En estas unidades, el operador hamiltoniano de un átomo toma la forma

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} ' \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} ' \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (12.7)$$

## 12.1 El modelo de las partículas independientes.

El modelo de las partículas independientes representa a un sistema de partículas sin interacción. En el caso de un átomo, la repulsión entre los electrones no está presente. Para este modelo, el operador hamiltoniano es separable,

$$\hat{H} \approx \hat{H}_{\text{PI}} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{(\text{hidro})}, \quad (12.8)$$

en donde los sumandos son operadores hamiltonianos hidrogenoides,

$$\hat{h}_i^{(\text{hidro})} \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Zq^2}{r_i}. \quad (12.9)$$

En este caso, la función propia es un producto de funciones monoeléctricas,  $u_k$ ,

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{k=1}^N u_k(\vec{r}_k), \quad (12.10)$$

que son kets propios del operador hamiltoniano hidrogenoide,

$$\begin{aligned} \hat{h}^{(\text{hidro})} |u_k\rangle &= \varepsilon_k |u_k\rangle \\ |u_k\rangle &= |n_k l_k m_k\rangle \\ \varepsilon_k &= -\frac{1}{2} \frac{q^2}{a_0} \frac{Z^2}{n_k^2} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{Z^2}{n_k^2}. \end{aligned} \quad (12.11)$$

Mientras que, la energía del átomo es la suma de las energías individuales,  $\varepsilon_k$ ,

$$E_{\text{PI}} = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k, \quad (12.12)$$

que son los valores propios del mismo hamiltoniano hidrogenoide.

- **Ejemplo 12.2.** La energía del estado basal del átomo de litio ( $1s^2 2s^1$ ), en el modelo de las partículas independientes, es

$$E_{\text{PI}}^{\text{Li}(1s^2 2s^1)} = 2\varepsilon_{1s}^{\text{Li}} + \varepsilon_{2s}^{\text{Li}} = -\frac{9}{2}\varepsilon_0\left(2 + \frac{1}{4}\right) = -\frac{81}{8}\varepsilon_0.$$

### 12.1.1 El comportamiento cualitativo.

Para analizar el comportamiento cualitativo de las propiedades energéticas de este modelo, se consideran las especies con sus capas totalmente llenas. Esto es, los átomos en donde los orbitales están ocupados para todos los valores del número cuántico  $n$ , desde 1 hasta  $N_{\text{max}}$ . Así, para un sistema de este tipo, la energía se calcula en la forma siguiente,

$$\begin{aligned} E_{\text{PI}} &= \sum_{n=1}^{N_{\text{max}}} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 2\varepsilon_n = 2 \sum_{n=1}^{N_{\text{max}}} \varepsilon_n \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 1 \\ &= 2 \sum_{n=1}^{N_{\text{max}}} \varepsilon_n \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = -\varepsilon_0 Z^2 N_{\text{max}}, \end{aligned} \quad (12.13)$$

en donde se han colocado dos electrones en cada orbital. En forma similar, el número de electrones de este sistema corresponde a

$$N = \sum_{n=1}^{N_{\text{max}}} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 2 = \frac{1}{3} N_{\text{max}} (N_{\text{max}} + 1) (2N_{\text{max}} + 1). \quad (12.14)$$

Esta expresión cúbica no permite obtener una relación simple entre  $N$  y  $N_{\text{max}}$ . Sin embargo, para un sistema con muchas partículas,  $N_{\text{max}} \gg 1$ , esto es posible,

$$N \approx \frac{2}{3} N_{\text{max}}^3. \quad (12.15)$$

Así, la magnitud de la energía crece como una potencia del número de electrones  $N$ ,

$$E \approx -\varepsilon_0 Z^2 \left(\frac{3}{2} N\right)^{1/3}. \quad (12.16)$$

- **Ejemplo 12.3.** Para un átomo neutro,  $N = Z$ . Así que, la ecuación (12.16) proporciona una relación entre la energía y el número atómico,

$$E \approx -\varepsilon_0 \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} Z^{7/3}. \quad (12.17)$$

Es importante mencionar que en este modelo, la ausencia del operador de la interacción entre los electrones ocasiona que el orden de los orbitales sea distinto al orden de llenado de los átomos reales. Por lo que, los sistemas con capas llenas son análogos a los gases nobles. Aunque, no tienen la misma configuración electrónica y, por consecuencia, tienen un número de electrones diferente. También, es importante recalcar que la aproximación realizada para los átomos con muchas partículas,  $N_{\text{max}} \gg 1$ , introduce una aproximación adicional. Este punto se analiza más adelante. La tabla 12.1 muestra el valor aproximado de  $N_{\text{max}}$ , obtenido con la ecuación (12.15). Los valores de la tabla permiten concluir que el valor de  $N_{\text{max}}$  está sobrestimado prácticamente por una constante.

### 12.1.2 El átomo de helio.

Para el átomo de helio, la configuración electrónica del modelo de las partículas independientes coincide con la real,  $1s^2$ . Los parámetros para este átomo son  $N_{\text{max}} = 1$ ,  $N = 2$  y  $Z = 2$ . Por lo tanto,

$$E_{\text{PI}}^{\text{He}} = -\varepsilon_0 Z^2 = -4 \text{ ua}. \quad (12.18)$$

**Tabla 12.1:** Los átomos con sus capas llenas en la aproximación de las partículas independientes.

$N_{\max}$	configuración	$N$	$(\frac{3}{2}N)^{1/3}$
1	$1s^2$	2	1.4
2	$1s^2 2s^2 2p^6$	10	2.5
3	$1s^2 \dots 3d^{10}$	28	3.5
4	$1s^2 \dots 4f^{14}$	60	4.5
5	$1s^2 \dots 5g^{18}$	110	5.5

Al comparar esta aproximación con el valor experimental,  $E_{\text{exp}}^{\text{He}} = -2.905$  ua, se observa una desviación importante. La energía de ionización presenta un comportamiento similar,

$$I_{\text{PI}}^{\text{He}} = E_{\text{PI}}^{\text{He}^+} - E_{\text{PI}}^{\text{He}} = -\frac{1}{2}\epsilon_0 Z^2 + \epsilon_0 Z^2 = \frac{1}{2}\epsilon_0 Z^2 = 2 \text{ ua},$$

$$I_{\text{exp}}^{\text{He}} \equiv E_{\text{exp}}^{\text{He}^+} - E_{\text{exp}}^{\text{He}} = 0.905 \text{ ua} \quad (12.19)$$

El error es superior al 100%.

En este modelo sin interacción, la energía de ionización del helio representa la mitad de la energía total. Por lo tanto, una forma de corregir el modelo consiste en suponer que los electrones sienten la presencia de un núcleo con una carga distinta, denominada la carga nuclear efectiva ( $\zeta$ ). Esta carga ficticia es el resultado del balance entre la atracción nuclear que experimenta cada electrón y la repulsión debida al otro electrón. El modelo de partículas independientes, bajo la presencia de una carga nuclear efectiva, lleva a la energía siguiente,

$$E_{\text{PI}}^{\text{He}}(\zeta) = -\epsilon_0 \zeta^2. \quad (12.20)$$

La carga nuclear efectiva se elige de tal forma que se reproduce el valor de  $E_{\text{exp}}^{\text{He}}$ . Entonces,

$$\zeta_{\text{He}} = \sqrt{\frac{-E_{\text{exp}}^{\text{He}}}{\epsilon_0}} = 1.70. \quad (12.21)$$

La constante de apantallamiento,  $S$ , está definida como  $S \equiv Z - \zeta$ . Esta cantidad representa el número de protones que son *apantallados* por la presencia de los otros electrones en el átomo. Para el átomo de helio,  $S_{\text{He}} = 0.30$ . Por lo que, dentro de este modelo, la repulsión debida al otro electrón del orbital  $1s$  tiene un efecto equivalente al 30% de un protón.

Desde luego que esta modificación no es perfecta. Al calcular la energía de ionización con este modelo, ésta representa la mitad de la energía total,

$$I_{\text{PI}}^{\text{He}} = -\frac{1}{2}E_{\text{PI}}^{\text{He}}(\zeta) = -\frac{1}{2}E_{\text{exp}}^{\text{He}} = \frac{1}{2}\epsilon_0 \zeta^2 = 1.45 \text{ ua}. \quad (12.22)$$

Es decir, hay una sobrestimación del 60%.

Esta no es la única forma de introducir el concepto de la carga nuclear efectiva y su generalización para los átomos con más electrones no es sencilla. Sin embargo, las estimaciones recién evaluadas permiten mostrar las deficiencias que aparecen al sobresimplificar el problema.

### 12.1.3 El modelo polinomial.

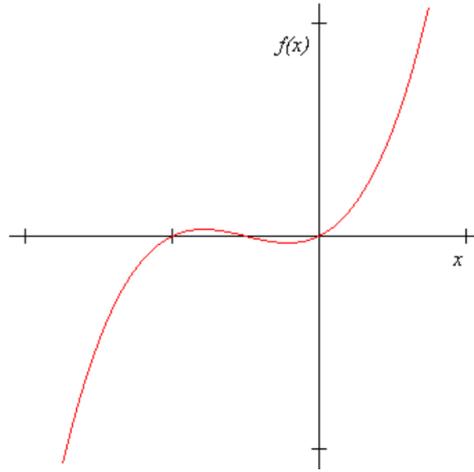
En los átomos con sus capas llenas, la relación entre  $N$  y  $N_{\max}$  se aproxima asintóticamente,  $N_{\max} \gg 1$ , ecuación (12.15). La dependencia entre ambas variables se analiza con más detalle. La ecuación (12.14) se escribe así,

$$N = \frac{1}{3}N_{\max}(N_{\max} + 1)(2N_{\max} + 1)$$

$$= \frac{2}{3}N_{\max}^3 \left(1 + \frac{1}{N_{\max}}\right) \left(1 + \frac{1}{2N_{\max}}\right); \quad (12.23)$$

Sin embargo, es claro que

$$N > \frac{2}{3}N_{\max}^3, \quad (12.24)$$



**Figura 12.1:** La gráfica de la función  $f(x) = \frac{1}{3}x(x+1)(2x+1)$ .

y la tabla 12.1 muestra una regularidad interesante.

Las variables  $N$  y  $N_{\max}$  están relacionadas por la ecuación cúbica de la ecuación (12.23). Es importante mencionar que, en general, una relación cúbica no es invertible. La Figura 12.1 indica que la relación entre estas dos variables no siempre es uno a uno. La relación polinomial está dada por la función

$$f(x) = \frac{1}{3}x(x+1)(2x+1). \quad (12.25)$$

Esta función tiene tres raíces reales,  $x = 0, -\frac{1}{2}, -1$ . Por tanto, la función  $f(x)$  tiene un comportamiento oscilatorio en el intervalo  $[-1, 0]$ . Además,  $f(x)$  presenta extremos en  $x_{\max/\min} = -\frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ , con valores pequeños de la función,  $f_{\max/\min} = \pm \frac{2\sqrt{3}}{27} \approx \pm 0.128$ . Por lo tanto, para  $x \geq 1$ , la relación siempre es invertible.

Una forma de invertir la ecuación cúbica proviene de resolver el polinomio de grado tres,

$$x^3 + \frac{3}{2}x^2 + \frac{1}{2}x - \frac{3}{2}N = 0. \quad (12.26)$$

Al usar las fórmulas de Cardano, se tiene que la raíz real para el caso  $x \geq 1$  está dada por

$$\begin{aligned} N_{\max} &= x_0 \\ &= \left(\frac{3}{4}N\right)^{1/3} \left[ \left\{1 + \sqrt{1 - \alpha}\right\}^{1/3} + \left\{1 - \sqrt{1 - \alpha}\right\}^{1/3} \right] - \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (12.27)$$

en donde

$$\alpha \equiv \frac{1}{3(18N)^2} \leq \frac{1}{3(18)^2} \ll 1. \quad (12.28)$$

Por lo tanto, al desarrollar a la ecuación (12.27) en series con respecto a  $\alpha$ , se tiene que,

$$N_{\max} = \left(\frac{3}{2}N\right)^{1/3} - \frac{1}{2} + O\left(N^{-1/3}\right) = \left(\frac{3}{2}N\right)^{1/3} \sum_{k=0}^{\infty} c_k \left(\frac{3}{2}N\right)^{k/3}, \quad (12.29)$$

con  $c_0 = 1$ ,  $c_1 = -\frac{1}{2}$ ,  $c_2 = \frac{1}{12}$ , ... Note que el primer término corresponde a la aproximación asintótica. Mientras que, el segundo coincide con la desviación que se observa en la tabla 12.1. La magnitud de los términos restantes disminuye al aumentar el valor de  $N$ .

De la combinación de las ecuaciones (12.13) y (12.29), se obtiene una expresión para la energía como función de  $N$  y  $Z$ ,

$$\begin{aligned} E^{\text{PI}} &= -\epsilon_0 Z^2 N_{\max} \approx -\epsilon_0 Z^2 \left[ \left(\frac{3}{2}N\right)^{1/3} - \frac{1}{2} + O\left(N^{-1/3}\right) \right] \\ &= -\epsilon_0 \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} Z^2 N^{1/3} + \frac{1}{2} \epsilon_0 Z^2 + \dots \end{aligned} \quad (12.30)$$

O bien, como función de  $Z$  y la carga del ion,  $Q \equiv Z - N$ ,

$$E(Z, Q) = -\varepsilon_0 \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} Z^{7/3} \left(1 - \frac{Q}{Z}\right)^{1/3} + \frac{1}{2}\varepsilon_0 Z^2 + \dots \quad (12.31)$$

- **Ejemplo 12.4.** Con la ecuación anterior, se evalúan algunas propiedades energéticas. La energía de ionización,  $I \equiv E(Z, 1) - E(Z, 0)$ , la afinidad electrónica,  $A \equiv E(Z, 0) - E(Z, -1)$ , la electronegatividad de Mulliken,  $\chi_M \equiv \frac{I+A}{2}$  y la dureza de Pearson,  $\eta_P \equiv I - A$  se calculan con la ecuación (12.31). Cada uno de los parámetros anteriores, tiene una dependencia distinta con  $Z$ . Esto es,

$$\begin{aligned} E &\propto -Z^{7/3}, & I &\propto Z^{4/3}, & A &\propto Z^{4/3}, \\ \chi_M &\propto Z^{4/3}, & \eta_P &\propto Z^{1/3}. \end{aligned} \quad (12.32)$$

Alternativamente, la electronegatividad y la dureza se obtienen por derivación directa,

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial Q}\right)_Z \Big|_{Q=0} \propto Z^{4/3}, \quad \eta \equiv \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2}\right)_Z \Big|_{Q=0} \propto Z^{1/3}. \quad (12.33)$$

La tendencia experimental de las propiedades atómicas en la tabla periódica es conocida. Al descender en un grupo, la energía de ionización y la afinidad electrónica disminuyen. La tendencia de la ecuación (12.32) es opuesta. Este comportamiento muestra que la ausencia de la repulsión electrónica tiene un efecto enorme en la estructura electrónica. Por lo que, el operador de la repulsión no puede ser omitido.

## 12.2 La repulsión como una perturbación.

Por el momento, se mantiene la forma de la función de onda aproximada,  $\Psi_{PI}$ , y el operador de la repulsión se incluye como una perturbación, Sección 8.2. Entonces, el sistema de referencia es el modelo de las partículas independientes. Para el estado basal del átomo de helio, la función de referencia es un producto de funciones hidrogenoides y un factor del espín,

$$|\Phi^{(0)}\rangle = |\Psi_{PI}^{He}\rangle = |u_{1s}u_{1s}\rangle \sqrt{\frac{1}{2}}|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle = u_{1s}(\vec{r}_1)u_{1s}(\vec{r}_2) \sqrt{\frac{1}{2}}|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle. \quad (12.34)$$

Mientras que, la aproximación del primer orden a la energía toma la forma siguiente,

$$E_{TP} \approx E_{PI} + w^{(1)}, \quad (12.35)$$

en donde la corrección del primer orden es el valor esperado del operador de la repulsión, ecuación (8.25),

$$\begin{aligned} w^{(1)} &= \langle \Psi_{PI}^{He} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{PI}^{He} \rangle \\ &= q^2 \int u_{1s}^*(\vec{r}_1)u_{1s}^*(\vec{r}_2)r_{12}^{-1}u_{1s}(\vec{r}_1)u_{1s}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{5}{8}\varepsilon_0 Z \end{aligned} \quad (12.36)$$

Así,

$$E_{TP} \approx \varepsilon_0 \left[-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right], \quad E_{TP}^{He} \approx -2.75 \text{ ua.} \quad (12.37)$$

En esta aproximación, la energía es más cercana al valor experimental que en el modelo de las partículas independientes, ecuación (12.18).

El método variacional permite obtener una mejor aproximación a la energía, a través del uso de una familia de funciones exponenciales,

$$v_{1s}(\zeta, r) = A(\zeta) e^{-\zeta r/a_0}. \quad (12.38)$$

En este caso, el valor esperado de la energía depende del parámetro variacional,  $\zeta$ ,

$$E = f(\zeta) = \langle v_{1s}v_{1s} | \hat{H} | v_{1s}v_{1s} \rangle. \quad (12.39)$$

La mejor aproximación a la energía del estado basal, dentro de este modelo, se obtiene con la minimización con respecto al parámetro  $\zeta$ , Sección 9.2.3. El mínimo en esta familia de funciones se localiza en  $\zeta_{\min} = Z - 5/16$  y

$$E_{\text{VAR}} = \min_{\zeta} f(\zeta) = f(\zeta_{\min}) = -\varepsilon_0 Z^2 \left[ 1 - \frac{5}{8Z} + \left( \frac{5}{16Z} \right)^2 \right]. \quad (12.40)$$

Para el helio,  $Z = 2$ ,  $\zeta_{\min}^{\text{He}} = 1.6875$ ,  $S_{\text{VAR}}^{\text{He}} = 0.3125$  y

$$E_{\text{VAR}}^{\text{He}} = -2.85 \text{ ua.} \quad (12.41)$$

Este valor se acerca aún más a la energía experimental.

En general, para los átomos polielectrónicos, la energía hasta el primer orden en la teoría de perturbaciones tiene la forma

$$E_{\text{TP}} \approx \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{(\text{hidro})} + \frac{q^2}{2} \sum_{ij} \langle r_{ij}^{-1} \rangle. \quad (12.42)$$

en donde las integrales de repulsión se reducen a las integrales de dos partículas siguientes ,

$$\begin{aligned} q^2 \langle r_{ij}^{-1} \rangle &= q^2 \langle u_1 u_2 \dots u_N | r_{ij}^{-1} | u_1 u_2 \dots u_N \rangle = q^2 \langle u_i u_j | r_{ij}^{-1} | u_i u_j \rangle \\ &= q^2 \int u_i^*(\vec{r}_i) u_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} u_i(\vec{r}_i) u_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \\ &= q^2 \int u_i^*(\vec{r}_1) u_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} u_i(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\equiv q^2 (ij|ij) \equiv J_{ij} \end{aligned} \quad (12.43)$$

A este tipo de integrales se le denomina las integrales coulombicas. Estas integrales se evalúan con las coordenadas esféricas y el desarrollo del operador  $r_{12}^{-1}$  en armónicos esféricos, ecuaciones (8.22-23),

$$\begin{aligned} (ij|ij) &= \int R_{n_i l_i}(r_1) Y_{l_i m_i}^*(\Omega_1) R_{n_j l_j}(r_2) Y_{l_j m_j}(\Omega_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &\quad R_{n_i l_i}(r_1) Y_{l_i m_i}(\Omega_1) R_{n_j l_j}(r_2) Y_{l_j m_j}(\Omega_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \left[ I_2^l(n_i, l_i; n_j, l_j) + I_2^l(n_j, l_j; n_i, l_i) \right] \\ &\quad \cdot \sum_{m=-l}^l I_3(l_j, m_j; l, m) I_3^*(l_i, m_i; l, m) \end{aligned} \quad (12.44)$$

en donde

$$\begin{aligned} I_2^l(n', l'; n, l) &\equiv \int_0^{\infty} R_{n' l'}^2(r) r^{1-L} \int_0^r R_{nl}^2(r') r'^{2+L} dr' dr \\ I_3(l', m'; l, m) &\equiv \int Y_{l' m'}^*(\Omega) Y_{l' m'}(\Omega) Y_{lm}(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (12.45)$$

### 12.3 El teorema virial y el escalamiento.

Para los sistemas con una energía potencial de tipo coulombico, el teorema virial establece una relación entre las componentes de la energía,

$$2 \langle T \rangle = - \langle V \rangle. \quad (12.46)$$

Sin embargo, cuando se usan funciones aproximadas, esta relación no necesariamente se satisface. En esta situación, es posible modificar a la función aproximada para obtener una mejor aproximación de la energía.

Sea  $|\Phi\rangle = \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  una aproximación a la función de onda. Mediante el cambio de la escala,  $\vec{t}_i \equiv \eta \vec{r}_i$ , con  $\eta > 0$ , se construye una función nueva,

$$\begin{aligned} |\Phi_\eta\rangle &\equiv \Phi_\eta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \eta^{3N/2} \Phi(\eta \vec{r}_1, \dots, \eta \vec{r}_N) \\ &= \eta^{3N/2} \Phi(\vec{t}_1, \dots, \vec{t}_N) \end{aligned} \quad (12.47)$$

■ **Ejemplo 12.5.** La función escalada,  $|\Phi_\eta\rangle$ , está normalizada,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\eta | \Phi_\eta \rangle &= \int |\Phi_\eta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &= \eta^{3N} \int \Phi^*(\vec{t}_1, \dots, \vec{t}_N) \Phi(\vec{t}_1, \dots, \vec{t}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &= \int |\Phi(\vec{t}_1, \dots, \vec{t}_N)|^2 d(\eta \vec{r}_1) \dots d(\eta \vec{r}_N) \\ &= \int |\Phi(\vec{t}_1, \dots, \vec{t}_N)|^2 d\vec{t}_1 \dots d\vec{t}_N = \langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \end{aligned} \quad (12.48)$$

El valor esperado de las componentes de la energía se evalúa siguiendo el procedimiento del ejemplo 12.5. Así, se obtienen los resultados siguientes,

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_\eta &\equiv \langle \Phi_\eta | \hat{T} | \Phi_\eta \rangle = \eta^2 \langle T \rangle, \\ \langle V \rangle_\eta &\equiv \langle \Phi_\eta | \hat{V} | \Phi_\eta \rangle = \frac{1}{2} q^2 \sum_{ij}' \left\langle \Phi_\eta \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_\eta \right\rangle \\ &\quad - Zq^2 \sum_i \left\langle \Phi_\eta \left| \frac{1}{r_i} \right| \Phi_\eta \right\rangle = \eta \langle V \rangle, \\ E_\eta &= \langle \Phi_\eta | \hat{H} | \Phi_\eta \rangle = \eta^2 \langle T \rangle + \eta \langle V \rangle. \end{aligned} \quad (12.49)$$

La minimización con respecto al parámetro  $\eta$  permite obtener la energía mínima,

$$E_{\eta_{\min}} = -\frac{\langle V \rangle^2}{4 \langle T \rangle}. \quad (12.50)$$

Si  $|\Phi_{\text{exact}}\rangle$  es la función exacta, esta función cumple con el teorema virial y  $\eta_{\min} = 1$ . Por lo que, esta función no cambia al aplicarle este procedimiento,  $|\Phi_{\text{exact}}\rangle = |\Phi_{\eta_{\min}}\rangle$ . Por otro lado, para una aproximación que no satisface el teorema virial, el cambio de escala mejora la aproximación de la energía. Además,

$$E_{\eta_{\min}} = -\langle T \rangle_{\eta_{\min}} = \frac{1}{2} \langle V \rangle_{\eta_{\min}}. \quad (12.51)$$

Por lo que,

$$-2 \langle T \rangle_{\eta_{\min}} = \langle V \rangle_{\eta_{\min}}. \quad (12.52)$$

Así, la función reescalada tiene una energía menor. Además, satisface el teorema virial.

■ **Ejemplo 12.6.** Considere a la función del modelo de las partículas independientes para el helio,  $|\Phi\rangle = |\Psi_{\text{PI}}\rangle$ , con

$$\langle T \rangle = Z^2, \quad \langle V \rangle = -2Z^2 + \frac{5}{8}Z, \quad E^{\text{He}} \approx -2.75 \text{ ua} = E_{\text{TP}}^{\text{He}}. \quad (12.53)$$

Esta aproximación no satisface el teorema virial. Así que, al aplicar el procedimiento descrito en esta sección se obtiene

$$\begin{aligned} \eta_{\min} &= 1 - \frac{5}{16Z} < 1, \\ E_{\eta_{\min}} &= -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}, \\ E_{\eta_{\min}}^{\text{He}} &\approx -2.85 \text{ ua} = E_{\text{VAR}}^{\text{He}}. \end{aligned} \quad (12.54)$$

Además, la función de onda cambia. La función reescalada  $\Phi_{\eta_{\min}}$  representa una mejor aproximación a la función de onda. La distribución de probabilidad radial está en la Figura 9.3.

## 12.4 El método de Hartree.

En 1928, Douglas R. Hartree propone un método para incluir la repulsión electrónica en forma intuitiva. La función de onda tiene la misma forma que el modelo de las partículas independientes,

$$|\Psi_H\rangle \equiv \prod_{i=1}^N \phi_i^H(\vec{r}_i). \quad (12.55)$$

La diferencia radica en que, cada una de las funciones monoeléctricas, los orbitales de Hartree  $\{\phi_i^H(\vec{r})\}$ , es solución de una ecuación particular de los valores propios,

$$\hat{h}_i^H \phi_i^H = \varepsilon_i^H \phi_i^H. \quad (12.56)$$

A este conjunto de ecuaciones se les llama las ecuaciones de Hartree. El operador  $\hat{h}_i^H$  toma en cuenta la repulsión que siente el electrón  $i$ , debida a los otros electrones,

$$\hat{h}_i^H = \hat{h}^{(\text{hidro})} + q^2 \sum_{k \neq i} \int \frac{\phi_k^{H*}(\vec{r}') \phi_k^H(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V_{\text{eff},i}^H(\vec{r}). \quad (12.57)$$

Este operador corresponde al operador hamiltoniano de un electrón que se mueve en el potencial efectivo de Hartree,

$$V_{\text{eff},i}^H(\vec{r}) \equiv -\frac{Zq^2}{r} + \sum_{k \neq i} \hat{J}_k(\vec{r}). \quad (12.58)$$

El potencial efectivo contiene a la atracción nuclear e incluye a la repulsión generada por los otros electrones. La repulsión se evalúa a través del potencial electrostático producido por cada orbital,

$$\hat{J}_k(\vec{r}) \equiv q^2 \int \frac{|\phi_k(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (12.59)$$

Las ecuaciones de Hartree forman un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas. Estas ecuaciones se resuelven por aproximaciones sucesivas. Se parte de una aproximación inicial,  $\{\phi_k^{(0)}\}$ , y se calculan los potenciales efectivos,  $\{V_{\text{eff},k}^{(0)}\}$ . Con estos potenciales se resuelven las ecuaciones de Hartree para obtener la primera aproximación de las soluciones,

$$\{\phi_k^{(0)}\} \rightarrow \{V_{\text{eff},k}^{(0)}\} \rightarrow \{\phi_k^{(1)}\} \rightarrow \{V_{\text{eff},k}^{(1)}\} \rightarrow \dots \quad (12.60)$$

Este procedimiento se repite hasta se alcanza la convergencia,

$$\left| \phi_i^{(n+1)} - \phi_i^{(n)} \right| < \varepsilon, \quad \left| V_{\text{eff},i}^{(n+1)} - V_{\text{eff},i}^{(n)} \right| < \delta. \quad (12.61)$$

Originalmente, el criterio de la convergencia sólo involucraba a los potenciales efectivos. Por esta razón, a este procedimiento se le denomina el método del campo autoconsistente, SCF (*Self-Consistent Field*).

Es importante mencionar que, los orbitales de Hartree no son ortogonales. Esto se debe a que cada orbital proviene de un hamiltoniano diferente. Esto es, cada uno de los potenciales efectivos contiene términos distintos.

En los átomos de capa cerrada, los potenciales  $V_{\text{eff},i}^H$  son esféricamente simétricos. Por lo que, cada ecuación de Hartree es separable en el sistema de las coordenadas esféricas,

$$\begin{aligned} \phi_k^H(\vec{r}) &= R_k(r) Y_{l_k m_k}(\theta, \varphi), \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} (r^2 R_k') + \left[ \frac{\hbar^2 l_k(l_k + 1)}{2\mu r^2} + V_{\text{eff},k}^H(r) \right] R_k &= \varepsilon_k R_k. \end{aligned} \quad (12.62)$$

En este caso, se resuelve un sistema de ecuaciones radiales.

Para un conjunto de orbitales dado, la energía se calcula con la función de onda del método de Hartree, que es el producto de orbitales de la ecuación (12.55),

$$\begin{aligned}
 E_H &= \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \langle \Psi_H | \hat{h}_i^{(\text{hidro})} | \Psi_H \rangle + \frac{q^2}{2} \sum'_{ij} \langle \Psi_H | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_H \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^H | \hat{h}_i^{(\text{hidro})} | \phi_i^H \rangle + \frac{q^2}{2} \sum'_{ij} \langle \phi_i^H \phi_j^H | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i^H \phi_j^H \rangle, \\
 &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{(0)} + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} J_{ij}
 \end{aligned} \tag{12.63}$$

en donde las integrales  $\varepsilon_i^{(0)}$ , denominadas las integrales monoeléctricas, incluyen a los operadores de la energía cinética y atracción nuclear, ecuación (12.9), y se definen en la forma siguiente,

$$\varepsilon_i^{(0)} \equiv \langle \phi_i | \hat{h}^{(\text{hidro})} | \phi_i \rangle. \tag{12.64}$$

Mientras que, las integrales bielectrónicas,

$$J_{ij} \equiv q^2 \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle = q^2 (ij|ij) = J_{ji}, \tag{12.65}$$

están asociadas con el operador de la repulsión electrónica.

- **Ejemplo 12.7.** Para el átomo de helio, el método de Hartree proporciona una ganancia energética pequeña,

$$E_H^{\text{He}} = -2.86 \text{ ua.} \tag{12.66}$$

Sin embargo, para los átomos con un mayor número de electrones, el efecto es más relevante.

### 12.4.1 El teorema de Koopmans.

La energía de un catión se puede aproximar usando la función de onda del sistema neutro. Suponga que es posible remover al electrón  $k$  y que los otros electrones aún quedan descritos con los mismos orbitales (no hay una relajación de los electrones como respuesta a este cambio). En este caso, la energía del catión, dentro del modelo de Hartree, toma la forma

$$E_H^+ \approx \sum_{i \neq k} \varepsilon_i^{(0)} + \frac{1}{2} \sum'_{i,j \neq k} J_{ij}. \tag{12.67}$$

Así, la energía de ionización se aproxima por

$$I_k \equiv E_H^+ - E_H \approx -\varepsilon_k^{(0)} - \sum_{j \neq k} J_{jk}. \tag{12.68}$$

Pero, al proyectar la ecuación de Hartree, ecuación (12.56), sobre el bra  $\langle \phi_k^H |$ , se tiene que

$$\varepsilon_k^H = \langle \phi_k^H | \hat{h}_k^H | \phi_k^H \rangle = \varepsilon_k^{(0)} + \sum_{j \neq k} J_{jk}. \tag{12.69}$$

Por lo tanto,

$$I_k \approx -\varepsilon_k^H. \tag{12.70}$$

Esto es, los valores propios de las ecuaciones de Hartree son una estimación de la energía de remoción de un electrón. A este resultado se le conoce como el teorema de Koopmans.

Si se suman todos los valores propios de la ecuación (12.69), no se obtiene la energía de Hartree. Sin embargo, se tiene que,

$$\sum_k \varepsilon_k^H = E_H + \frac{1}{2} \sum'_{ij} J_{ij}. \tag{12.71}$$

Por lo tanto, los valores propios no representan a la energía de cada partícula. De hecho, en un sistema con interacción, en general, la energía no es separable. En este modelo, la energía es una combinación de los distintos tipos de integrales,

$$E_H = \sum_k \varepsilon_k^H - \frac{1}{2} \sum_{ij} 'J_{ij} = \sum_k \varepsilon_k^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} 'J_{ij}. \quad (12.72)$$

Incluso, la energía se escribe como un promedio,

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_k (\varepsilon_k^H + \varepsilon_k^{(0)}). \quad (12.73)$$

Normalmente, las ecuaciones de Hartree se resuelven numéricamente. Aunque, también se usa el método de la combinación lineal de funciones.

### 12.4.2 Los orbitales del tipo Slater.

Los orbitales del tipo Slater (STO, *Slater Type Orbitals*) son funciones parecidas a las funciones hidrogenoides. Sin embargo, sus integrales son más sencillas. Por esta razón, se utilizan con frecuencia para resolver problemas atómicos. Estas funciones son el producto de una potencia por una función exponencial,

$$\phi_i^{\text{STO}}(\vec{r}) = \left( \frac{(2\xi_i)^3}{(2n_i)!} \right)^{1/2} (2\xi_i r)^{n_i-1} e^{-\xi_i r} Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi), \quad (12.74)$$

y están normalizadas.

- **Ejemplo 12.8.** Los STO 1s y 2s son las funciones siguientes,

$$\phi_{1s}^{\text{STO}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\xi_{1s}^3}{\pi}} e^{-\xi_{1s} r}, \quad \phi_{2s}^{\text{STO}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\xi_{2s}^3}{3\pi}} \xi_{2s} r e^{-\xi_{2s} r}. \quad (12.75)$$

Este tipo de funciones no son ortogonales. Para las dos funciones anteriores se tiene que

$$\langle \phi_{1s}^{\text{STO}} | \phi_{2s}^{\text{STO}} \rangle = 8\sqrt{3} \frac{\xi_{2s} (\xi_{1s} \xi_{2s})^{3/2}}{(\xi_{1s} + \xi_{2s})^4}. \quad (12.76)$$

Dado que los STO son funciones no negativas, la integral de traslape  $\langle \phi_i^{\text{STO}} | \phi_j^{\text{STO}} \rangle$  siempre es positiva.

### El método de ortogonalización de Gram y Schmidt.

El método de Gram y Schmidt se utiliza para ortogonalizar a un conjunto de funciones. Sea  $\{|\phi_i\rangle\}$  un conjunto de funciones linealmente independientes que no es ortogonal. Este método provee un algoritmo para construir un conjunto ortonormal  $\{|\chi_i\rangle\}$  al combinar linealmente a las funciones originales,  $\{|\phi_i\rangle\}$ . Preferentemente, las funciones del conjunto inicial deben estar normalizadas.

El orden en que numeran las funciones del conjunto inicial es arbitrario. Por esta razón, el conjunto final depende de la forma en que se ordenan las funciones. Así, se toma la primera función,

$$|\chi_1\rangle = |\phi_1\rangle. \quad (12.77)$$

La segunda función del conjunto ortonormal se construye como una combinación lineal de la segunda función del conjunto inicial y las funciones de la base ortonormal que ya se tienen. En este momento sólo hay una,

$$|\chi_2\rangle = a_2 [|\phi_2\rangle + b_{21} |\chi_1\rangle]. \quad (12.78)$$

El coeficiente  $b_{21}$  proviene de la condición de la ortogonalidad con las funciones de base nueva,  $\langle \chi_2 | \chi_1 \rangle = 0$ , y  $a_2$ , de la normalización,  $\langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = 1$ .

En general, para  $i > 1$ ,

$$|\chi_i\rangle = a_i \left[ |\phi_i\rangle + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} |\chi_j\rangle \right]. \quad (12.79)$$

De tal forma que,  $\langle \chi_k | \chi_i \rangle = 0$ , para  $k < i$ . Así,

$$b_{ik} = -\langle \chi_k | \phi_i \rangle, \quad a_i = \left( 1 - \sum_{k=1}^{i-1} |b_{ik}|^2 \right)^{-1/2}. \quad (12.80)$$

- **Ejemplo 12.9.** Para un conjunto de orbitales del tipo Slater,  $\{|\phi_i^{\text{STO}}\rangle\}$ , las funciones ortogonalizadas tienen la forma

$$\begin{aligned} |\chi_1\rangle &= |\phi_1^{\text{STO}}\rangle \\ |\chi_2\rangle &= a_2 [|\phi_2^{\text{STO}}\rangle + b_{21} |\chi_1\rangle] \\ |\chi_3\rangle &= a_3 [|\phi_3^{\text{STO}}\rangle + b_{31} |\chi_1\rangle + b_{32} |\chi_2\rangle] \\ &\vdots \end{aligned} \quad (12.81)$$

en donde

$$\begin{aligned} b_{21} &= -\langle \chi_1 | \phi_2^{\text{STO}} \rangle = -\langle \phi_1^{\text{STO}} | \phi_2^{\text{STO}} \rangle \\ a_2 &= (1 - b_{21}^2)^{-1/2} \\ b_{31} &= -\langle \chi_1 | \phi_3^{\text{STO}} \rangle = \langle \phi_1^{\text{STO}} | \phi_3^{\text{STO}} \rangle \\ b_{32} &= -\langle \chi_2 | \phi_3^{\text{STO}} \rangle = -a_2 [\langle \phi_2^{\text{STO}} | \phi_3^{\text{STO}} \rangle + b_{21} \langle \phi_1^{\text{STO}} | \phi_3^{\text{STO}} \rangle] \\ a_3 &= (1 - b_{31}^2 - b_{32}^2)^{-1/2} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (12.82)$$

Todas las integrales se calculan directamente usando la ecuación (12.74).

## 12.5 Los estados cuánticos.

El estado cuántico de un sistema microscópico está caracterizado por un conjunto de números cuánticos asociados con los operadores que conmutan con el operador hamiltoniano y que, además, conmutan entre sí.

En un átomo polielectrónico, los operadores del momento angular orbital total y del espín total conmutan con el operador hamiltoniano,

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum_{i=1}^N \vec{L}_i, & L^2 &= \vec{L} \cdot \vec{L} = \sum_{ij} \vec{L}_i \cdot \vec{L}_j, \\ L_z &= \sum_{i=1}^N L_{3,i}, & \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{(\text{hidro})} + \frac{1}{2} q^2 \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}, \\ [\hat{H}, \hat{L}^2] &= 0, & [\hat{H}, \hat{L}_z] &= 0, \\ [\hat{H}, \hat{S}^2] &= 0, & [\hat{H}, \hat{S}_z] &= 0, \end{aligned} \quad (12.83)$$

aunque,  $[\hat{H}, \hat{L}_{3,i}] \neq 0$ .

Si se toma en cuenta el acoplamiento espín-órbita, Sección 10.3.2, se incluye el operador

$$\hat{H}^{\text{SO}} = \frac{Zq^2}{2\mu^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (12.84)$$

En este caso, es necesario considerar al momento angular total,

$$[\hat{H}^{\text{SO}}, \hat{J}] = 0, \quad [\hat{H}^{\text{SO}}, \hat{J}_z] = 0. \quad (12.85)$$



(2) Cuando  $m_{s,1} = m_{s,2}$ , se tiene que,  $m_1 \neq m_2$ .

Estas condiciones se toman en cuenta en la construcción de las tablas siguientes.

El número cuántico  $M_L$  corresponde a  $M_L = m_1 + m_2$ . Entonces,  $M_L$  toma los valores siguientes,

$M_L$		1		0		-1	
		$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
1	$\alpha$	2	1	1	0	0	
	$\beta$	2		1	1	0	0
0	$\alpha$	1	1		0	-1	-1
	$\beta$	1	1	0		-1	-1
-1	$\alpha$	0	0	-1	-1		-2
	$\beta$	0	0	-1	-1		-2

Por lo tanto, los valores de  $M_L$  indican que  $L = 0, 1, 1, 1, 2$ .

En forma similar, para  $M_S = m_{s,1} + m_{s,2}$ ,

$M_S$		1		0		-1	
		$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
1	$\alpha$	0	1	0	1	0	
	$\beta$	0		0	-1	0	-1
0	$\alpha$	1	0		0	1	0
	$\beta$	0	-1	0		0	-1
-1	$\alpha$	1	0	1	0		0
	$\beta$	0	-1	0	-1	0	

Los valores obtenidos están asociados con  $S = 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1, 1$ .

Finalmente, para  $M_J = M_L + M_S$ ,

$M_J$		1		0		-1	
		$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
1	$\alpha$	2	2	1	1	0	
	$\beta$	2		1	0	0	-1
0	$\alpha$	2	1		0	0	-1
	$\beta$	1	0	0		-1	-2
-1	$\alpha$	1	0	0	-1		-2
	$\beta$	0	-1	-1	-2	-2	

Por lo que,  $J = 0, 0, 1, 2, 2$ . Sin embargo, no todas las combinaciones de  $L$ ,  $S$  y  $J$  son permitidas, ya que sólo hay 15 estados.

Para los casos en que  $m_1 = m_2$  y  $m_{s,1} \neq m_{s,2}$ ,  $M_L = -2, 0, 2$ ,  $M_S = 0$  y  $M_J = -2, 0, 2$ . Por lo tanto, se tiene que la combinación  $S = 0$ ,  $L = 2$  y  $J = 2$ . A estos números cuánticos les corresponden al término espectroscópico  $^1D_2$ . Este término contiene  $2J + 1 = 5$  estados.

Aún quedan 10 estados por asignar. Pero, en la tabla de valores de  $M_L$  se observa que sólo quedan tres grupos con  $L = 1$  (9 estados) y uno con  $L = 0$  (un estado). En forma similar, aún hay tres grupos con  $S = 1$  y uno con  $S = 0$ . Mientras que,  $J = 0, 0, 1, 2$ . El estado con  $S = L = J = 0$  tiene asociado el término  $^1S_0$ . Por lo tanto, para los estados restantes,  $L = S = 1$  y  $J = 0, 1, 2$ , se tienen los términos espectroscópicos  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  y  $^3P_0$ .

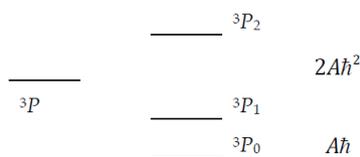
Para separar energéticamente a estos estados, es necesario incluir el acoplamiento espín-orbita, Sección 10.3.2. Así,

$$\begin{aligned}
 E_J^{\text{SO}}(L, S) &= \langle JLSM_J | \hat{H}^{\text{SO}} | JLSM_J \rangle \\
 &= A \langle \hat{L} \cdot \hat{S} \rangle = \frac{1}{2} A \langle \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \hbar^2 A \{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \}
 \end{aligned} \tag{12.89}$$

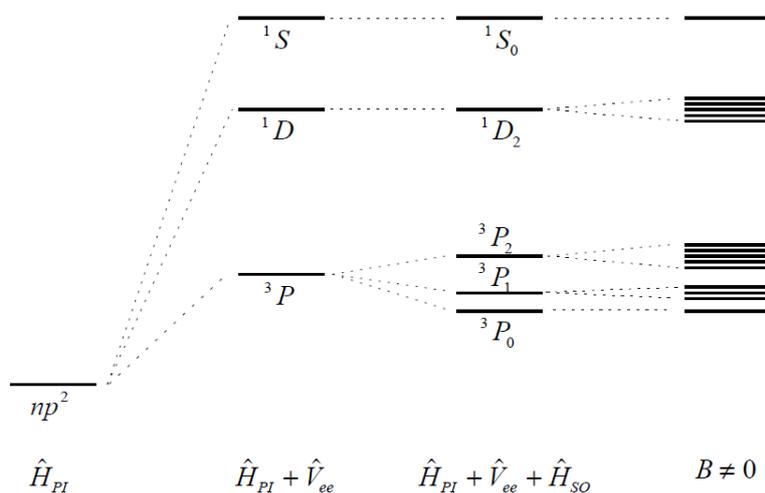
Cuando  $L$  y  $S$  están fijos, la energía crece con  $J$ . Además, la separación entre términos con valores consecutivos de  $J$  está dada por

$$E_{J+1}^{\text{SO}} - E_J^{\text{SO}} = \hbar^2 A (J+1). \tag{12.90}$$

Los estados asociados con la configuración  $np^2$  del grupo del carbono se representan en la Figura 12.2.



**Figura 12.2:** El esquema de la separación entre los estados del triplete  $P$  de los átomos del grupo 14, debida al acoplamiento espín-órbita.



**Figura 12.3:** La caracterización de los estados electrónicos de la configuración  $np^2$ .

### 12.5.5 Las reglas de Hund.

Existe un conjunto de reglas empíricas para predecir la estabilidad relativa de los diferentes términos espectroscópicos asociados con una configuración electrónica dada. A estas reglas se les conoce como las reglas de Hund.

Las reglas de Hund son las siguientes:

- (1) El estado de máxima multiplicidad es el más estable.
- (2) Para la misma multiplicidad, el estado de mayor  $L$  es el más estable.
- (3) Sea  $nl^x$  la configuración electrónica de la capa abierta:
  - (a) cuando  $x < 2l + 1$ , el estado con menor  $J$  es el más estable,
  - (b) cuando  $x \geq 2l + 1$ , el estado con mayor  $J$  es el más estable.

■ **Ejemplo 12.11.** Para el átomo de carbono, los estados asociados con la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$  son  $^1D_2$ ,  $^1S_0$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  y  $^3P_2$ .

La primera regla de Hund indica que el estado triplete,  $^3P$ , debe ser el más estable.

A partir de la segunda regla se tiene que entre los dos estados singletes, aquel con el valor mayor de  $L$  es más estable,  $E(^1D) < E(^1S)$ .

El orden relativo de los estados de la configuración de valencia  $np^2$  está en la Figura 12.3.

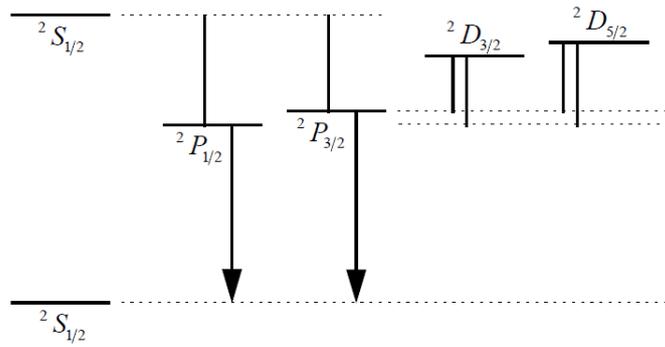
Para los átomos ligeros, normalmente, se acostumbra acoplar el momento angular orbital y el del espín por separado. Finalmente, se obtiene el momento angular total,

$$\begin{aligned} l_i &\rightarrow L \\ s_i &\rightarrow S \Rightarrow J. \end{aligned} \quad (12.91)$$

Por otro lado, para los átomos pesados, lo más común es acoplar la parte orbital con la del espín para cada electrón. Al final, se genera el momento angular total,

$$l_i \Rightarrow j_i \Rightarrow J. \quad (12.92)$$

El análisis de los espectros atómicos revela que no todas las transiciones electrónicas se observan. La sistematización de la información de los espectros atómicos condujo al establecimiento de unas



**Figura 12.4:** Los estados electrónicos de menor energía del átomo de sodio.

reglas empíricas para determinar la existencia de las líneas espectrales. Éstas son las reglas de selección.

En los átomos, sólo se observan aquellas líneas en donde se cumple la regla de selección  $\Delta L = \pm 1$ . Esta observación es consistente con la predicción de la Sección 10.4.4.

- **Ejemplo 12.12.** El átomo de sodio presenta una línea espectral muy intensa de color amarillo. La espectroscopía de alta resolución permite resolver esta señal en dos líneas muy cercanas con  $\Delta\lambda \approx 0.6$  nm. Los estados del sodio se describen en la sección 12.5.3. Las líneas espectrales están asociadas con el desdoblamiento del estado  $^2P$  debido al acoplamiento espín-órbita, Figura 12.4. El orden de los estados en la Figura 12.4 es consistente con las reglas de Hund.

## 12.6 La solución de la ecuación de Schrödinger.

La obtención de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para un sistema con  $N$  electrones, significa encontrar las soluciones de la ecuación de los valores propios,

$$\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle, \quad (12.93)$$

en donde los kets  $|\Psi_k\rangle$  son funciones antisimétricas de  $N$  partículas.

Para garantizar la antisimetría de las funciones y realizar una búsqueda de las funciones propias es necesario construir una base del espacio vectorial de las funciones antisimétricas de  $N$  partículas. Para este propósito, se parte del caso de una partícula. Sea  $\mathbf{B}$  un conjunto de funciones que forma una base ortonormal en el espacio de las funciones de una partícula,

$$\mathbf{B} = \{\phi_i(\vec{r})\}, \quad (12.94)$$

en donde  $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ . Para  $N$  partículas, la base se obtiene por medio de un producto directo,

$$\begin{aligned} \mathbf{B}^N &\equiv \mathbf{B}_{(1)} \otimes \mathbf{B}_{(2)} \otimes \dots \otimes \mathbf{B}_{(N)} \\ &= \{|\phi_{i_1}(\vec{r}_1)\phi_{i_2}(\vec{r}_2)\dots\phi_{i_N}(\vec{r}_N)\rangle\}, \end{aligned} \quad (12.95)$$

en donde  $\phi_k \in \mathbf{B}$ . Este procedimiento es similar a la construcción del espacio  $\mathbf{R}^N$  a partir del conjunto de los números reales,  $\mathbf{R}$ .

Dado que las funciones de la base de una partícula son ortonormales, las funciones del conjunto  $\mathbf{B}^N$  también son ortonormales. Sin embargo, las funciones de la base  $\mathbf{B}^N$  no necesariamente son antisimétricas.

### 12.6.1 Los determinantes de $N \times N$ .

Como ya se comentó con anterioridad, una forma de antisimetrizar una función separable consiste en construir un determinante de Slater con las funciones monoeléctricas.

El determinante de una matriz de  $N \times N$  es la suma algebraica de  $N!$  términos, constituidos por todos los productos posibles de  $N$  elementos de la matriz, tomando uno de cada fila y cada columna,

con signo positivo si los subíndices forman una permutación par y negativo si la permutación es impar. Por lo tanto, para la matriz

$$\begin{bmatrix} \phi_{i_1}(1) & \phi_{i_2}(1) & \dots & \phi_{i_N}(1) \\ \phi_{i_1}(2) & \phi_{i_2}(2) & \dots & \phi_{i_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{i_1}(N) & \phi_{i_2}(N) & \dots & \phi_{i_N}(N) \end{bmatrix}, \quad (12.96)$$

su determinante cambia de signo si se intercambian dos renglones. Esta operación equivale a intercambiar a dos partículas entre sí. El resultado de la permutación de las dos partículas es consistente con la propiedad de antisimetría de la función de onda. Adicionalmente, el determinante es cero si dos columnas son iguales, lo que concuerda con el principio de exclusión.

### 12.6.2 Las funciones antisimétricas de $N$ partículas.

Al tomar en cuenta la información de la sección previa, una función antisimétrica de  $N$  partículas proviene del determinante de la matriz (12.96),

$$\begin{aligned} |D_{\vec{i}}\rangle &= D_{(i_1, i_2, \dots, i_N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{i_1}(1) & \dots & \phi_{i_N}(1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_{i_1}(N) & \dots & \phi_{i_N}(N) \end{vmatrix}. \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \dots \phi_{a_N}(N) \end{aligned} \quad (12.97)$$

Esta función es un determinante de Slater. El símbolo  $P$  denota al conjunto de todas las permutaciones de los  $N$  elementos,  $(a_1, a_2, \dots, a_N)$ , y  $p$  es la paridad de cada permutación. Si el conjunto  $\{\phi_i\}$  es una base ortonormal del espacio de una partícula, el conjunto  $\{|D_{\vec{i}}\rangle\}$  forma una base ortonormal del espacio de funciones antisimétricas de  $N$  partículas.

$$\langle D_{\vec{i}} | D_{\vec{j}} \rangle = \delta_{\vec{i}, \vec{j}}, \quad (12.98)$$

en donde los elementos del vector  $\vec{i}$  deben ser todos diferentes y, por conveniencia, se encuentran siempre en orden creciente.

Toda función antisimétrica de  $N$  partículas es una combinación lineal de las funciones de la base. Por lo que,

$$|\Psi\rangle = \sum_{\vec{i}} C_{\vec{i}} |D_{\vec{i}}\rangle, \quad (12.99)$$

en donde la suma contiene un número infinito de términos. Los coeficientes de la suma son las proyecciones de la función  $|\Psi\rangle$  sobre cada una de las funciones de la base,

$$C_{\vec{i}} = \langle D_{\vec{i}} | \Psi \rangle. \quad (12.100)$$

La condición de la normalización toma la forma

$$\sum_{\vec{i}} |C_{\vec{i}}|^2 = 1. \quad (12.101)$$

La solución exacta de un problema que no es separable proviene de un número infinito de términos. Sin embargo, como aproximación, se puede tomar un número finito de sumandos,

$$|\Psi\rangle \approx \sum_{i=1}^m C_i |D_i\rangle. \quad (12.102)$$

El caso más simple consiste en tomar sólo un término en la suma,  $m = 1$ . A esta aproximación se le conoce como la aproximación de Hartree y Fock, en donde la función de onda consiste en un determinante de Slater,  $|\Psi\rangle \approx |\Psi_{\text{HF}}\rangle = |D\rangle$ .

Cuando  $m > 1$ , la aproximación se denomina una interacción de configuraciones (CI, *Configuration Interaction*) y la función de onda está formada por  $m$  determinantes,  $|\Psi\rangle \approx |\Psi_{\text{CI}}\rangle$ .

### 12.6.3 Las bases para una partícula.

Existen varios conjuntos de funciones linealmente independientes que se usan para estudiar la estructura electrónica de los átomos. Algunos de estos conjuntos se describen a continuación.

(I) Los orbitales hidrogenoides,

$$|\phi_i\rangle = |n_i l_i m_i\rangle = R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi), \quad (12.103)$$

con  $n = 1, 2, \dots$ ,  $l = 0, 1, \dots, n-1$  y  $m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$ , forman un conjunto ortonormal. Sin embargo, este conjunto sólo es completo si se incluyen los estados no ligados,  $E > 0$ .

(II) Los orbitales del tipo Slater (STO),

$$|\phi_i^{\text{STO}}\rangle = A_i r^{n_i-1} e^{-\xi_i r} Y_{l_i m_i}(\Omega), \quad (12.104)$$

constituyen un conjunto que no es ortogonal, Sección 12.4.2. Cuando todos los parámetros del exponente son iguales,  $\xi_i = \xi$ , el conjunto es completo si se consideran todas las funciones con potencias enteras. En otro caso, se puede encontrar alguna dependencia lineal. Su forma simple facilita el cálculo de las integrales en los átomos.

(III) Los orbitales gaussianos (GTO, *Gaussian-Type Orbitals*),

$$|\phi_i^{\text{GTO}}\rangle = N_i r^{n_i-1} e^{-\alpha_i r^2} Y_{l_i m_i}(\Omega) \\ N_i = \sqrt{\frac{2^{2n_i + \frac{3}{2}} \alpha_i^{n_i + \frac{1}{2}}}{(2n_i - 1)!! \sqrt{\pi}}}, \quad (12.105)$$

forman un conjunto no ortogonal que puede tener dependencias lineales. A diferencia de los orbitales hidrogenoides, la pendiente de estas funciones es igual a cero en el núcleo y decaen más rápidamente. Por esta razón, se requieren más funciones que en los casos anteriores. Por otro lado, el cálculo de integrales es más sencillo, sobre todo en las moléculas.

(IV) Una opción que se ha vuelto muy atractiva es el uso de las ondas planas (PW, *Plane Waves*),

$$|\phi_{\vec{k}}^{\text{PW}}\rangle = A_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (12.106)$$

Estas funciones forman un conjunto ortonormal. Por su periodicidad, se usan principalmente en el estudio de los sólidos cristalinos. Aunque, también se usan en sistemas atómicos y moleculares. En general, se requieren muchas funciones de este tipo para describir la estructura electrónica de los átomos.

## 12.7 Un cálculo del átomo de helio.

Para obtener una aproximación de la función de onda del átomo de helio es necesario tomar un número finito de determinantes,

$$|\Psi\rangle \approx \sum_{k=1}^m C_k |D_k\rangle, \quad (12.107)$$

en donde los coeficientes,  $\vec{C} \equiv \{C_k\}$ , se determinan variacionalmente (Sección 9.3),

$$\tilde{H}\vec{C} = E\vec{C}, \quad H_{ij} = \langle D_i | \hat{H} | D_j \rangle. \quad (12.108)$$

Con los orbitales hidrogenoides  $\{\phi_{1s\alpha}, \phi_{1s\beta}, \phi_{2s\alpha}, \phi_{2s\beta}\}$ , se forman los determinantes correspondientes a las configuraciones  $1s^2$ ,  $1s^1 2s^1$  y  $2s^2$ . Con las dos primeras configuraciones se obtienen cinco determinantes. Algunas propiedades de estos determinantes se muestran a continuación,

$i$	$ D_i\rangle$	$M_S$	$S$
1	$\phi_{1s\alpha} \phi_{1s\beta}$	0	0
2	$\phi_{1s\alpha} \phi_{2s\beta}$	0	$ D_2 - D_3\rangle \rightarrow S = 0$
3	$\phi_{1s\beta} \phi_{2s\alpha}$	0	$ D_2 + D_3\rangle \rightarrow S = 1$
4	$\phi_{1s\alpha} \phi_{2s\alpha}$	1	1
5	$\phi_{1s\beta} \phi_{2s\beta}$	-1	1

Los determinantes  $D_2$  y  $D_3$  no son funciones propias del operador  $\hat{S}^2$ . De hecho, en general, un determinante de Slater no es función propia del operador del espín  $\hat{S}^2$ . Aunque, en este caso, algunas combinaciones lineales de estos determinantes sí lo son.

Como el hamiltoniano no depende del espín,

$$H_{ij} \propto \delta_{M_{S_i}, M_{S_j}}. \quad (12.109)$$

Por lo tanto, la matriz del operador hamiltoniano está formada por bloques,

$$\tilde{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & 0 & 0 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} \end{bmatrix}. \quad (12.110)$$

Los determinantes  $D_2$  y  $D_3$  sólo se combinan con otros del mismo espín. Por lo tanto, sólo se llevan a cabo las siguientes combinaciones:

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= C_{11}|D_1\rangle + C_{21}|D_2 - D_3\rangle & {}^1S_0 & M_S = 0 \\ |\Psi_2\rangle &= C_{21}|D_1\rangle + C_{22}|D_2 - D_3\rangle & {}^1S_0 & M_S = 0 \\ |\Psi_3\rangle &= C_{22}|D_2 + D_3\rangle & {}^3S_1 & M_S = 0 \\ |\Psi_4\rangle &= |D_4\rangle & {}^3S_1 & M_S = 1 \\ |\Psi_5\rangle &= |D_5\rangle & {}^3S_1 & M_S = -1 \end{aligned} \quad (12.111)$$

Además, como el hamiltoniano no depende del espín, los diferentes miembros de un multiplete son energéticamente equivalentes,

$$E_3 = E_4 = E_5 = H_{44} = H_{55}. \quad (12.112)$$

Así, con las funciones descritas previamente, en la aproximación de Hartree-Fock,  $m = 1$  (Sección 8.2), se tiene que,

$$E_{\text{HF}}^{\text{He}} = \langle D_1 | \hat{H} | D_1 \rangle = -2.75 \text{ ua.} \quad (12.113)$$

en donde

$$|D_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} u_{1s}(1) u_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (12.114)$$

La interacción de configuraciones con tres determinantes genera una mejor aproximación a la energía del estado basal,

$$E_{\text{Cl}}^{\text{He}} = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = -2.85 \text{ ua.} \quad (12.115)$$

- **Ejemplo 12.13.** La energía del estado basal del átomo de helio con un determinante de Slater es igual a la de otros modelos descritos previamente. En el modelo de Hartree y Fock, se tiene que,

$$E_{\text{HF}}^{\text{He}} = \langle D_1 | \hat{H} | D_1 \rangle = E_{\text{TP}}^{\text{He}} = \langle \Psi_{\text{PI}} | \hat{H} | \Psi_{\text{PI}} \rangle.$$

Esto se debe a que, en un estado singulete de dos electrones, aparecen las mismas integrales en ambos modelos. Para otra situación, esto ya no ocurre.

## 12.8 Las integrales con los determinantes de Slater.

Al desarrollar las aproximaciones de la función de onda como una combinación de funciones antisimétricas, aparece de forma natural la matriz del operador hamiltoniano,  $H_{ij} = \langle D_i | \hat{H} | D_j \rangle$ . Por esta razón es importante contar con un procedimiento que permita evaluar los brackets con los determinantes de Slater.

Un determinante de Slater tiene la forma siguiente,

$$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N| = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \dots \phi_{a_N}(N), \quad (12.116)$$

en donde  $P$  representa a todo el conjunto de permutaciones de  $(1, 2, \dots, N)$ . Cada permutación tiene la forma  $(a_1, a_2, \dots, a_N)$ . La suma en la ecuación (12.116) incluye a las  $N!$  permutaciones de  $(1, 2, \dots, N)$ . Finalmente,  $p$  indica la paridad de la permutación  $(a_1, a_2, \dots, a_N)$ .

### 12.8.1 Los operadores de un cuerpo.

Se dice que un operador  $\hat{O}_1$  es un operador de un cuerpo si éste es una suma de operadores idénticos, en donde cada uno de éstos actúa sobre una de las partículas del sistema,

$$\hat{O}_1 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{o}(i). \quad (12.117)$$

- **Ejemplo 12.14.** Los operadores de la energía cinética y de la energía potencial núcleo-electrón son operadores de un cuerpo,

$$\hat{T} \equiv \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2, \quad \hat{V}_{ne} \equiv \sum_{i=1}^N \frac{-Zq^2}{r_i}. \quad (12.118)$$

El valor esperado de toda propiedad asociada con un operador de un cuerpo, usando un determinante de Slater, se calcula en la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \langle O_1 \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} \langle \phi_{a'_i} \dots \phi_{a'_N} | \hat{o}(i) | \phi_{a_1} \dots \phi_{a_N} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} \delta_{a'_i a_1} \dots \langle \phi_{a'_i} | \hat{o} | \phi_{a_i} \rangle \delta_{a'_N, a_N} \end{aligned} \quad (12.119)$$

Para que un sumando sea diferente de cero es necesario que todas las deltas tengan índices iguales. Esto es,

$$a'_1 = a_1, \quad a'_2 = a_2, \dots, \quad a'_N = a_N, \quad (12.120)$$

excepto por  $a'_i$ . Dado que ya se han elegido todos los valores excepto uno,  $a'_i$  sólo puede ser igual a  $a_i$ . Por lo tanto,  $P = P'$ ,  $p = p'$  y

$$\begin{aligned} \langle O_1 \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_i \sum_P \langle \phi_{a_i} | \hat{o} | \phi_{a_i} \rangle = \frac{1}{N!} \sum_i \sum_{a_i} (N-1)! \langle \phi_{a_i} | \hat{o} | \phi_{a_i} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_i \sum_k \langle \phi_k | \hat{o} | \phi_k \rangle = \frac{1}{N} N \sum_k \langle \phi_k | \hat{o} | \phi_k \rangle \\ &= \sum_k \langle \phi_k | \hat{o} | \phi_k \rangle \end{aligned} \quad (12.121)$$

- **Ejemplo 12.15.** El valor esperado  $\langle T \rangle$  se evalúa así,

$$\langle T \rangle = \langle D | \hat{T} | D \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 \phi_i \rangle.$$

### 12.8.2 Los operadores de dos cuerpos.

Un operador de dos cuerpos,  $\hat{O}_2$ , está formado por la suma de operadores idénticos que actúan sobre cada una de las parejas de las partículas del sistema,

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} ' \hat{o}(i, j). \quad (12.122)$$

Observe que, el factor  $\frac{1}{2}$  elimina el conteo doble de las parejas.

- **Ejemplo 12.16.** El operador de la repulsión electrónica es un operador de dos cuerpos,

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} q^2 \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Al seguir un procedimiento similar al caso anterior, se tiene que,

$$\begin{aligned} \langle O_2 \rangle &= \frac{1}{2 N!} \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} \\ &\quad \sum_{ij} \delta_{a'_1, a_1} \cdots \langle \phi_{a'_i} \phi_{a'_j} | \hat{O} | \phi_{a_i} \phi_{a_j} \rangle \cdots \delta_{a'_N, a_N}. \quad (12.123) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{kl} [\langle \phi_k \phi_l | \hat{O} | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{O} | \phi_k \phi_l \rangle] \end{aligned}$$

## 12.9 El método de Hartree y Fock.

El modelo más sencillo que utiliza una función antisimétrica corresponde al método de Hartree y Fock. En esta aproximación, planteada originalmente por Vladimir A. Fock, la función de onda es un determinante de Slater,

$$|\Psi\rangle \approx |\Psi_{\text{HF}}\rangle = |D\rangle. \quad (12.124)$$

Así, el valor esperado de la energía queda expresada como,

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \langle D | \hat{H} | D \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}^{(\text{hidro})} | \phi_i \rangle \\ &\quad + \frac{q^2}{2} \sum_{ij} \left[ \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle - \left\langle \phi_j \phi_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right]. \quad (12.125) \\ &= \sum_i \varepsilon_i^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

Las integrales monoeléctricas tienen la forma siguiente,

$$\varepsilon_i^{(0)} \equiv \left\langle \phi_i \left| \hat{h}^{(\text{hidro})} \right| \phi_i \right\rangle. \quad (12.126)$$

Mientras que, ahora aparecen dos tipos de integrales bielectrónicas,

$$\begin{aligned} J_{ij} &\equiv q^2 \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \\ K_{ij} &\equiv q^2 \left\langle \phi_j \phi_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle. \quad (12.127) \end{aligned}$$

A las integrales  $J_{ij}$  se les denomina las integrales coulombicas y a las  $K_{ij}$  se les llama las integrales de intercambio. A partir de su definición, se concluye que estas integrales son simétricas,  $J_{ij} = J_{ji}$ ,  $K_{ij} = K_{ji}$ . Observe que la suma doble en la ecuación (12.125) no está restringida. Esto se debe a que  $K_{ii} = J_{ii}$ .

### 12.9.1 Las ecuaciones de Hartree y Fock.

Dentro de todos los posibles determinantes de Slater, la mejor aproximación a la función de onda será aquella que tenga la menor energía,

$$E_{\text{HF}} = \min_{\substack{\{\phi_i\} \\ \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}}} \langle D | \hat{H} | D \rangle. \quad (12.128)$$

La minimización condicionada, con respecto a la funciones monoeléctricas  $\phi_i^*$ , se realiza con el método de los multiplicadores indeterminados. En este caso, por cada condición (la ortogonalidad de las funciones monoeléctricas) se incluye un multiplicador de Lagrange,

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ E_{\text{HF}}[\{\phi_k\}] - \sum_{lm} \lambda_{lm} (\langle \phi_l | \phi_m \rangle - \delta_{lm}) \right] \\
&= \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ \sum_l \langle \phi_i^* | \hat{h}^{(\text{hidro})} | \phi_l \rangle + \frac{q^2}{2} \sum_{lm} \langle \phi_l \phi_m | r_{12}^{-1} | \phi_l \phi_m \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{q^2}{2} \sum_{lm} \langle \phi_l \phi_m | r_{12}^{-1} | \phi_m \phi_l \rangle - \sum_{lm} \lambda_{lm} \langle \phi_l | \phi_m \rangle \right]. \quad (12.129) \\
&= \hat{h}^{(\text{hidro})} \phi_i(\vec{r}) + q^2 \sum_m \int \frac{|\phi_m(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \phi_i(\vec{r}) \\
&\quad - q^2 \sum_m \int \frac{\phi_m^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \phi_m(\vec{r}) - \sum_m \lambda_{im} \phi_m(\vec{r})
\end{aligned}$$

En esta expresión aparecen diferentes tipos de operadores,

$$\begin{aligned}
\hat{h}^{(0)} f(\vec{r}) &\equiv \hat{h}^{(\text{hidro})} f(\vec{r}), \\
\hat{j} f(\vec{r}) &\equiv q^2 \left( \sum_m \int \frac{|\phi_m(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) f(\vec{r}), \\
\hat{k} f(\vec{r}) &\equiv q^2 \int \left( \sum_m \frac{\phi_m^*(\vec{r}') \phi_m(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) f(\vec{r}') d\vec{r}', \\
\hat{F} &\equiv \hat{h}^{(0)} + \hat{j} - \hat{k}.
\end{aligned} \quad (12.130)$$

El operador hidrogenoide  $\hat{h}^{(0)}$  es un operador diferencial,  $\hat{j}$  es un operador multiplicativo y  $\hat{k}$  es un operador integral. Al operador  $\hat{F}$  se le denomina el operador de Fock. Así, las ecuaciones variacionales, ecuación (12.129), tienen la forma siguiente,

$$\hat{F} |\phi_i\rangle = (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k}) |\phi_i\rangle = \sum_l \lambda_{il} |\phi_l\rangle. \quad (12.131)$$

Observe que el operador de Fock depende de los orbitales ( $\phi_k$ ). Por lo que, estas ecuaciones se resuelven por aproximaciones sucesivas (el procedimiento SCF).

Las ecuaciones variacionales tienen semejanza con las ecuaciones de los valores propios. Pero, no son de este tipo. Por este motivo, se busca una forma de transformarlas. Considere la transformación siguiente de los orbitales,

$$|\phi_i'\rangle = \sum_l U_{il} |\phi_l\rangle, \quad (12.132)$$

en donde los coeficientes se agrupan en la matriz  $\tilde{U}$ . Si se elige una transformación unitaria,

$$\tilde{U} \tilde{U}^{T*} = \tilde{U}^{T*} \tilde{U} = \tilde{I}, \quad (12.133)$$

se tiene que,  $\tilde{U}^{-1} = \tilde{U}^{T*}$ . Entonces, los coeficientes de la matriz unitaria satisfacen las condiciones

$$\delta_{ij} = \sum_l U_{il} U_{jl}^* = \sum_m U_{mi}^* U_{mj}. \quad (12.134)$$

Además, la transformación inversa queda en la forma

$$|\phi_i\rangle = \sum_l U_{li}^* |\phi'_l\rangle. \quad (12.135)$$

Al aplicar esta transformación a las ecuaciones variacionales, se llega a

$$\hat{F}' |\phi'_n\rangle = \sum_l \lambda'_{nl} |\phi'_l\rangle, \quad (12.136)$$

en donde

$$\lambda'_{nl} = \sum_{im} U_{ni} \lambda_{im} U_{ml}^{T*}, \quad \tilde{\Lambda}' \equiv \tilde{\mathbf{U}} \tilde{\Lambda} \tilde{\mathbf{U}}^{-1}. \quad (12.137)$$

Se elige a la matriz  $\tilde{\mathbf{U}}$  como la transformación unitaria que diagonaliza a la matriz  $\tilde{\Lambda}$ . Entonces,  $\lambda'_{ii} = \delta_{ii} \varepsilon_i$  y se obtiene el conjunto de las ecuaciones de los valores propios siguiente,

$$\hat{F}' |\phi'_i\rangle = \varepsilon_i |\phi'_i\rangle. \quad (12.138)$$

A estas ecuaciones se le conoce como las ecuaciones canónicas de Hartree y Fock (o, simplemente, las ecuaciones de Hartree y Fock). Las ecuaciones canónicas, normalmente, se escriben en la forma siguiente,

$$\hat{F} \phi_i^{\text{HF}} = \varepsilon_i^{\text{HF}} \phi_i^{\text{HF}}, \quad (12.139)$$

en donde el operador de Fock se calcula con los orbitales canónicos,  $|\phi_i^{\text{HF}}\rangle = |\phi'_i\rangle$ .

La proyección de las ecuaciones de Hartree y Fock sobre el bra  $\langle \phi_i^{\text{HF}} |$  conduce a una relación entre los valores propios y las integrales mono- y bielectrónicas,

$$\varepsilon_i^{\text{HF}} = \varepsilon_i^{(0)} + \sum_k (J_{ki} - K_{ki}). \quad (12.140)$$

Por lo tanto, la energía del método de Hartree y Fock se escribe en varias formas, que son equivalentes,

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \sum_i \varepsilon_i^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i \varepsilon_i^{\text{HF}} - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i (\varepsilon_i^{(0)} + \varepsilon_i^{\text{HF}}) \end{aligned} \quad (12.141)$$

Y, al igual que en el método de Hartree, los valores propios del método de Hartree y Fock cumplen con el teorema de Koopmans,

$$I_k \approx -\varepsilon_k^{\text{HF}}. \quad (12.142)$$

En la mayoría de los casos, la solución de las ecuaciones de Hartree y Fock produce una gran cantidad de orbitales. Los orbitales ocupados se utilizan para construir la función de Hartree y Fock. Los orbitales adicionales (los orbitales desocupados) se pueden usar para formar los otros determinantes que se necesitan para el cálculo de una interacción de configuraciones.

## 12.10 Problemas.

1. Evalúe las sumas de las ecuaciones (12.13-14) y verifique los resultados del texto.
2. Obtenga los valores de la función definida por la ecuación (12.25) en sus puntos críticos.
3. Evalúe los brackets de la ecuación (12.49) y verifique las expresiones del texto.
4. Obtenga el mínimo de  $E_\eta$ , dada por la ecuación (12.49). Además, verifique las expresiones de las ecuaciones (12.51-52).
5. Utilice las relaciones obtenidas en la sección 12.3 y compruebe los resultados del ejemplo 12.6.
6. Use el método de Gram y Schmidt para ortogonalizar el conjunto de las funciones del ejemplo 12.8.
7. Evalúe la contribución del acoplamiento espín-órbita, ecuación (12.89), en los diferentes estados del triplete  $P$  de un átomo del grupo del carbono.

8. Demuestre que el valor esperado de un operador de dos cuerpos corresponde a la ecuación (12.123).
9. El operador del espín total de un sistema de  $N$  electrones,

$$\hat{S}^2 = \hat{S} \cdot \hat{S} = \sum_{j=1}^N \hat{S}_j \cdot \sum_{k=1}^N \hat{S}_k,$$

es una combinación de operadores de uno y dos cuerpos. Obtenga una expresión de este operador. Además, evalúe el valor esperado del operador del espín total usando como función de onda a un determinante de Slater.

10. Evalúe el braket de la ecuación (12.125) y verifique el resultado final.
11. Combine las ecuaciones (12.125) y (12.140) para demostrar las expresiones de la ecuación (12.141).

### 13. Las moléculas.

Una molécula está formada por  $N$  electrones y  $M$  núcleos. Para distinguir a unos de otros, se usa la notación siguiente. Se emplean los índices en minúscula para numerar a los electrones,

$$i, j, \dots = 1, 2, \dots, N. \quad (13.1)$$

Mientras que, para los núcleos, se utilizan los índices en mayúscula,

$$A, B, \dots = 1, 2, \dots, M. \quad (13.2)$$

La carga de los electrones es negativa,  $-e$ . Mientras que, para los núcleos, la carga es positiva,  $Z_A e$ . La posición de los electrones se denota con las variables en minúscula,  $\vec{r}_i$ . Las posiciones de los núcleos, se escriben con las variables en mayúscula,  $\vec{R}_A$ . Para la masa, se sigue una distinción similar,  $\mu$  representa la masa de un electrón y  $M_A$  la de un núcleo.

El operador hamiltoniano molecular consta de varios términos,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (13.3)$$

Estos términos corresponden a:

- (a) la energía cinética de los núcleos,

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A}, \quad (13.4)$$

- (b) la energía cinética de los electrones,

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2; \quad (13.5)$$

- (c) la energía potencial de la atracción entre los núcleos y los electrones,

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{A=1}^M Z_A \sum_{i=1}^N \frac{q^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}, \quad (13.6)$$

- (d) la energía potencial de la repulsión entre los electrones,

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{ij} ' \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (13.7)$$

(e) y la energía potencial de la repulsión entre los núcleos,

$$\hat{V}_{nm} = \frac{1}{2} \sum_{AB} \frac{Z_A Z_B q^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (13.8)$$

La función de onda depende de todas las coordenadas, tanto de los electrones como de los núcleos,

$$|\Psi\rangle = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (13.9)$$

y satisface la ecuación de los valores propios de la energía,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = W|\Psi\rangle. \quad (13.10)$$

Como en el caso de los átomos polielectrónicos, el hamiltoniano no es separable. Por lo que, sólo se obtienen soluciones aproximadas. En este capítulo, se discuten únicamente los métodos moleculares basados en el uso de un determinante de Slater, el método de Hartree y Fock y algunos métodos semiempíricos.

### 13.1 La aproximación de Born y Oppenheimer.

Para reducir un poco la complejidad del problema, se asume la separabilidad entre la parte nuclear y la electrónica. Max Born y J. Robert Oppenheimer proponen la aproximación siguiente,

$$|\Psi\rangle \approx |\Omega_{\text{BO}}\rangle = |\Psi_{el}^{\text{BO}}\Phi_n^{\text{BO}}\rangle, \quad (13.11)$$

en donde la parte electrónica,  $\Psi_{el}^{\text{BO}}$ , depende paramétricamente de las coordenadas nucleares. Mientras que, la parte nuclear,  $\Phi_n^{\text{BO}}$ , no depende explícitamente de las coordenadas electrónicas,

$$\Psi_{el}^{\text{BO}} = \Psi_{el}^{\text{BO}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad \Phi_n^{\text{BO}} = \Phi_n^{\text{BO}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M). \quad (13.12)$$

Adicionalmente, la parte electrónica debe ser una función propia del operador hamiltoniano electrónico,  $\hat{H}_{el} \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$ , para una elección particular de las posiciones nucleares (el operador hamiltoniano de la molécula con los núcleos fijos),

$$\hat{H}_{el}|\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee})|\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle = E_{el}^{\text{BO}}|\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle. \quad (13.13)$$

El operador hamiltoniano electrónico depende paramétricamente de las coordenadas nucleares,  $\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M\}$ , a través del operador  $\hat{V}_{ne} = V_{ne}(\{\vec{R}_A\})$ . Sus soluciones,  $\Psi_{el}^{\text{BO}}$  y  $E_{el}^{\text{BO}}$ , también dependen de las mismas. Para cada conformación de las posiciones nucleares, la función electrónica debe estar normalizada,

$$\langle \Psi_{el}^{\text{BO}} | \Psi_{el}^{\text{BO}} \rangle_{el} = 1. \quad (13.14)$$

Si se aplica el operador hamiltoniano total a la función de la aproximación de Born y Oppenheimer, se tiene que,

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Omega_{\text{BO}}\rangle &= \Phi_n^{\text{BO}}|\hat{T}_e\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle + \Phi_n^{\text{BO}}|V_{ne}\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle + \Phi_n^{\text{BO}}|V_{ee}\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle \\ &+ \Phi_n^{\text{BO}}|V_{nn}\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle + \Phi_n^{\text{BO}}|\hat{T}_n\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle \\ &- \hbar^2 \sum_A \frac{\nabla_A \Phi_n^{\text{BO}} \cdot \nabla_A \Psi_{el}^{\text{BO}}}{M_A} + |\hat{T}_n\Phi_n^{\text{BO}}\rangle|\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle \\ &= \Phi_n^{\text{BO}}|\hat{H}_e\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle + \Phi_n^{\text{BO}}|V_{nn}\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle + \Phi_n^{\text{BO}}|\hat{T}_n\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle \\ &+ |\hat{T}_n\Phi_n^{\text{BO}}\rangle|\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle - \hbar^2 \sum_A \frac{\nabla_A \Phi_n^{\text{BO}} \cdot \nabla_A \Psi_{el}^{\text{BO}}}{M_A} \\ &= (E_{el}^{\text{BO}}\Phi_n^{\text{BO}} + V_{nn}\Phi_n^{\text{BO}} + \hat{T}_n\Phi_n^{\text{BO}})|\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle \\ &+ \Phi_n^{\text{BO}}|\hat{T}_n\Psi_{el}^{\text{BO}}\rangle - \hbar^2 \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A \Phi_n^{\text{BO}} \cdot \nabla_A \Psi_{el}^{\text{BO}} \end{aligned} \quad (13.15)$$

Cuando las derivadas de la parte electrónica con respecto a las coordenadas nucleares son pequeñas,  $|\nabla_A \Psi_{el}^{BO}| \ll 1$  y  $|\nabla_A^2 \Psi_{el}^{BO}| \ll 1$ , los dos últimos términos de la ecuación (13.15) no contribuyen significativamente. Entonces, queda un operador hamiltoniano nuclear aproximado,

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Omega_{BO}\rangle &\approx \left[ \hat{T}_n + V_{nn} + E_{el}^{BO}(\{\vec{R}_A\}) \right] |\Phi_n^{BO}\rangle |\Psi_{el}^{BO}\rangle \\ &= \hat{H}_n^{BO} |\Phi_n^{BO}\rangle |\Psi_{el}^{BO}\rangle. \end{aligned} \quad (13.16)$$

Al proyectar la ecuación anterior sobre el bra de la parte electrónica,  $\langle \Psi_{el}^{BO} |$ , queda una expresión que sólo contiene a las coordenadas nucleares. La expresión resultante es la ecuación de los valores propios del operador  $\hat{H}_n^{BO}$ ,

$$\hat{H}_n^{BO} |\Phi_n^{BO}\rangle = W_n^{BO} |\Phi_n^{BO}\rangle. \quad (13.17)$$

En este caso, el operador hamiltoniano nuclear aproximado queda definido como

$$\hat{H}_n^{BO} \equiv \hat{T}_n + V_{nn}(\{\vec{R}_A\}) + E_{el}^{BO}(\{\vec{R}_A\}) = \hat{T}_n + V_n^{BO}(\{\vec{R}_A\}). \quad (13.18)$$

Este operador hamiltoniano tiene una energía potencial efectiva,  $V_n^{BO}$ , que incluye el efecto de la parte electrónica como un promedio,

$$E_{el}^{BO}(\{\vec{R}_A\}) = \langle \Psi_{el}^{BO}(\{\vec{R}_A\}) | \hat{H}_{el}(\{\vec{R}_A\}) | \Psi_{el}^{BO}(\{\vec{R}_A\}) \rangle_{el}. \quad (13.19)$$

La energía potencial efectiva,  $V_n^{BO}(\{\vec{R}_A\})$ , se denomina la superficie de la energía potencial (PES, *Potential Energy Surface*) y depende de todas las posiciones nucleares. Este potencial contiene a la repulsión entre los núcleos y la contribución electrónica,

$$V_n^{BO}(\{\vec{R}_A\}) = V_{nn}(\{\vec{R}_A\}) + E_{el}^{BO}(\{\vec{R}_A\}). \quad (13.20)$$

Por lo tanto, para construir la superficie de la energía potencial es necesario resolver la ecuación de valores propios de la parte electrónica para cada conformación molecular, ecuación (13.13), y sumarle la repulsión entre los núcleos. Una vez que se obtiene  $V_n^{BO}(\{\vec{R}_A\})$ , se resuelve la ecuación de valores propios nuclear, ecuación (13.17). Finalmente, con la función aproximada de la aproximación de Born y Oppenheimer, se evalúa la energía molecular,

$$\begin{aligned} \langle \Omega_{BO} | \hat{H} | \Omega_{BO} \rangle &= \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n^{BO} | \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_{el} | \Psi_{el}^{BO} \Phi_n^{BO} \rangle \\ &= \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n^{BO} | \hat{T}_n + V_{nn} + E_{el}^{BO} | \Psi_{el}^{BO} \Phi_n^{BO} \rangle \\ &= \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n^{BO} | \Phi_n^{BO} \hat{T}_n \Psi_{el}^{BO} \rangle \\ &\quad - \hbar^2 \sum_A \frac{1}{M_A} \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n^{BO} | \nabla_A \Phi_n^{BO} \cdot \nabla_A \Psi_{el}^{BO} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n^{BO} | \Psi_{el}^{BO} (\hat{T}_n + V_{nn} + E_{el}^{BO}) \Phi_n^{BO} \rangle \end{aligned} \quad (13.21)$$

Cuando los dos primeros términos no contribuyen apreciablemente,

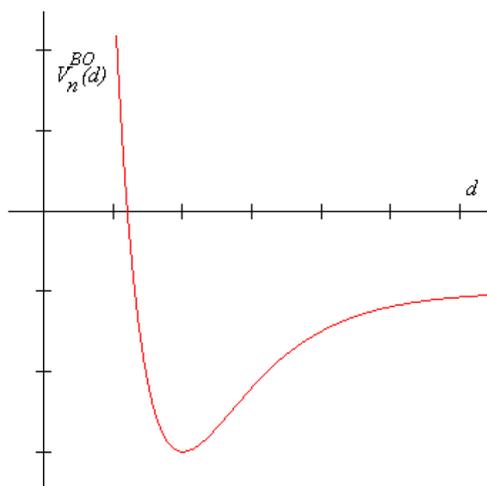
$$\langle \Omega_{BO} | \hat{H} | \Omega_{BO} \rangle \approx \langle \Psi_{el}^{BO} \Phi_n^{BO} | \Psi_{el}^{BO} (\hat{H}_n \Phi_n^{BO}) \rangle = W_n^{BO}. \quad (13.22)$$

En general, es muy complicado completar este procedimiento. En la gran mayoría de los casos, sólo se resuelve la ecuación de la parte electrónica (la aproximación de los núcleos fijos).

Para una molécula diatómica ( $M = 2$ ), la única coordenada relevante es la separación internuclear,  $d$ . En este caso, la superficie de la energía potencial es una función de una variable. La Figura 13.1 muestra una superficie de la energía potencial típica de una molécula diatómica.

- **Ejemplo 13.1.** Una aproximación de la energía electrónica para el ion  $H_2^+$ , en unidades atómicas, corresponde a

$$E_{el}^{BO} = \frac{\left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R} - \frac{1}{2} \left(3 + 3R + \frac{1}{3}R^2\right) e^{-R} - \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{R}\right)}{\left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right) e^{-R} + 1}.$$



**Figura 13.1:** La superficie de energía potencial típica de una molécula diatómica.

Mientras que, la repulsión entre los núcleos es  $V_{nn} = \frac{1}{R}$ . Así, la superficie de la energía potencial presenta un mínimo que representa a la geometría estable del ion  $H_2^+$ .

Para las moléculas con más núcleos, la superficie de la energía potencial presenta máximos, mínimos y puntos de silla. Los mínimos representan a las conformaciones moleculares de equilibrio (los conformeros estables). Mientras que, algunos puntos de silla están asociados con los estados de transición.

### 13.2 El método de Hartree y Fock molecular.

En las moléculas, el método de Hartree y Fock presenta una variante. Normalmente, no se resuelven las ecuaciones diferenciales. El problema se transforma en uno algebraico.

En esta variante del método de Hartree y Fock, la función también se aproxima por un determinante de Slater,

$$|\Psi_{el}\rangle \approx |\Psi_{HF}\rangle = |D\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1 \psi_2, \dots, \psi_N|. \quad (13.23)$$

A las funciones monoeléctricas,  $\psi_i$ , se les denomina los orbitales moleculares y deben ser ortonormales,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (13.24)$$

Los orbitales moleculares son una combinación lineal de un conjunto de funciones auxiliares, denominadas las funciones de la base. En muchos casos, las funciones de la base simulan a los orbitales atómicos,

$$\psi_i = \sum_{A=1}^M \sum_{j=1}^{n_A} C_{iAj} \phi_{Aj}. \quad (13.25)$$

A este método se le conoce como el método de los orbitales moleculares como una combinación lineal de los orbitales atómicos, LCAO-MO (*Linear Combination of Atomic-Orbitals Molecular-Orbitals*). Al conjunto de las funciones auxiliares se le llama el conjunto de la base y, normalmente, se usan índices griegos para identificarlos,

$$\{\chi_\mu\} = \{\phi_{Aj}\}. \quad (13.26)$$

Así, el desarrollo de un orbital molecular tiene la forma siguiente,

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} |\chi_\mu\rangle, \quad (13.27)$$

en donde los coeficientes del desarrollo son ahora las incógnitas del problema. Del mismo modo, la condición de ortogonalidad queda así,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu}, \quad (13.28)$$

en donde las integrales de traslape,  $S_{\mu\nu}$ , están definidas como

$$S_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle, \quad (13.29)$$

y se agrupan en la matriz de traslape,  $\tilde{S}$ .

- **Ejemplo 13.2.** Para el ion molecular  $H_2^+$ , la base más sencilla consiste en un orbital hidrogenoide  $1s$  en cada núcleo,  $\{\phi_{1s}^a, \phi_{1s}^b\}$ . Cada orbital hidrogenoide está normalizado. De acuerdo con la ecuación (13.27), el orbital molecular del único electrón se escribe así,

$$\psi_1 = C_{11}\chi_1 + C_{21}\chi_2,$$

en donde  $\chi_1 = \phi_{1s}^a$  y  $\chi_2 = \phi_{1s}^b$ . La matriz de traslape queda en la forma siguiente,

$$\tilde{S} = \begin{bmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{bmatrix},$$

en donde  $S_{12} = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ .

Los dos núcleos del ion son iguales. Entonces, para el estado basal, los coeficientes son iguales,  $C_{11} = C_{21} = c$ . De la condición de la normalización, se tiene que,

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}.$$

### 13.2.1 Los tipos de bases.

Existen muchos tipos de conjuntos de la base. Pero, se clasifican genéricamente de acuerdo a su tamaño. Una base mínima consiste en una función auxiliar por cada orbital atómico ocupado. Se le llama base de valencia a un conjunto que sólo se usa funciones auxiliares para los orbitales atómicos de valencia. Las bases extendidas son aquellas que contienen funciones adicionales. Las funciones adicionales pueden tener el número cuántico  $l$  más grande, o ser más extendidas en el espacio. En ambos casos, las funciones adicionales tienen como objetivo aumentar la flexibilidad del conjunto de la base para representar mejor al sistema de estudio.

- **Ejemplo 13.3.** Una base mínima para el benceno,  $C_6H_6$ , requiere de una función auxiliar para cada hidrógeno ( $1s$ ) y 5 funciones para cada carbono ( $1s, 2s, 2p_{-1}, 2p_0, 2p_1$ ). En total, se requieren  $n = 36$  funciones en este conjunto de base. Desde luego que, el conjunto de base debe ser más grande si se desea una precisión mayor.

### 13.2.2 La densidad electrónica y el análisis de la población electrónica.

Una propiedad que se determina experimentalmente es la densidad electrónica. El valor de esta propiedad depende de la posición en el espacio. En general, la densidad se acumula en las regiones cercanas a los núcleos. La densidad electrónica se calcula como un valor esperado,

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi \rangle, \quad (13.30)$$

en donde aparece el operador de la densidad,

$$\hat{\rho}(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (13.31)$$

El operador de la densidad es un operador de un cuerpo. En la aproximación de Hartree y Fock, la integral toma una forma sencilla,

$$\rho_{\text{HF}}(\vec{r}) = \langle D | \hat{\rho}(\vec{r}) | D \rangle = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (13.32)$$

Al utilizar a las funciones de la base, esta expresión se transforma en

$$\rho_{\text{HF}}(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu i} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}), \quad (13.33)$$

en donde  $\tilde{\mathbf{P}}$  es la matriz de la densidad, que está definida como,

$$P_{\mu\nu} \equiv \sum_{i=1}^N C_{\mu i}^* C_{\nu i}. \quad (13.34)$$

Al integrar a la densidad electrónica, se obtiene el número de electrones de la molécula,

$$N = \int \rho_{\text{HF}}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \text{Tr}(\tilde{\mathbf{P}}\tilde{\mathbf{S}}^T). \quad (13.35)$$

Cuando todas las funciones del conjunto de base están centradas en los átomos de la molécula, es posible asignarle un número de electrones a cada átomo. Sin embargo, este procedimiento es arbitrario y los resultados de esta asignación cambian de un conjunto de la base a otro.

- **Ejemplo 13.4.** Para la función de onda del ejemplo 13.2, los elementos de la matriz de la densidad se calculan con la ecuación (13.34),

$$P_{\mu\nu} = C_{\mu 1}^* C_{\nu 1} = c^2.$$

Entonces,

$$\tilde{\mathbf{P}} = c^2 \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

y

$$\tilde{\mathbf{P}}\tilde{\mathbf{S}}^T = c^2(1 + S_{12}) \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}.$$

Así,  $\text{Tr}\{\tilde{\mathbf{P}}\tilde{\mathbf{S}}^T\} = 1$ . Esto es, la traza anterior corresponde al número de electrones.

El análisis de la población de Mulliken es una propuesta para la asignación de los electrones a cada átomo de la molécula. En este modelo, la suma más externa de la ecuación (13.35) se agrupa por átomo. La suma de cada grupo representa el número de electrones que le corresponden a dicho átomo,

$$N_A \equiv \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}. \quad (13.36)$$

Con esta definición, todos los electrones son asignados a alguno de los átomos de la molécula,

$$\sum_A N_A = N. \quad (13.37)$$

Si ambas sumas de la ecuación (13.35) se agrupan por átomo, es posible definir un orden del enlace para cada par de átomos en la molécula,

$$BO_{AB} \equiv 2b_{AB} = b_{AB} + b_{BA}, \quad A \neq B, \quad (13.38)$$

en donde

$$b_{AB} \equiv \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}. \quad (13.39)$$

De tal forma que, dentro de este modelo, se puede hablar de los electrones no compartidos del átomo A,

$$N_A^* \equiv b_{AA}. \quad (13.40)$$

Estas cantidades están relacionadas por la ecuación

$$N_A = N_A^* + \sum_{B \neq A} b_{AB} = N_A^* + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} BO_{AB}. \quad (13.41)$$

- **Ejemplo 13.5.** Un cálculo de la estructura electrónica de la molécula HCN se reporta en la referencia *JACS* **88**, 2384 (1966). El número de electrones asignado a cada átomo con la ecuación (13.36) es el siguiente,  $N_H = 0.784$ ,  $N_C = 6.139$  y  $N_N = 7.075$ . La carga asignada a cada átomo se calcula como la diferencia entre el número atómico y el número de electrones asignado,  $q_H = 0.216$ ,  $q_C = -0.139$  y  $q_N = -0.075$ . Así, la parte positiva de la molécula corresponde al átomo de hidrógeno, como se espera para esta especie.

### 13.2.3 La solución variacional.

Para determinar los coeficientes del desarrollo de los orbitales moleculares se usa el método variacional. La energía dentro del método de Hartree y Fock depende de las integrales mono- y bielectrónicas, sección 12.9,

$$E_{\text{HF}} = \sum_i \varepsilon_i^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} [J_{ij} - K_{ij}]. \quad (13.42)$$

Al sustituir el desarrollo LCAO-OM, en las expresiones para ambos tipos de integrales, se obtiene a la energía como una función de los coeficientes,

$$\begin{aligned} E(C_{\mu i}) &= \sum_{i\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(0)} | \chi_\nu \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} q^2 \sum_{ij\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu i} C_{\sigma j} \\ &\quad \left[ \langle \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu \chi_\sigma \rangle - \langle \chi_\lambda \chi_\mu | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu \chi_\sigma \rangle \right] \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\lambda} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\lambda | \nu\sigma) - (\lambda\mu | \nu\sigma)] \end{aligned} \quad (13.43)$$

Ahora, las integrales mono- y bielectrónicas involucran a las funciones auxiliares,

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{(0)} &\equiv \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(0)} | \chi_\nu \rangle \\ \hat{h}^{(0)} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A q^2}{|\bar{R}_A - \bar{r}|} \\ (\mu\lambda | \nu\sigma) &\equiv \langle \chi_\mu \chi_\lambda | \frac{q^2}{r_{12}} | \chi_\nu \chi_\sigma \rangle \end{aligned} \quad (13.44)$$

Los coeficientes de los orbitales moleculares,  $\{C_{\mu i}\}$ , minimizan a la energía, manteniendo la condición de ortogonalidad,

$$E_{\text{HF}} = \min_{\{C_{\mu i}\}} E(\{C_{\mu i}\}) \quad (13.45)$$

$$\delta_{ij} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu}$$

La minimización se realiza con el método de los multiplicadores indeterminados. Así, se tiene que,

$$0 = \frac{\partial}{\partial C_{\gamma k}^*} \left[ E(\{C_{\mu i}\}) - \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left( \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} - \delta_{ij} \right) \right]. \quad (13.46)$$

O bien,

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\gamma k}^*} = \sum_{ij} \Lambda_{ij} \sum_{\mu\nu} \delta_{\gamma\mu} \delta_{ki} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \sum_{j\nu} S_{\gamma\nu} C_{\nu j} \Lambda_{kj}. \quad (13.47)$$

La derivada de la energía se evalúa de forma directa, a partir de la ecuación (13.43),

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\gamma k}^*} = \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial E}{\partial P_{\alpha\beta}} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial C_{\gamma k}^*} = \sum_{\beta} \frac{\partial E}{\partial P_{\gamma\beta}} C_{\beta k} = \sum_{\beta} F_{\gamma\beta} C_{\beta k}, \quad (13.48)$$

en donde la matriz de Fock está dada por

$$F_{\gamma\beta} \equiv \frac{\partial E}{\partial P_{\gamma\beta}} = H_{\gamma\beta}^{(0)} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\gamma\lambda|\beta\sigma) - (\lambda\gamma|\beta\sigma)], \quad (13.49)$$

y depende de los coeficientes. Así, la ecuación variacional se reduce a

$$\sum_{\beta} F_{\gamma\beta} C_{\beta k} = \sum_{j\beta} S_{\gamma\beta} C_{\beta j} \Lambda_{kj}. \quad (13.50)$$

Al aplicar la transformación unitaria que diagonaliza a la matriz  $\tilde{\Lambda}$ , con los elementos  $\Lambda_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_i$ , se obtienen las ecuaciones de Roothaan,

$$\sum_{\beta} F_{\gamma\beta} C_{\beta k} = \epsilon_k \sum_{j\beta} \delta_{kj} S_{\gamma\beta} C_{\beta j} = \epsilon_k \sum_{\beta} S_{\gamma\beta} C_{\beta k}. \quad (13.51)$$

Las ecuaciones de Roothaan en notación matricial toman la forma siguiente,

$$\tilde{\mathbf{F}}\vec{\mathbf{C}}_k = \epsilon_k \tilde{\mathbf{S}}\vec{\mathbf{C}}_k. \quad (13.52)$$

O bien,

$$(\tilde{\mathbf{F}} - \epsilon\tilde{\mathbf{S}})\vec{\mathbf{C}} = 0. \quad (13.53)$$

Para que exista una solución no trivial, es necesario que el determinante del sistema de ecuaciones homogéneo sea igual cero. Por lo tanto,

$$|\tilde{\mathbf{F}} - \epsilon\tilde{\mathbf{S}}| = 0. \quad (13.54)$$

Al resolver esta ecuación (la ecuación secular), se obtienen los valores propios,  $\{\epsilon_k\}$ . Para cada valor propio, se resuelve el sistema de homogéneo y se obtienen los coeficientes de los orbitales moleculares,  $\{\vec{\mathbf{C}}_k\}$ . Normalmente, estos coeficientes se agrupan en la matriz  $\tilde{\mathbf{C}}$ ,

$$\tilde{\mathbf{C}} = [\vec{\mathbf{C}}_1, \vec{\mathbf{C}}_2, \dots]. \quad (13.55)$$

La matriz de Fock,  $F_{\mu\nu}$ , depende de los coeficientes de los orbitales moleculares. Entonces, es necesario resolver las ecuaciones (13.52) por el método de aproximación sucesivas (SCF),

$$C_{\mu k}^{(0)} \rightarrow F_{\mu\nu}^{(0)} \rightarrow C_{\mu k}^{(i)} \rightarrow F_{\mu\nu}^{(i)} \rightarrow \dots \quad (13.56)$$

Para la aproximación inicial,  $C_{\mu\nu}^{(0)}$ , se puede utilizar la solución del problema sin interacción,  $\tilde{\mathbf{F}} = \tilde{\mathbf{H}}^{(0)}$ . En este caso, se tiene un sistema lineal,

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(0)}\tilde{\mathbf{C}}^{(0)} = \tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{C}}^{(0)}\tilde{\Lambda}. \quad (13.57)$$

De esta forma, se obtiene la primera aproximación de la matriz de coeficientes,  $C_{\mu k}^{(0)}$ . Con la aproximación inicial, se inicia el método iterativo hasta que se alcanza la convergencia.

En cada paso del método iterativo, se debe calcular la matriz de Fock, que depende de los coeficientes y de las integrales mono- y bielectrónicas. Aunque la matriz de Fock es de dimensión  $n \times n$ , en donde  $n$  es el número de funciones auxiliares, se necesitan todas las integrales. El número total de integrales también depende de  $n$ . Sin embargo, hay un número distinto de cada tipo. A partir de su definición, ecuación (13.44), se observa que las integrales monoeléctricas tienen dos índices. Por lo que, hay  $n^2$  integrales monoeléctricas. Las integrales bielectrónicas tienen cuatro índices. Así que, su número crece con mayor velocidad,  $n^4$ . Este análisis permite concluir que la complejidad de este método crece rápidamente al aumentar el número de funciones auxiliares. Esto ocurre cuando el sistema es grande. O bien, porque se quiere un cálculo muy preciso.

- **Ejemplo 13.6.** El benceno con una base mínima tiene 36 funciones auxiliares. Entonces, requiere  $\sim 600$  integrales monoeléctricas y  $\sim 400,000$  bielectrónicas.

Para fines prácticos, se dice que el escalamiento del método de Hartree y Fock molecular es proporcional a  $n^4$ .

En el apéndice E, *Los orbitales moleculares de un compuesto aromático*, se encuentran los resultados del cálculo de la estructura electrónica del anión fenolato. Este material presenta un análisis breve de los resultados e incluye los cálculos de otras moléculas relacionadas.

### 13.2.4 Los valores propios.

Al igual que en el caso atómico, los valores propios de la ecuaciones de Roothaan están relacionados con las integrales mono- y bielectrónicas. La multiplicación de las ecuaciones de Roothaan, ecuación (13.51), por  $C_{\mu k}^*$ , junto con la ecuación (13.28), conduce a

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu k}^* F_{\mu\nu} C_{\nu k} = \epsilon_k \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu} C_{\mu k}^* C_{\nu k} = \epsilon_k. \quad (13.58)$$

Y, la suma sobre todos los orbitales moleculares ocupados lleva a

$$\sum_k \epsilon_k = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} F_{\mu\nu} = \text{Tr} \{ \tilde{\mathbf{F}} \tilde{\mathbf{P}}^T \}. \quad (13.59)$$

Por lo que,

$$E_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{(0)} + F_{\mu\nu}) = \frac{1}{2} \sum_k (\epsilon_k + \epsilon_k^{(0)}), \quad (13.60)$$

en donde

$$\epsilon_k^{(0)} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu k}^* C_{\nu k} H_{\mu\nu}^{(0)}. \quad (13.61)$$

Así que, los valores propios están relacionados con la energía. Al igual que el caso de los átomos.

### 13.2.5 Ejemplo. El ion molecular $\text{H}_2^+$ .

El ion molecular  $\text{H}_2^+$  tiene un electrón. Entonces, no hay repulsión electrónica. Por lo que,

$$\hat{H}_{el} = \hat{h}^{(0)}. \quad (13.62)$$

Considere la base mínima de los orbitales hidrogenoides  $1s$ . Un orbital está centrado en el núcleo  $a$  y el otro en el núcleo  $b$ . Así,

$$\chi_1 = \phi_{1s}^a \quad \chi_2 = \phi_{1s}^b, \quad \psi = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2, \quad (13.63)$$

y

$$\begin{aligned} F_{11} = F_{22} &= \langle \phi_{1s}^a | \hat{h}^{(0)} | \phi_{1s}^a \rangle = \langle \phi_{1s}^b | \hat{h}^{(0)} | \phi_{1s}^b \rangle = H_{11} \\ F_{12} = F_{21}^* &= \langle \phi_{1s}^a | \hat{h}^{(0)} | \phi_{1s}^b \rangle = H_{12}. \end{aligned} \quad (13.64)$$

Las ecuaciones de Roothaan, ecuaciones (13.53), quedan en la forma siguiente,

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} \end{bmatrix} \vec{C} = \epsilon \begin{bmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{bmatrix} \vec{C}, \quad (13.65)$$

y los valores propios son las raíces del determinante del sistema de ecuaciones,

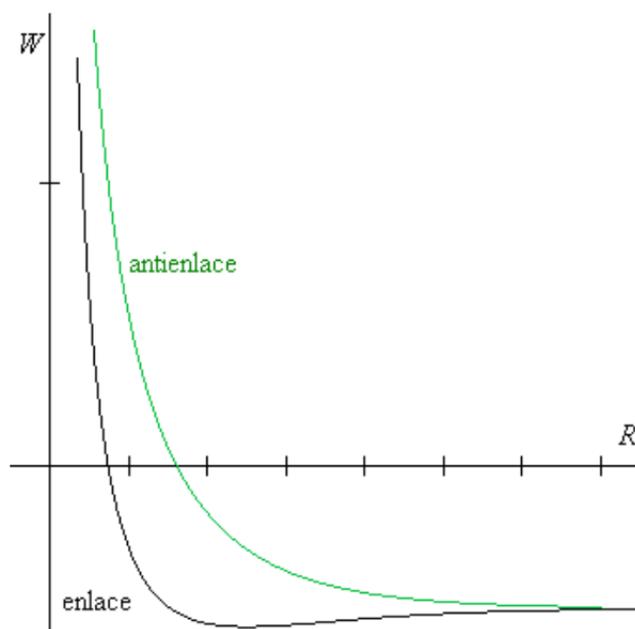
$$0 = |\tilde{\mathbf{H}} - \epsilon \tilde{\mathbf{S}}| = (H_{11} - \epsilon)^2 - (H_{12} - \epsilon S_{12})^2. \quad (13.66)$$

Por lo tanto,

$$\epsilon = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}, \quad \epsilon_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}}. \quad (13.67)$$

Para la base de las funciones hidrogenoides, las integrales tienen los valores siguientes,

$$\begin{aligned} H_{11} &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{R} + \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R} \\ H_{12} &= -\frac{1}{2} S_{12} - (1 + R) e^{-R} \\ S_{12} &= e^{-R} \left\{ \frac{1}{3} R^2 + R + 1 \right\} \end{aligned} \quad (13.68)$$



**Figura 13.2:** La superficie de energía potencial del ion  $H_2^+$  para los estados de enlace y de antienlace.

La energía electrónica de esta especie iónica es

$$E_{el}^{BO} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{(0)}) P_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{(0)} P_{\mu\nu} = \varepsilon. \quad (13.69)$$

Y al incluir a la repulsión nuclear, se obtiene la superficie de la energía potencial,

$$W(R) = E_{el}^{BO}(R) + V_{nn}(R) = \varepsilon(R) + \frac{1}{R}. \quad (13.70)$$

La Figura 13.2 muestra la dependencia de la superficie de la energía potencial con la separación nuclear. Sólo la curva del orbital de enlace presenta un mínimo. Este punto representa a la geometría estable del ion molecular.

Los coeficientes de los orbitales moleculares provienen de la solución del sistema de ecuaciones homogéneo (13.65), para cada uno de los valores de  $\varepsilon$ ,

$$\begin{aligned} 0 &= (H_{11} - \varepsilon)C_1 + (H_{12} - \varepsilon S_{12})C_2 \\ 0 &= (H_{12} - \varepsilon S_{12})C_1 + (H_{11} - \varepsilon)C_2 \end{aligned} \quad (13.71)$$

Así,

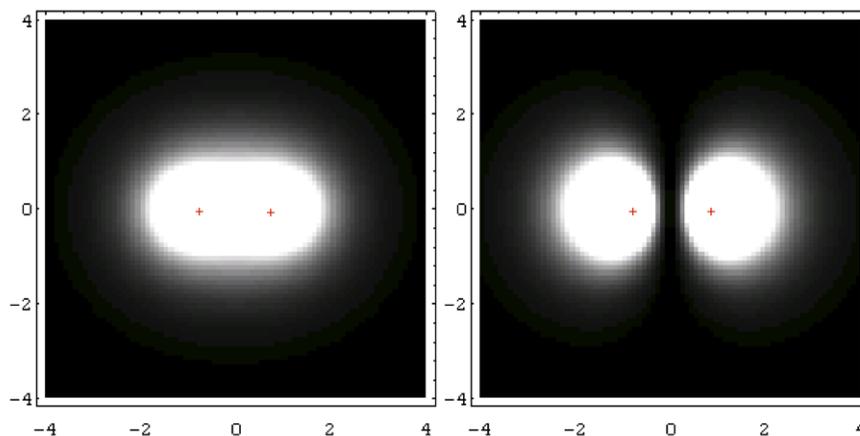
$$C_2 = \pm C_1, \quad (13.72)$$

y se obtienen dos orbitales moleculares. El orbital de enlace corresponde al caso con  $C_1 = C_2$ . Mientras que, el orbital de antienlace tiene  $C_1 = -C_2$ . Esto es,

$$\begin{aligned} \varepsilon_+ &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad C_1 = C_2, \quad |\psi_+\rangle = A_+ (\phi_{1s}^a + \phi_{1s}^b) = |1\sigma_g\rangle \\ \varepsilon_- &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}, \quad C_1 = -C_2, \quad |\psi_-\rangle = A_- (\phi_{1s}^a - \phi_{1s}^b) = |1\sigma_u\rangle \end{aligned}, \quad (13.73)$$

con  $A_{\pm} = (2 \pm 2S_{12})^{-1/2}$ .

La densidad de probabilidad obtenida por la ecuación (13.73) da origen a la Figura 13.3. En el orbital de enlace, las contribuciones atómicas se suman en la región entre los dos núcleos. El incremento en la población electrónica en esta zona es la responsable de la estabilidad del enlace. Por otro lado, en el orbital de antienlace, las contribuciones atómicas se cancelan en la zona internuclear. Por esta razón, este estado es energéticamente desestabilizante. La tendencia de las



**Figura 13.3:** La densidad de probabilidad de los orbitales moleculares del ion  $H_2^+$ . El estado de enlace está en el lado izquierdo. Mientras que, el orbital de antienlace está a la derecha. Las posiciones de los núcleos están marcadas por las cruces.

curvas de ambos estados en la Figura 13.2 es consistente con la interpretación que proviene de la densidad de probabilidad.

Para la molécula de hidrógeno,  $H_2$ , el determinante de Slater para la configuración  $(1\sigma_g)^2$  tiene la forma

$$|D\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \psi_{1\sigma_g\alpha} \psi_{1\sigma_g\beta} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{1\sigma_g}(1) \phi_{1\sigma_g}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (13.74)$$

en donde  $\phi_{1\sigma_g} = |1\sigma_g\rangle = |\psi_+\rangle = A_+ (\phi_{1s}^a + \phi_{1s}^b)$  es el orbital de enlace. Al desarrollar,

$$\begin{aligned} |D\rangle &= A^2 [\phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^b(2) + \phi_{1s}^b(1)\phi_{1s}^a(2) \\ &\quad + \phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^a(2) + \phi_{1s}^b(1)\phi_{1s}^b(2)] \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (13.75)$$

$$= |\psi_{\text{cova}}\rangle + |\psi_{\text{ionic}}\rangle$$

El ket  $|\psi_{\text{cova}}\rangle$  se denomina la función covalente, debido a que las funciones de la base están centradas en ambos núcleos. Mientras que, el ket  $|\psi_{\text{ionic}}\rangle$  se denomina la función iónica, por que las funciones están en un solo átomo. La forma de estos kets es la siguiente,

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{cova}}\rangle &= A^2 \left[ \phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^b(2) + \phi_{1s}^b(1)\phi_{1s}^a(2) \right] \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}, \\ |\psi_{\text{ionic}}\rangle &= A^2 \left[ \phi_{1s}^a(1)\phi_{1s}^a(2) + \phi_{1s}^b(1)\phi_{1s}^b(2) \right] \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (13.76)$$

Es importante comentar que estos dos kets no son determinantes de Slater.

En las moléculas también se usan métodos cuánticos con más de un determinante de Slater. Estos métodos están basados en la discusión presentada en el Capítulo 12. Sin embargo, este tipo de metodologías no se discuten aquí.

El apéndice F, *Los orbitales moleculares de la molécula HCN*, muestra las gráficas de los orbitales de dicha especie química, obtenidos con el método de Hartree y Fock y el conjunto de la base 6-31g+. También incluye una descripción de las gráficas del potencial electrostático y la densidad electrónica.

### 13.3 Los métodos semiempíricos.

La complejidad del método de Hartree y Fock crece muy rápido con el tamaño del conjunto de base. Por esta razón, desde hace mucho tiempo, se planteó la posibilidad de simplificarlo. Entre las aproximaciones más populares, están los métodos semiempíricos. Estos métodos sólo incluyen a

los electrones de valencia y desprecian o aproximan muchas integrales. Por lo que, su solución es menos complicada y permiten tratar problemas más grandes. Muchos métodos semiempíricos están basados en la aproximación ZDO. Esta aproximación se describe a continuación.

### 13.3.1 La aproximación del traslape diferencial nulo, ZDO.

La aproximación ZDO (*Zero-Differential Overlap*) tiene por objetivo reducir el número de integrales y se expresa en la forma siguiente,

- (1)  $(\mu\lambda|\nu\sigma) \approx (\mu\lambda|\mu\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}$ .
- (2)  $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ .
- (3) Las integrales mono- y bielectrónicas se ajustan.

Así, la matriz de Fock queda en la forma

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &\approx F_{\mu\nu}^{\text{ZDO}} = H_{\mu\nu}^{(0)} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\lambda|\mu\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} - (\lambda\mu|\lambda\mu) \delta_{\lambda\nu} \delta_{\mu\sigma}] \\ &= H_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda|\mu\lambda) - \sum_{\lambda} P_{\lambda\mu} (\lambda\mu|\lambda\mu) \delta_{\lambda\nu} \\ &= H_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda|\mu\lambda) - P_{\nu\mu} (\mu\nu|\mu\nu) \end{aligned} \quad (13.77)$$

Cada método semiempírico tiene un procedimiento particular para elegir el valor de las integrales que son diferentes de cero.

### 13.3.2 El método de traslape diferencial completamente despreciado, CNDO.

En el método CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), todas las integrales bielectrónicas que pertenecen a la misma pareja de átomos se consideran iguales,

$$(\mu\lambda|\mu\lambda) \approx \gamma_{AC}, \quad \mu \in A, \lambda \in C. \quad (13.78)$$

En este caso,

$$F_{\mu\nu}^{\text{CNDO}} = H_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \sum_C \gamma_{AC} P_{CC} - \gamma_{AB} P_{\mu\nu}, \quad \mu \in A, \nu \in B, \quad (13.79)$$

en donde  $P_{CC} = \sum_{\lambda \in C} P_{\lambda\lambda}$ .

Cuando  $\mu = \nu \in A$ ,

$$F_{\mu\mu}^{\text{CNDO}} = H_{\mu\mu}^{(0)} + \sum_C \gamma_{AC} P_{CC} - \gamma_{AA} P_{\mu\mu}, \quad \mu \in A, \quad (13.80)$$

con

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu}^{(0)} &= \langle \mu | \hat{h}^{(0)} | \mu \rangle = \langle \mu | \hat{h}^{(\text{hidro})} | \mu \rangle + \sum_{C \neq A} \left\langle \mu \left| \frac{-Z_C q^2}{|\vec{R}_C - \vec{r}|} \right| \mu \right\rangle \\ &= U_{\mu\mu} + \sum_{C \neq A} V_{AC} \end{aligned} \quad (13.81)$$

en donde las integrales hidrogenoides,

$$U_{\mu\mu} \equiv \langle \mu | \hat{h}^{(\text{hidro})} | \mu \rangle, \quad (13.82)$$

se evalúan con algunos datos atómicos. Las integrales de atracción con los otros núcleos tienen el mismo valor para todos los electrones del átomo A,

$$V_{AC} \equiv \left\langle \mu \left| \frac{-Z_C q^2}{|\vec{R}_C - \vec{r}|} \right| \mu \right\rangle, \quad \mu \in A. \quad (13.83)$$

Así,

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^{\text{CNDO}} &= U_{\mu\mu} + \sum_C \gamma_{AC} P_{CC} - \gamma_{AA} P_{\mu\mu} + \sum_{C \neq A} V_{AC} \\ &= U_{\mu\mu} + \gamma_{AA} (P_{AA} - P_{\mu\mu}) + \sum_{C \neq A} (\gamma_{AC} P_{CC} + V_{AC}) \end{aligned} \quad (13.84)$$

Para  $\mu \neq \nu$ , cuando ambas funciones pertenecen al mismo átomo,  $\mu, \nu \in A$ , las integrales hidrogenoides son cero por la ortogonalidad,  $U_{\mu\nu} = 0$ . Adicionalmente, también se asume que el producto  $\chi_\mu \chi_\nu \approx 0$ . Por lo que,  $H_{\mu\nu}^{(0)} \approx 0$  y  $S_{\mu\nu} \approx 0$ . Así,

$$F_{\mu\nu}^{\text{CNDO}} = -\gamma_{AA} P_{\mu\nu}, \quad \mu, \nu \in A. \quad (13.85)$$

Para  $\mu \neq \nu$ , con  $\mu \in A$  y  $\nu \in B \neq A$ , sólo se consideran las contribuciones de los átomos involucrados,

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{(0)} &\approx \left\langle \mu \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - q^2 \left( \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} + \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{r}|} \right) \right| \nu \right\rangle \\ &\equiv \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^{(0)} S_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (13.86)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{CNDO}} = \beta_{AB}^{(0)} S_{\mu\nu} - \gamma_{AB} P_{\mu\nu}$$

Finalmente, la energía se calcula con la fórmula del promedio, ecuación (13.60),

$$E^{\text{CNDO}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{(0)} + F_{\mu\nu}^{\text{CNDO}}) + \frac{q^2}{2} \sum_{AB} \frac{Z_A^* Z_B^*}{R_{AB}}. \quad (13.87)$$

La primera parametrización de este método, CNDO/1, se hizo para los átomos del segundo período, del litio al flúor. Los parámetros  $\gamma_{AB}$  y  $V_{AB}$  se calculan con los orbitales del tipo  $s$ ,

$$\gamma_{AB} = (\mu\nu|\mu\nu), \quad V_{AB} = \left\langle \mu \left| \frac{-Z_B q^2}{|\vec{R}_B - \vec{r}|} \right| \nu \right\rangle. \quad (13.88)$$

- **Ejemplo 13.7.** Tome a un átomo con la configuración electrónica de valencia  $2s^m 2p^n$ . La energía de este átomo con el modelo CNDO se calcula así,

$$\begin{aligned} E^{\text{CNDO}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} P_{\mu\mu} (H_{\mu\mu}^{(0)} + F_{\mu\mu}^{\text{CNDO}}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} {}'P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{(0)} + F_{\mu\nu}^{\text{CNDO}}) \end{aligned}$$

Con las expresiones de esta sección para las integrales moleculares, se tiene que,

$$\begin{aligned} E^{\text{CNDO}} &= \sum_{\mu} P_{\mu\mu} (U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} (P_{AA} - P_{\mu\mu})) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} {}'P_{\mu\nu} (-\gamma_{AA} P_{\mu\nu}) \\ &= \sum_{\mu} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} P_{AA} P_{AA} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (13.89)$$

Además,

$$N = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} = P_{2s2s} + P_{2p2p} = P_{AA} = m + n. \quad (13.90)$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} E^{\text{CNDO}} &= mU_{2s,2s} + nU_{2p,2p} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} (m+n)^2 - \frac{1}{2} \gamma_{AA} (m+n) \\ &= mU_{2s,2s} + nU_{2p,2p} + \frac{1}{2} \gamma_{AA} (m+n)(m+n-1) \end{aligned} \quad (13.91)$$

en donde  $\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^2 = m+n$ .

- **Ejemplo 13.8.** Para el átomo de carbono, la energía de la ecuación anterior proviene del promedio de todos los multipletes asociados con la configuración  $2p^2$ , Sección 12.5,

$$E_C^{\text{CNDO}} = \frac{9}{15}E(3P) + \frac{5}{15}E(1D) + \frac{1}{15}E(1S). \quad (13.92)$$

Las integrales  $U_{\mu\mu}$  se aproximan por las energías de ionización atómicas de los electrones  $2s$  y  $2p$ . Con estos datos, se fija el valor de la integral  $\gamma_{AA}$ .

Las integrales del tipo  $\beta_{AB}^{(0)}$  se tratan como promedios,

$$\beta_{AB}^{(0)} = \frac{1}{2}(\beta_A^{(0)} + \beta_B^{(0)}), \quad (13.93)$$

y se ajustan con los cálculos SCF con una base mínima.

La segunda parametrización, CNDO/2, modifica la forma de calcular algunas integrales de dos átomos,

$$V_{AB} = -Z_B q^2 \gamma_{AB}. \quad (13.94)$$

Los parámetros atómicos se relacionan con las energías de ionización y las afinidades electrónicas,

$$\begin{aligned} I_\mu &= E_{+,\mu} - E_0 = -[U_{\mu\mu} + \gamma_{AA}(n+m-1)], \\ A_\mu &= E_0 - E_{-,\mu} = -[U_{\mu\mu} + \gamma_{AA}(n+m)]. \end{aligned} \quad (13.95)$$

Entonces,

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) - \left(n+m - \frac{1}{2}\right)(I_\mu - A_\mu), \quad \gamma_{AA} = I_\mu - A_\mu. \quad (13.96)$$

Existen muchos métodos más. Por ejemplo, el método de traslape diferencial parcialmente despreciado (INDO, *Intermediate Neglect of Differential Overlap*) trata de mejorar la descripción molecular tomando en cuenta integrales de intercambio dentro del mismo átomo y ajusta de forma diferente algunas integrales bielectrónicas. Actualmente, los métodos más utilizados son AM1 (*Austin Model 1*), PMn (*Parametrization Model n*,  $n \geq 3$ ) y MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*). Debido al gran número de aproximaciones involucradas en estos métodos, es muy importante calibrar el método seleccionado para los sistemas que se desean estudiar.

El apéndice E muestra los resultados del anión fenolato obtenidos con el método AM1.

### 13.3.3 El método de Hückel.

Erich Hückel propuso un método para estudiar a las moléculas con enlaces dobles conjugados. El método de Hückel sólo toma en cuenta a los electrones  $\pi$  de la molécula. Además, propone que la interacción entre los electrones se modela por un potencial efectivo de un cuerpo,

$$\hat{H}_H = \sum_{i=1}^N \left( \hat{h}_i^{(0)} + \hat{V}_{\text{eff}}^H(\vec{r}_i) \right) = \sum_{i=1}^N \hat{f}_H(i). \quad (13.97)$$

Dado que el hamiltoniano es separable, la solución antisimétrica consiste en un determinante de Slater. Los orbitales moleculares se construyen como una combinación lineal del conjunto de la base, que consiste en un orbital atómico  $p_z$  para cada uno de los átomos del sistema conjugado. El conjunto de la base se considera ortonormal. Así, los orbitales moleculares toman la forma siguiente,

$$\psi_i = \sum_{A=1}^M C_{Ai} \chi_A, \quad (13.98)$$

y, la condición de normalización queda así,

$$\sum_{A=1}^M |C_{Ai}|^2 = 1. \quad (13.99)$$

En este caso, la matriz de traslape es una matriz identidad,  $S_{AB} = \delta_{AB}$ .

Con estas consideraciones, el valor esperado de la energía es

$$\begin{aligned} E_{\text{Hückel}} &= \langle D | \hat{H}_H | D \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \hat{f}_H | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{iAB} C_{Ai}^* C_{Bi} \langle \chi_A | \hat{f}_H | \chi_B \rangle = \sum_{AB} P_{AB} F_{AB}^H. \end{aligned} \quad (13.100)$$

La matriz del hamiltoniano de Hückel está dada por

$$F_{AB}^H = \langle \chi_A | \hat{f}_H | \chi_B \rangle = \langle \chi_A | \hat{h}^{(0)} + \hat{V}_{\text{eff}}^H | \chi_B \rangle. \quad (13.101)$$

La minimización de la energía con respecto a los coeficientes, con la condición de ortonormalidad, conduce a la ecuación de los valores propios siguiente,

$$\sum_B F_{AB}^H C_{Bi} = \sum_j C_{Aj} \Lambda_{ji} = \epsilon_i^H C_{Ai}, \quad \tilde{\mathbf{F}}^H \vec{C} = \tilde{\epsilon}^H \vec{C}. \quad (13.102)$$

En este caso, debido a la separabilidad del hamiltoniano, la energía coincide con la suma de los valores propios,

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i^H = \sum_{AB} P_{AB} F_{AB}^H = E_{\text{Hückel}}. \quad (13.103)$$

Los elementos de la matriz  $\tilde{\mathbf{F}}^H$  se aproximan semiempíricamente. Los términos diagonales sólo dependen del tipo de átomo,

$$F_{AA}^H = \alpha_A, \quad (13.104)$$

y se denominan las integrales coulómbicas. Los términos no diagonales, las integrales de resonancia, se aproximan por cero, cuando los átomos involucrados no están enlazados químicamente. Mientras que, las integrales de resonancia dependen del tipo de los átomos, cuando éstos están unidos por un enlace químico,

$$F_{AB}^H = \begin{cases} \beta_{AB}, & A \text{ y } B \text{ enlazados} \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}, \quad A \neq B. \quad (13.105)$$

Los valores de ambos tipos de integral se fijan con algunos datos experimentales y existen varias opciones descritas en la literatura.

Para un sistema en donde todos los átomos del sistema conjugado son iguales, como los hidrocarburos, las integrales coulómbicas son iguales entre sí,  $\alpha_A = \alpha$ . De igual forma, las integrales de resonancia son idénticas,  $\beta_{AB} = \beta$ . Así, la ecuación de valores propios se simplifica con el cambio de variable  $\epsilon \equiv \alpha - x\beta$ ,

$$\left( \tilde{\mathbf{F}}^H - (\alpha - x\beta) \tilde{\mathbf{I}} \right) \vec{C} = \beta \tilde{\mathbf{M}} \vec{C} = 0, \quad \tilde{\mathbf{M}} \vec{C} = 0, \quad (13.106)$$

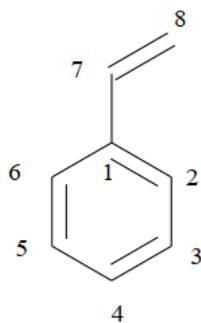
en donde la matriz  $\tilde{\mathbf{M}}$  es adimensional. Los elementos de la matriz  $\tilde{\mathbf{M}}$  tienen la forma siguiente,

$$M_{AB} = \begin{cases} x, & A = B \\ 1, & A \text{ y } B \text{ enlazados} \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}. \quad (13.107)$$

Los valores propios,  $x_i$ , son las raíces del determinante de la matriz  $\tilde{\mathbf{M}}$  y los coeficientes de los orbitales moleculares son los vectores propios.

- **Ejemplo 13.9.** El formaldehído  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  tiene un enlace  $\pi$ . El átomo número 1 es el carbono y el oxígeno es el átomo número dos. Para los heteroátomos, como el átomo de oxígeno, se usa la integral coulómbica  $\alpha_X = \alpha + k_X \beta$ , con  $k_X > 0$  para los átomos más electronegativos que el átomo de carbono. Así, la matriz  $\tilde{\mathbf{M}}$  es la siguiente,

$$\tilde{\mathbf{M}} = \begin{bmatrix} x & 1 \\ 1 & x + k_O \end{bmatrix}.$$



**Figura 13.4:** La estructura del estireno con sus átomos de carbono numerados.

Los valores propios provienen del determinante de la matriz anterior,

$$0 = \det(\tilde{\mathbf{M}}) = x^2 + k_{\text{O}}x - 1, \quad x = \frac{1}{2} \left( -k_{\text{O}} \pm \sqrt{k_{\text{O}}^2 + 4} \right).$$

El estado ocupado, el estado de menor energía, corresponde al signo negativo del radical,

$$x_1 = -\frac{1}{2} \left( k_{\text{O}} + \sqrt{k_{\text{O}}^2 + 4} \right) < 0.$$

Para este valor propio, se resuelve el sistema de ecuaciones (13.106). El orbital molecular resultante es

$$\psi_1 = c_1 (\phi_{\text{C}} - x_1 \phi_{\text{O}}).$$

Dado que  $x_1 < 0$ , este orbital es enlazante, las contribuciones de los átomos se suman en la zona del enlace. Además, como  $k_{\text{O}} > 0$ , entonces,  $|x_1| > 1$ . Por lo tanto, la contribución del átomo de oxígeno es mayor que la del carbono. Esto es, el enlace  $\pi$  es polar y domina la contribución del átomo más electronegativo.

- **Ejemplo 13.10.** Para el estireno (Figura 13.4), la matriz  $\tilde{\mathbf{M}}$  tiene la forma

$$\tilde{\mathbf{M}} = \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix}. \quad (13.108)$$

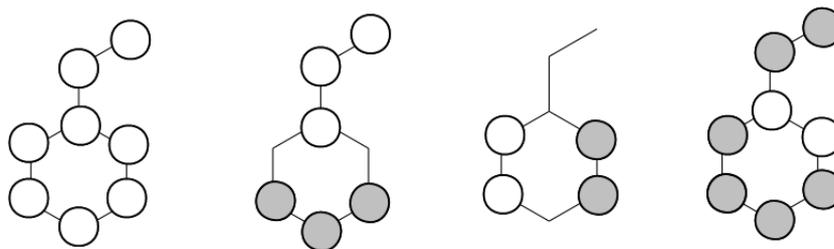
Los valores propios son

$$x \approx \pm 2.136, \pm 1.414, \pm 1.000, \pm 0.662. \quad (13.109)$$

El estireno tiene ocho electrones  $\pi$ . En el estado basal, sólo los primeros cuatro orbitales están ocupados. Dado que  $\beta < 0$ , la energía orbital es lineal con  $x$ . Por lo que, los estados ocupados son aquellos con valores propios negativos de  $x$ . La energía de la molécula corresponde a

$$E_{\text{Huckel}} = \sum_{i=1}^8 \varepsilon_i^{\text{H}} = 2 \sum_{i=1}^4 (\alpha - x_i \beta) \approx 8\alpha - 10.424\beta. \quad (13.110)$$

Los orbitales moleculares ocupados se representan esquemáticamente en la Figura 13.5.



**Figura 13.5:** La representación de los orbitales de Hückel ocupados para la molécula de estireno. Los círculos blancos representan a los coeficientes positivos. Mientras que, los círculos oscuros representan a los valores negativos.

Con los coeficientes de los orbitales moleculares se construye la matriz de la densidad, ecuación (13.74),

$$P_{AB} \equiv \sum_{i=1}^N C_{Ai}^* C_{Bi}, \quad (13.111)$$

y con ésta se hace el análisis de población de Mulliken. De esta forma, el número de electrones  $\pi$  asignados a cada átomo coincide con el elemento diagonal de la matriz de la densidad, ecuación (13.36),

$$n_A = \sum_B P_{AB} S_{AB} = \sum_B P_{AB} \delta_{AB} = P_{AA} = \sum_{i=1}^N |C_{Ai}|^2. \quad (13.112)$$

Desafortunadamente, con este procedimiento no se puede asignar un orden de enlace siguiendo el modelo de Mulliken. Sin embargo, existe otra opción. La expresión de la energía se separa en contribuciones atómicas y de enlace,

$$\begin{aligned} E_{\text{Huckel}} &= \sum_{AB} P_{AB} F_{AB}^{\text{H}} = \sum_A P_{AA} F_{AA}^{\text{H}} + \sum_{AB} 'P_{AB} F_{AB}^{\text{H}} \\ &= \sum_A n_A \alpha_A + 2 \sum_{A,B < A} P_{AB} F_{AB}^{\text{H}}, \\ &= \sum_A n_A \alpha_A + \sum_{\substack{A,B < A \\ \text{enlace}}} b_{AB} \beta_{AB} \end{aligned}, \quad (13.113)$$

en donde  $b_{AB} = 2P_{AB}$ , cuando los átomos  $A$  y  $B$  están enlazados químicamente. Por lo tanto, cada átomo contribuye a la energía total con  $n_A \alpha_A$ . Mientras que, cada enlace  $\pi$  contribuye con  $b_{AB} \beta_{AB}$ . Así, a la cantidad  $b_{AB} = 2P_{AB}$  se le asigna el significado de un orden de enlace  $\pi$ .

- **Ejemplo 13.11.** Para el formaldehído  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , después de normalizar a la función de onda del orbital de enlace, se obtiene la matriz de la densidad, ecuación (13.34),

$$\tilde{\mathbf{P}} = \frac{2}{1+x_1^2} \begin{bmatrix} 1 & -x_1 \\ -x_1 & x_1^2 \end{bmatrix}.$$

Entonces, las poblaciones de Mulliken de los átomos son

$$\begin{aligned} n_{\text{C}} &= P_{11} = \frac{2}{1+x_1^2} < 1 \\ n_{\text{O}} &= P_{22} = x_1^2 n_{\text{C}} > 1 \end{aligned}$$

Estos valores son consistentes con la polaridad del enlace.

Por otro lado, el orden de enlace  $b_{\text{CO}} = \frac{-4x_1}{1+x_1^2}$  es positivo.

### 13.3.4 El método de Hückel extendido.

Roald Hoffmann extendió los conceptos del modelo de Hückel para incluir a las moléculas que tienen otros tipos de enlace. Esta idea dio origen al método de Hückel extendido. Este método toma una base mínima de un STO para cada orbital de valencia y la matriz de Fock se parametriza. Los elementos diagonales utilizan las energías de ionización atómicas,

$$F_{\mu\mu}^{\text{EH}} = -I_{\mu}. \quad (13.114)$$

Los elementos no diagonales son un promedio de los términos diagonales,

$$F_{\mu\nu}^{\text{EH}} = -\frac{1}{2}\kappa (F_{\mu\mu}^{\text{EH}} + F_{\nu\nu}^{\text{EH}}) S_{\mu\nu}, \quad (13.115)$$

en donde la constante  $\kappa$  se ajusta y toma un valor entre uno y tres. La matriz de traslape se calcula de forma exacta y de este modo se introduce la información sobre la geometría molecular. Los coeficientes de los orbitales moleculares se obtienen de la solución de la ecuación matricial

$$\tilde{\mathbf{F}}^{\text{EH}} \tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\text{EH}} \tilde{\mathbf{C}} \tilde{\mathbf{S}}. \quad (13.116)$$

Finalmente, la energía se calcula a partir de los valores propios, ecuación (13.42),

$$E^{\text{EH}} = \sum_i \varepsilon_i^{\text{EH}} - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}. \quad (13.117)$$

En general, este método proporciona una buena predicción de los orbitales moleculares y de sus energías, siempre y cuando, se tenga una estimación razonable de la geometría molecular.

## 13.4 La solución de la ecuación nuclear para una molécula diatómica.

En las secciones anteriores, sólo se estudia la parte electrónica del problema molecular. Sin embargo, la separación propuesta por Born y Oppenheimer permite abordar el problema del movimiento nuclear de una forma aproximada. El estudio de la parte electrónica permite construir la superficie de la energía potencial.

Para una molécula diatómica,

$$V_n^{\text{BO}}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = V_n^{\text{BO}}(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|) \quad (13.118)$$

Por lo que, es posible plantear la solución de la ecuación nuclear, ecuación (13.17),

$$\hat{H}_n^{\text{BO}} |\Phi_n^{\text{BO}}\rangle = W^{\text{BO}} |\Phi_n^{\text{BO}}\rangle, \quad (13.119)$$

en donde

$$\hat{H}_n^{\text{BO}} = \hat{T}_n + V_n^{\text{BO}}(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|) = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + V_n^{\text{BO}}(|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|). \quad (13.120)$$

Al realizar el cambio de las coordenadas al centro de masa y la coordenada relativa, se obtiene un operador hamiltoniano separable,

$$\hat{H}_n^{\text{BO}} = \hat{T}_{\text{CM}} + \hat{T}_{\text{rel}} + V_n^{\text{BO}}(r) = \hat{H}_{\text{CM}} + \hat{H}_{\text{rel}}. \quad (13.121)$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{CM}} &= \hat{T}_{\text{CM}}, & \hat{H}_{\text{rel}} &= \hat{T}_{\text{rel}} + V_n^{\text{BO}}(r), \\ \Phi_n^{\text{BO}}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) &= \varphi_{\text{CM}}(\vec{R}_{\text{CM}}) \psi_{\text{rel}}(\vec{r}), \\ W^{\text{BO}} &= E_{\text{CM}} + E_{\text{rel}} = \frac{\hbar^2 K_{\text{CM}}^2}{2M_{\text{CM}}} + E_{\text{rel}}. \end{aligned} \quad (13.122)$$

La energía relativa es la solución del operador hamiltoniano asociado con la coordenada relativa,

$$\hat{H}_{\text{rel}} |\psi_{\text{rel}}\rangle = (\hat{T}_{\text{rel}} + V_n^{\text{BO}}(r)) |\psi_{\text{rel}}\rangle = E_{\text{rel}} |\psi_{\text{rel}}\rangle. \quad (13.123)$$

Para una molécula diatómica, la superficie de energía potencial es un potencial central. Por lo que, el operador hamiltoniano relativo conmuta con los operadores del momento angular orbital de los núcleos. Así, la función propia se escribe en la forma siguiente,

$$\psi_{\text{rel}}(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (13.124)$$

en donde la parte radial es la solución de una ecuación de los valores propios,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_n r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_n r^2} + V_n^{\text{BO}}(r) \right] R = E_{\text{rel}} R. \quad (13.125)$$

En general, la superficie de la energía potencial se obtiene como una función numérica. Por lo que, en este caso, la solución también será de esta forma. Sin embargo, la presencia de un mínimo en la superficie de la energía potencial da origen a un comportamiento vibracional.

Adicionalmente, es posible obtener soluciones aproximadas para las vibraciones de baja amplitud, como se muestra a continuación.

### 13.4.1 El cambio de las variables.

La superficie de la energía potencial presenta un mínimo en la distancia de equilibrio,  $r = r_{\text{eq}}$ . Entonces, es conveniente realizar el cambio de la variable independiente,  $s \equiv r - r_{\text{eq}}$ . Por lo tanto, la función radial se transforma en una función de la variable  $s$ ,

$$S(s) \equiv rR(r) = (s + r_{\text{eq}})R(s + r_{\text{eq}}), \quad (-r_{\text{eq}} < s < \infty), \quad (13.126)$$

en donde se ha cambiado también a la variable dependiente. Por lo que, la forma de la ecuación diferencial se modifica,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left( \frac{d}{ds} \right)^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_n (s + r_{\text{eq}})^2} + V_n^{\text{BO}}(s + r_{\text{eq}}) \right] S = E_{\text{rel}} S, \quad (13.127)$$

con la transformación correspondiente del operador diferencial, Sección 7.2.

Al desarrollar el potencial centrífugo y la superficie de la energía potencial alrededor de la posición de equilibrio,  $s = 0$ , se obtienen las series de potencias para estas cantidades,

$$\begin{aligned} V(s + r_{\text{eq}}) &= -D_e + \frac{1}{2}\mu_n \omega^2 s^2 + \dots \\ (s + r_{\text{rel}})^{-2} &= r_{\text{eq}}^{-2} \left( 1 - 2\frac{s}{r_{\text{eq}}} + 3\left[\frac{s}{r_{\text{eq}}}\right]^2 + \dots \right), \end{aligned} \quad (13.128)$$

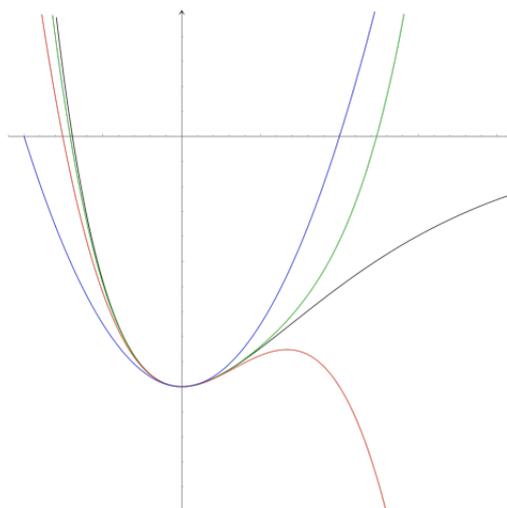
en donde

$$V(r_{\text{eq}}) = -D_e, \quad V'(r_{\text{eq}}) = 0, \quad V''(r_{\text{eq}}) = \mu_n \omega^2 > 0. \quad (13.129)$$

Así, la ecuación diferencial (13.127) toma la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left( \frac{d}{ds} \right)^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{\text{mol}}} \left( 1 - \frac{2s}{r_{\text{eq}}} + 3\left(\frac{s}{r_{\text{eq}}}\right)^2 - \dots \right) \right. \\ \left. - D_e + \frac{1}{2}\mu_n \omega^2 s^2 + \dots \right] S = E_{\text{rel}} S, \end{aligned} \quad (13.130)$$

en donde  $I_{\text{mol}} \equiv \mu_n r_{\text{eq}}^2$  es el momento de inercia de la molécula. La Figura 13.6 muestra una superficie de la energía potencial típica, junto con las aproximaciones polinomiales hasta el cuarto grado.



**Figura 13.6:** La superficie de energía potencial de una molécula diatómica (línea negra) y sus aproximaciones polinomiales, cuadrática (azul), cúbica (roja) y cuártica (verde).

### 13.4.2 La aproximación armónica.

Como aproximación inicial, se trunca la superficie de la energía potencial, quedando sólo hasta el término cuadrático, y el potencial centrífugo hasta el término de orden cero. Entonces, se tiene la ecuación de un oscilador armónico con la frecuencia  $\omega$ ,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left( \frac{d}{ds} \right)^2 + \frac{1}{2} \mu_n \omega^2 s^2 \right] S_k^{(0)} = w_k^{(0)} S_k^{(0)}, \quad (13.131)$$

en donde los valores propios están dados por

$$w_k^{(0)} = \hbar\omega \left( k + \frac{1}{2} \right) = E_{\text{rel},kl}^{(0)} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{\text{mol}}} + D_e. \quad (13.132)$$

Esta aproximación representa al punto de partida en la descripción del movimiento nuclear. En este nivel, el espectro está uniformemente espaciado para cada valor de  $l$ . Es decir, la rotación y la vibración de la molécula están desacopladas,

$$E_{\text{rel},kl}^{(0)} = \hbar\omega \left( k + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{\text{mol}}} - D_e. \quad (13.133)$$

- **Ejemplo 13.12.** El espectro de una molécula diatómica en la aproximación armónica se reescribe así,

$$E_{\text{rel},kl}^{(0)} = \hbar\omega \left\{ k + \frac{1}{2} + \gamma l(l+1) - \frac{D_e}{\hbar\omega} \right\},$$

con  $\gamma \equiv \frac{\hbar}{2I_{\text{mol}}\omega}$ . La transición del estado  $(k, l)$  al  $(k+1, l+1)$  tiene asociada la energía

$$\varepsilon_{kl} = E_{\text{rel},k+1,l+1}^{(0)} - E_{\text{rel},kl}^{(0)} = \hbar\omega \{ 1 + 2\gamma(l+1) \}.$$

Observe que la energía de la transición es independiente del número cuántico vibracional  $k$ . Para la molécula  $\text{N}_2$ ,  $\gamma \approx 0.0008483$  y la energía de la transición es

$$\varepsilon_{kl} \approx \hbar\omega \{ 1 + 0.001697(l+1) \}.$$

### 13.4.3 La distorsión centrífuga.

Al incluir el término lineal del potencial centrífugo, se obtiene la ecuación diferencial siguiente,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left( \frac{d}{ds} \right)^2 + V_l^{(1)}(s) \right] S_{kl}^{(1)} = w_{kl}^{(1)} S_{kl}^{(1)}, \quad (13.134)$$

en donde

$$V_l^{(1)}(s) = \frac{1}{2}\mu_n\omega^2 s^2 - bs = \frac{1}{2}\mu_n\omega^2 (s + \delta_l)^2 - \Delta_l, \quad (13.135)$$

con

$$\begin{aligned} b &= \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r_{\text{eq}} I_{\text{mol}}} = \frac{2\hbar\omega\gamma l(l+1)}{r_{\text{eq}}} \\ \delta_l &= \frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{\text{mol}}^2 \omega^2} r_{\text{eq}} = 4\gamma^2 r_{\text{eq}} l(l+1) \\ \Delta_l &= \frac{\hbar^4 l^2(l+1)^2}{2I_{\text{mol}}^3 \omega^2} = 4\gamma^3 \hbar\omega l^2(l+1)^2 \end{aligned} \quad (13.136)$$

El término lineal genera un desplazamiento de la posición de equilibrio y del espectro. Pero, no modifica el espaciado para cada valor del número cuántico  $l$ ,

$$E_{\text{rel},kl}^{(1)} = \hbar\omega \left( k + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega\gamma l(l+1) - D_e - \Delta_l. \quad (13.137)$$

Sin embargo, cuando  $l$  cambia hay un efecto debido al término  $\Delta_l$ . A este efecto se le denomina la distorsión centrífuga.

- **Ejemplo 13.13.** Al tomar en cuenta la distorsión centrífuga, la energía de la transición del estado  $(k, l)$  al  $(k+1, l+1)$  es

$$\varepsilon_{kl} = \hbar\omega \{ 1 + 2\gamma(l+1) - 16\gamma^3(l+1)^3 \}.$$

La energía de la transición es aún independiente del número cuántico vibracional. Para la molécula  $\text{N}_2$ , se tiene que,

$$\varepsilon_{kl} \approx \hbar\omega \{ 1 + 0.001697(l+1) + 9.769 \times 10^{-9}(l+1)^3 \}.$$

### 13.4.4 El acoplamiento entre la vibración y la rotación.

Cuando se toma hasta el término cuadrático del desarrollo en series del potencial centrífugo, se obtiene el operador hamiltoniano siguiente,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left( \frac{d}{ds} \right)^2 + V_l^{(2)}(s) \right] S_{kl}^{(2)} = w_{kl}^{(2)} S_{kl}^{(2)}, \quad (13.138)$$

en donde

$$V_l^{(2)}(s) = \frac{1}{2}\mu_n \left( \omega^2 + 3\frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{\text{mol}}^2} \right) s^2 - bs = \frac{1}{2}\mu_n \omega_l'^2 (s - \delta_l')^2 - \Delta_l'. \quad (13.139)$$

En este caso, el potencial cuadrático tiene una curvatura diferente. Esto es, la frecuencia de la vibración es distinta al caso anterior,

$$\omega_l' = \sqrt{\omega^2 + 3\frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{\text{mol}}^2}} = \omega \sqrt{1 + 12\gamma^2 l(l+1)} > \omega. \quad (13.140)$$

Las constantes  $\delta_l'$  y  $\Delta_l'$  difieren de las que aparecen en la ecuación (13.135) sólo en la frecuencia. Ahora, las constantes nuevas dependen de  $\omega_l'$ . Así,

$$E_{\text{rel},kl}^{(2)} = \hbar\omega_l' \left( k + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega\gamma l(l+1) - D_e - \Delta_l'. \quad (13.141)$$

El espectro aún está espaciado uniformemente para cada valor de  $l$ . Pero, la separación entre los niveles ha cambiado y depende de cada valor de  $l$ . Este comportamiento se conoce como el acoplamiento vibración-rotación. En este caso, las características del estado rotacional tienen influencia en la frecuencia de la vibración.

- **Ejemplo 13.14.** El efecto del acoplamiento entre la vibración y la rotación en la energía de la transición del estado  $(k, l)$  al  $(k+1, l+1)$  es la siguiente,

$$\varepsilon_{kl} = \hbar\omega \left\{ \frac{\omega'_{l+1}}{\omega} \left(k + \frac{3}{2}\right) - \frac{\omega'_l}{\omega} \left(k + \frac{1}{2}\right) + 2\gamma(l+1) - \frac{\Delta'_{l+1}}{\hbar\omega} + \frac{\Delta'_l}{\hbar\omega} \right\}.$$

En el límite en donde  $\gamma \ll 1$ , la ecuación anterior toma una forma más sencilla,

$$\varepsilon_{kl} \approx \hbar\omega \{ 1 + 2\gamma(l+1) + 6\gamma^2(l+1)(2k+l+3) - 16\gamma^3(l+1)^3 \}.$$

Con este nivel de aproximación, la energía de la transición ya tiene una dependencia en el número cuántico vibracional.

Para la molécula  $N_2$ , se tiene que,

$$\varepsilon_{kl} \approx \hbar\omega \{ 1 + 0.001697(l+1) + 4.318 \times 10^{-6}(l+1)(2k+l+3) - 9.769 \times 10^{-9}(l+1)^3 \}.$$

### 13.4.5 La distorsión anarmónica.

Si se añaden más términos, aparecen contribuciones anarmónicas (las potencias mayores que dos). En este caso, ya no hay una solución exacta. Al incluir los términos cúbicos, la ecuación diferencial queda en la forma siguiente,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left( \frac{d}{ds} \right)^2 + V_l^{(3)}(s) \right] S_{kl}^{(3)} = w_{kl}^{(3)} S_{kl}^{(3)}, \quad (13.142)$$

en donde

$$V_l^{(3)}(s) = \frac{1}{2}\mu_n\omega_l'^2 s^2 - bs + \beta s^3 = V_l^{(2)}(s) + \beta s^3. \quad (13.143)$$

La energía se aproxima usando la teoría de perturbaciones a segundo orden. En este caso, el sistema de referencia corresponde al sistema con el acoplamiento vibración-rotación, Sección 13.4.4. Mientras que, la perturbación queda representada por el término cúbico de la ecuación (13.142). Por la paridad de las soluciones, la corrección del primer orden a la energía es cero. Y, la corrección del segundo orden, Sección 10.2.4, conduce a

$$w_{kl}^{(3)} \approx \hbar\omega'_l \left(k + \frac{1}{2}\right) - \frac{15}{4} \frac{\hbar^2 \beta^2}{\mu_n^3 \omega_l'^4} \left[ \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{60} \right] - \Delta'_l. \quad (13.144)$$

Observe que los términos cúbicos rompen la uniformidad en el espaciamiento del espectro.

- **Ejemplo 13.15.** Con el término cúbico, la energía de la transición del estado  $(k, l)$  al  $(k+1, l+1)$  queda en la forma siguiente,

$$\varepsilon_{kl} \approx \hbar\omega \left\{ 1 + 2\gamma(l+1) + 6\gamma^2(l+1)(2k+l+3) - 16\gamma^3(l+1)^3 - 2\lambda \left[ k+1 - 12\gamma^2(l+1) \left\{ \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 + (k+1)(l+2) + \frac{7}{60} \right\} \right] \right\},$$

en donde  $\lambda \equiv \frac{15\hbar\beta^2}{4\mu_n^3\omega^5}$ . Entonces, el término anarmónico genera unas dependencias adicionales en el número cuántico vibracional.

Para la molécula  $N_2$ ,  $\lambda \approx 0.006075$ . Entonces, la energía de la transición se aproxima por

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kl} \approx \hbar\omega \{ & 1 - 0.01215(k+1) + 0.001697(l+1) \\ & + 4.318 \times 10^{-6}(l+1)(2k+l+3) \\ & + 1.049 \times 10^{-7}(l+1) \left[ \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 + (k+1)(l+2) + \frac{7}{60} \right] \\ & - 9.769 \times 10^{-9}(l+1)^3 \} \end{aligned}$$

Es interesante comentar que, en esta molécula, la corrección por el término cúbico es de una magnitud mayor que las correcciones previas y afecta la separación entre los estados vibracionales.

En general, la ecuación (13.125) es una ecuación diferencial con un potencial efectivo dependiente del número cuántico rotacional  $l$ . Cuando el potencial efectivo se desarrolla como una serie de Taylor en la variable  $s$ , se tiene que,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \left( \frac{d}{ds} \right)^2 + V_l(s) \right] S_{kl} = W_{kl} S_{kl}. \quad (13.145)$$

en donde

$$\begin{aligned} V_l(s) = & -s \frac{\hbar^2 l(l+1)}{I_{\text{mol}} r_{\text{eq}}} + \frac{1}{2} \mu_n s^2 \left( \omega^2 + \frac{3\hbar^2 l(l+1)}{I_{\text{mol}}^2} \right) \\ & + s^3 \left( \frac{1}{6} V'''(r_{\text{eq}}) - \frac{2\hbar^2 l(l+1)}{I_{\text{mol}} r_{\text{eq}}^3} \right) + \dots \\ W_{kl} = & E_{\text{rel},kl} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{\text{mol}}} + D_e \end{aligned} \quad (13.146)$$

La solución de la ecuación de los valores propios normalmente será una serie, o bien, una solución numérica. Es importante mencionar que los parámetros de la distorsión centrífuga, el acoplamiento vibración-rotación y la distorsión anarmónica se determinan experimentalmente. Para una molécula diatómica, las reglas de selección establecen los cambios en los números cuánticos vibracional y rotacional siguientes,  $\Delta k = \pm 1$  y  $\Delta l = \pm 1$ .

### 13.5 La superficie de la energía potencial de las moléculas poliatómicas.

El análisis de la superficie de la energía potencial de una molécula, ecuación (13.20), permite identificar la existencia de las geometrías estables y los puntos de silla. Una geometría estable corresponde a un mínimo en la superficie. Para verificar esta situación, es necesario que el gradiente sea cero (un punto crítico de la superficie),

$$\nabla V_n^{\text{BO}} = -\vec{F} = 0, \quad (13.147)$$

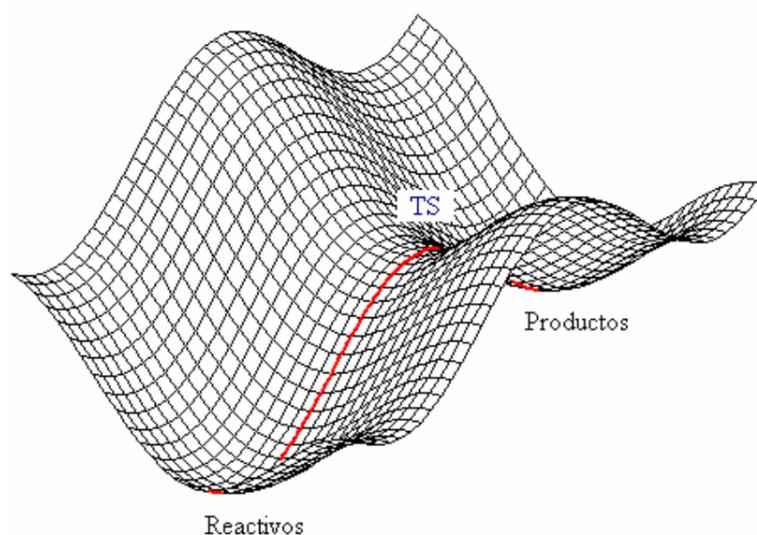
y que la matriz de las segundas derivadas (la matriz hessiana,  $\tilde{\mathbf{h}}$ ) tenga únicamente valores propios positivos,

$$\tilde{\mathbf{h}}\vec{v}_j = k_j\vec{v}_j, \quad k_j > 0, \quad h_{ab} \equiv \frac{\partial^2 V_n^{\text{BO}}}{\partial R_a \partial R_b}. \quad (13.148)$$

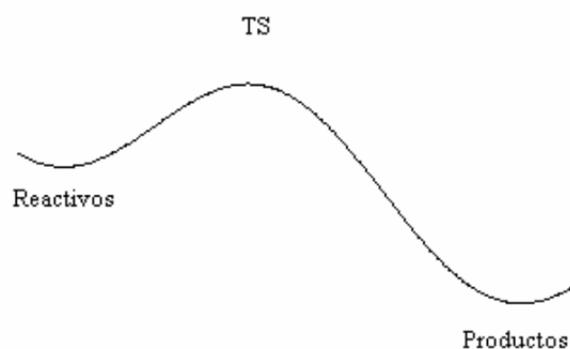
Esta condición garantiza que todo desplazamiento alrededor del punto crítico implica un aumento en la energía. Para asegurar que una estructura representa una geometría estable es necesario verificar la condición de estabilidad de la ecuación (13.148). A este proceso se le denomina el análisis de las frecuencias de una estructura. Las componentes del vector  $\vec{F}$  en la ecuación (13.147), representan la fuerza sobre cada uno de los núcleos. Este vector tiene tantas componentes como el número de las coordenadas de todos los núcleos,  $3M$ . Por esta razón, en una geometría estable se tiene como una condición necesaria del equilibrio que todas las componentes de la fuerza sean iguales a cero.

Un estado de transición corresponde a un punto de silla de la superficie (también es un punto crítico), en donde la matriz hessiana tiene un valor propio negativo y todos los demás son positivos. El vector propio asociado al valor propio negativo indica la dirección que sigue la coordenada de la reacción en ese punto. La trayectoria de la reacción conecta a los dos mínimos asociados con el estado de transición. Un ejemplo de una superficie de la energía potencial está en la figura 13.7.

Si el desplazamiento ocurre únicamente a lo largo de la coordenada de la reacción, el cambio en la energía a lo largo de dicha trayectoria genera el perfil de la reacción. Éste se muestra en la Figura 13.8. En esta figura, se observa cuál es la barrera energética que deben vencer los reactivos para poder alcanzar la estructura de los productos. También, muestra la altura de la barrera para la



**Figura 13.7:** El esquema de una superficie de energía potencial. Las estructuras de los reactivos y los productos corresponden a mínimos en la superficie. Mientras que, el estado de transición (TS) es un punto de silla. La línea roja conecta a los tres puntos críticos y corresponde a la trayectoria de reacción.



**Figura 13.8:** El perfil de una reacción.

reacción inversa. De acuerdo con el ejemplo de la Figura 13.8, la barrera de la reacción inversa es mayor que la barrera de la reacción directa.

El análisis de los puntos críticos de la superficie de la energía potencial de una reacción permite identificar los puntos críticos y su energía. A partir de estas energía se obtiene la información siguiente,

reacción	energía de reacción, $\Delta_r E$	energía de activación, $\Delta_{act} E$
(1) R→P	$\Delta_r E^{(1)} = E[P] - E[R]$	$\Delta_{act} E^{(1)} = E[TS] - E[R]$
(2) P→R	$\Delta_r E^{(2)} = E[R] - E[P]$ $= -\Delta_r E^{(1)}$	$\Delta_{act} E^{(2)} = E[TS] - E[P]$ $= \Delta_{act} E^{(1)} + \Delta_r E^{(2)}$

Ésta es la forma más sencilla de predecir la energética de una reacción química. Para las reacciones en la fase gaseosa, las correcciones térmicas se calculan con la ayuda de la mecánica estadística.

- **Ejemplo 13.16.** La energía aproximada de las especies involucradas en la isomerización del HCN, en unidades atómicas, son las siguientes,

Especie	Energía / ua
HCN	-93.25718
TS	-93.17971
CNH	-93.23402

Para la reacción  $\text{HCN} \rightarrow \text{CNH}$ , la energía de la reacción es 0.02316 ua, o bien, 60.8 kJ/mol. Esto es, la reacción es endotérmica. Mientras que, la energía de la barrera para la reacción directa es 0.07747 ua, o, 203.4 kJ/mol. Por lo tanto, la energía de la barrera para la reacción inversa es 142.6 kJ/mol. (La equivalencia entre las unidades de energía es 0.01000 ua = 26.26 kJ/mol.)

### 13.6 Problemas.

1. Evalúe la expresión  $\hat{T}_n |\Omega_{\text{BO}}\rangle$ , usando las ecuaciones (13.4) y (13.11). Identifique los términos obtenidos dentro de la ecuación (13.15).
2. Projete la ecuación (13.16) sobre el ket  $\langle \Psi_{el}^{\text{BO}} |$  y compare el resultado con la ecuación (13.17).
3. Calcule los elementos  $P_{\mu\nu}$  del ejemplo 13.4 y verifique los resultados que se presentan ahí.
4. Sustituya la ecuación (13.27) en la (13.42) y verifique que el resultado coincide con la ecuación (13.43).
5. Calcule la derivada  $\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial C_{\gamma k}^*}$ , en donde  $P_{\mu\nu}$  es un elemento de la matriz de la densidad y esta definido por la ecuación (13.34).
6. Evalúe la ecuación (13.46) y muestre que se obtiene la ecuación (13.50).
7. Obtenga las soluciones de la ecuación (13.66). Para cada una de estas soluciones resuelva en sistema de ecuaciones lineales (13.71).
8. Represente en una gráfica a la energía electrónica  $E_{el}^{\text{BO}}$ , la energía potencial de la repulsión entre los núcleos  $V_{nn}$  y la superficie de la energía potencial  $W$ , para los estados de enlace y de anti enlace del ion  $\text{H}_2^+$ . La energía electrónica y la superficie de la energía potencial están dadas por las ecuaciones (13.67) y (13.70), respectivamente. Mientras que la energía potencial de la repulsión nuclear es  $V_{nn} = \frac{1}{R}$ . Identifique cuáles de ellos presentan puntos críticos.
9. Tome la función de onda de la ecuación (13.74) para la molécula  $\text{H}_2$ .
  - (a) Usando la base mínima descrita en el texto, evalúe la matriz de Fock.
  - (b) Identifique cuáles integrales bielectrónicas son diferentes.
  - (c) Verifique que las soluciones de la ecuación (13.72) también son solución de las ecuaciones de Roothaan de esta molécula.

10. Use las ecuaciones de la sección 13.3.2 para demostrar la ecuación (13.91).
11. Obtenga las ecuaciones (13.96) a partir de las (13.95).
12. Calcule los vectores propios de la matriz del ejemplo 13.9. También, normalice a estos vectores.
13. Obtenga la matriz de la densidad del ejemplo 13.11 y calcule las poblaciones de Mulliken y los ordenes de enlace de la molécula.
14. Utilice el método de Hückel para calcular la energía y los orbitales moleculares de las moléculas siguientes:
  - (a) el butadieno ( $C_4H_6$ );
  - (b) el ciclobutadieno ( $C_4H_4$ );
  - (c) el benceno ( $C_6H_6$ ).
15. Aplique el cambio de las variables de la ecuación (13.126) a la ecuación diferencial (13.125).
16. Desarrolle en series de Taylor, alrededor de  $s = 0$ , al potencial centrífugo y a la superficie de la energía potencial de la ecuación (13.127).
17. Verifique las identidades de las ecuaciones (13.135) y (13.139).
18. La reacción de isomerización en fase gaseosa del alcohol vinílico en acetaldehído tiene los siguientes datos,

$$\Delta_r E \approx -10 \text{ kcal/mol y } \Delta_{\text{act}} E \approx 60 \text{ kcal/mol.}$$

Obtenga la energía de reacción y de activación para la conversión del acetaldehído en alcohol vinílico.

## 14. La interacción con los campos eléctricos y magnéticos.

Los átomos y las moléculas están formados por partículas con carga eléctrica, los electrones y los núcleos. Por esta razón, es importante entender la respuesta de los sistemas electrónicos ante la presencia de las fuerzas eléctricas y magnéticas. Por otro lado, las técnicas espectroscópicas involucran la interacción de las especies químicas con el campo electromagnético de la radiación y, en algunos casos, también con un campo externo adicional.

En este capítulo, se presentan algunos ejemplos de este tipo de interacciones y sus efectos en las propiedades de las especies microscópicas. También, se trata el fenómeno de la resonancia magnética, tanto de los núcleos, como, de los electrones.

### 14.1 Las propiedades como derivadas.

Algunas propiedades de los átomos y las moléculas representan la respuesta del sistema ante el cambio en los campos externos. Por ejemplo, la constante de fuerza de una molécula diatómica es la segunda derivada de la superficie de la energía potencial,

$$k = \left. \frac{d^2W}{dr^2} \right|_{r=r_{\min}}. \quad (14.1)$$

La constante de fuerza se usa para representar a la superficie de la energía potencial por medio de la aproximación armónica,

$$W(r) \approx W_0 + \frac{1}{2}kr^2. \quad (14.2)$$

Al aplicar un campo eléctrico uniforme,  $\vec{\mathcal{E}}$ , la energía depende de la intensidad del campo,

$$W(\vec{\mathcal{E}}) = W_0 - \vec{\mu}_d \cdot \vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{2}\vec{\mathcal{E}} \cdot \tilde{\alpha} \cdot \vec{\mathcal{E}} + \dots, \quad (14.3)$$

en donde  $\vec{\mu}_d$  es el momento dipolar,  $\tilde{\alpha}$  es la polarizabilidad, etc. Estas propiedades son las derivadas de la energía siguientes,

$$\vec{\mu}_d \equiv - \left. \frac{dW}{d\vec{\mathcal{E}}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}, \quad \tilde{\alpha} \equiv \left. \frac{d^2W}{d\vec{\mathcal{E}}d\vec{\mathcal{E}}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}, \quad (14.4)$$

etc. De forma similar, la susceptibilidad magnética se define así,

$$\tilde{\chi} \equiv \left. \frac{d^2W}{d\vec{\mathfrak{B}}d\vec{\mathfrak{B}}} \right|_{\vec{\mathfrak{B}}=0}, \quad (14.5)$$

en donde  $\vec{\mathfrak{B}}$  es un campo magnético uniforme. La respuesta ante los campos oscilatorios depende adicionalmente de la frecuencia de la oscilación. Por lo tanto, las propiedades dependen de dicha frecuencia. Por ejemplo, la polarizabilidad dinámica depende de la frecuencia de la oscilación,  $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}(\omega)$ .

## 14.2 Los efectos del campo eléctrico.

La energía de la interacción de una carga puntual,  $Q$ , localizada en la posición  $\vec{r}$ , con un campo eléctrico está dada por

$$E_{\text{int}} = Q\phi(\vec{r}), \quad (14.6)$$

en donde  $\phi$  es el potencial eléctrico. El potencial está relacionado con el campo por medio de la ecuación  $\vec{\mathfrak{E}} = -\nabla\phi$ . Por lo tanto, el operador hamiltoniano de la interacción con el campo eléctrico tiene la forma

$$\hat{H}_{\mathfrak{E}} = -\sum_{i=1}^N e\phi(\vec{r}_i) + \sum_{A=1}^M Z_A e\phi(\vec{R}_A). \quad (14.7)$$

Al resolver la ecuación de valores propios del operador hamiltoniano  $\hat{H}_0 + \hat{H}_{\mathfrak{E}}$ , las soluciones dependen de la intensidad del campo. Por lo que, las funciones de la respuesta al campo se pueden aproximar usando el método de las diferencias finitas,

$$\begin{aligned} \mu_x &\approx -\frac{\Delta W}{\Delta \mathfrak{E}_x} = -\frac{W(\mathfrak{E}_x = \varepsilon) - W(\mathfrak{E}_x = 0)}{\varepsilon - 0}, \\ \alpha_{xx} &\approx \frac{\Delta^2 W}{\Delta \mathfrak{E}_x \Delta \mathfrak{E}_x} = \frac{W(\mathfrak{E}_x = \varepsilon) - 2W(\mathfrak{E}_x = 0) + W(\mathfrak{E}_x = -\varepsilon)}{2\varepsilon}, \end{aligned} \quad (14.8)$$

etc.

La polarizabilidad permite calcular el momento dipolar inducido por el campo eléctrico,

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = -\tilde{\alpha}\vec{\mathfrak{E}}. \quad (14.9)$$

Esta propiedad es muy importante para las moléculas que no tienen un dipolo permanente. Con la polarizabilidad se evalúa la respuesta al campo eléctrico, ecuación (14.3). Esto es, la energía de la polarización,

$$E_{\text{pol}} \equiv \frac{1}{2}\vec{\mathfrak{E}}\tilde{\alpha}\vec{\mathfrak{E}} = -\frac{1}{2}\vec{\mathfrak{E}} \cdot \vec{\mu}_{\text{ind}}. \quad (14.10)$$

### 14.2.1 Ejemplo. El átomo hidrogenoide en un campo eléctrico uniforme.

Para un campo eléctrico uniforme en la dirección del eje  $z$ ,  $\vec{\mathfrak{E}} = \mathfrak{E}\vec{k}$ , el potencial eléctrico toma la forma siguiente,

$$\phi = -\mathfrak{E}r_3. \quad (14.11)$$

Así, el operador hamiltoniano de la interacción de un átomo de hidrógeno con este campo queda expresado como

$$\hat{H}_{\mathfrak{E}} = e\mathfrak{E}\hat{r}_3 - eZ\mathfrak{E}\hat{R}_3. \quad (14.12)$$

Dado que la función del centro de masa es una onda plana, el promedio de  $\hat{R}_3$  es cero. Por lo que, a la interacción con el campo eléctrico, sólo contribuye la parte electrónica. Usando la teoría de perturbaciones y tomando al operador hamiltoniano hidrogenoide como hamiltoniano de referencia, se tiene que,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{H}^{(\text{hidro})} \\ |\Psi^{(0)}\rangle &= |nlm\rangle \\ E_{nlm}^{(0)} &= E_n^{(\text{hidro})} \\ \hat{H}' &= e\mathfrak{E}\hat{r}_3 = e\mathfrak{E}r\cos\theta \end{aligned} \quad (14.13)$$

Sólo el estado  $1s$  no es degenerado. Entonces,

$$w_{100}^{(1)} = \langle 100|\hat{H}'|100\rangle = e\mathfrak{E} \int_0^\infty R_{10}(r)^2 r^3 dr \langle 00|\cos\theta|00\rangle = 0. \quad (14.14)$$

Por lo tanto, para este estado, no hay un efecto lineal con el campo.

En otros casos, se necesitan los elementos de matriz de la perturbación. Para este fin, se usa la identidad

$$\cos \theta |lm\rangle = A_{lm} |l+1, m\rangle + B_{lm} |l-1, m\rangle, \quad (14.15)$$

con

$$A_{lm}^2 = \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}, \quad B_{lm} = A_{l-1, m}. \quad (14.16)$$

Mientras que, para la parte radial se requiere de la integral siguiente,

$$C_{n'l', nl} \equiv \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr. \quad (14.17)$$

Así, la matriz del operador hamiltoniano de la interacción toma la forma

$$\begin{aligned} \langle n'l'm' | \hat{H}' | nlm \rangle &= e\mathcal{E} \int_0^\infty R_{n'l'} r^3 dr \langle l'm' | \cos \theta | lm \rangle \\ &= e\mathcal{E} C_{n'l', nl} [A_{lm} \langle l'm' | l+1, m \rangle + B_{lm} \langle l'm' | l-1, m \rangle]. \\ &= e\mathcal{E} C_{n'l', nl} [A_{lm} \delta_{l', l+1} \delta_{m', m} + A_{l-1, m} \delta_{l', l-1} \delta_{m', m}] \\ &= e\mathcal{E} C_{n'l', nl} [A_{lm} \delta_{l', l+1} + A_{l-1, m} \delta_{l', l-1}] \delta_{m', m} \end{aligned} \quad (14.18)$$

La corrección del segundo orden a la energía del estado basal queda así,

$$w_{100}^{(2)} = \sum_{nlm \neq 100} \frac{|\langle nlm | \hat{H}' | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n} = -\frac{2(e\mathcal{E})^2}{3\epsilon_0 Z^2} \sum_{n \neq 1} \frac{\langle R_{n1} | r | R_{10} \rangle^2}{1 - 1/n^2}. \quad (14.19)$$

Por lo tanto, el estado  $1s$  no tiene momento dipolar. Y, su polarizabilidad está dada por

$$\alpha_{zz}^{(1s)} = -\frac{4e^2}{3\epsilon_0 Z^2} \sum_{n > 1} \frac{\langle R_{n1} | r | R_{10} \rangle^2}{1 - 1/n^2}. \quad (14.20)$$

Para  $n > 1$ , los estados son degenerados y la matriz de perturbación sólo mezcla estados con  $m' = m$  y  $l' - l = \pm 1$ . Por ejemplo, para  $n = 2$ ,

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}' &= \begin{bmatrix} H'_{200,200} & H'_{200,210} & 0 & 0 \\ H'_{210,200} & H'_{210,210} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{211,211} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H'_{21-1,21-1} \end{bmatrix} \\ &= e\mathcal{E} C_{20,21} A_{00} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = e\mathcal{E} C_{20,21} A_{00} \tilde{\mathbf{M}} \end{aligned} \quad (14.21)$$

A primer orden, se debe resolver el sistema lineal

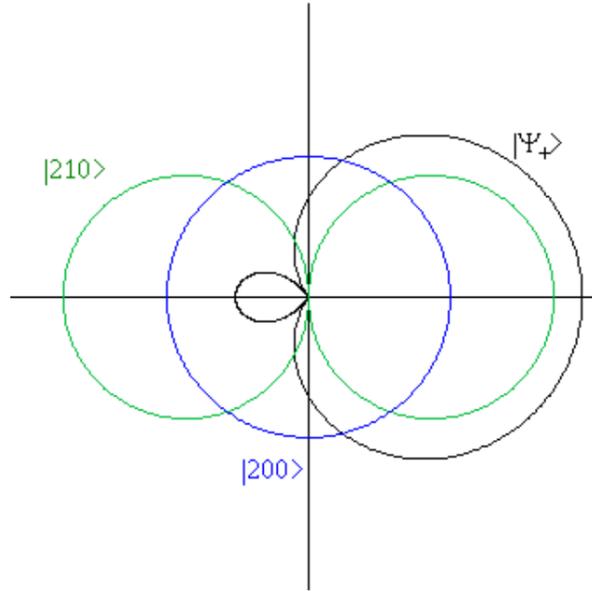
$$\tilde{\mathbf{M}} \vec{C}^{(0)} = x \vec{C}^{(0)}, \quad w^{(1)} = x e\mathcal{E} C_{20,21} A_{00}. \quad (14.22)$$

En donde  $x$  es solución de

$$0 = \det(\tilde{\mathbf{M}} - x\tilde{\mathbf{I}}) = \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -x \end{vmatrix} = (x^2 - 1)x^2. \quad (14.23)$$

Por lo tanto,  $x = 1, -1, 0, 0$ . Entonces, las combinaciones de  $|211\rangle$  y  $|21-1\rangle$  no presentan efecto a primer orden. Por otro lado, para  $x = \pm 1$ , los coeficientes de la función de orden cero satisfacen el sistema de ecuaciones siguiente,

$$\begin{aligned} -xc_{200} + c_{210} &= 0 \\ c_{200} - xc_{210} &= 0 \end{aligned} \quad (14.24)$$



**Figura 14.1:** La parte angular de la función  $|\Psi_{2+}^{(0)}\rangle$ , ecuación (14.26).

En este caso, una de las ecuaciones es dependiente. Al tomar sólo la primera, se tiene que

$$c_{210} = xa_1, \quad a_1 \equiv c_{200}, \quad |\Psi^{(0)}\rangle = a_1 (|200\rangle + x|210\rangle). \quad (14.25)$$

Por lo tanto, las dos funciones con la corrección del primer orden a la energía distinta de cero son

$$\begin{aligned} |\Psi_{2+}^{(0)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle), \quad w_{2+}^{(1)} = e\mathcal{E}C_{20,21}A_{00}, \\ |\Psi_{2-}^{(0)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle), \quad w_{2-}^{(1)} = e\mathcal{E}C_{20,21}A_{00}. \end{aligned} \quad (14.26)$$

La parte angular de una de estas funciones se muestra en la Figura 14.1. El efecto del campo eléctrico en los orbitales hidrogenoides se presenta en la Figura 14.2.

### 14.2.2 Ejemplo. El efecto Stark en una molécula lineal.

Una molécula lineal con momento dipolar permanente ( $\vec{\mu}_d \neq 0$ ) interactúa con un campo eléctrico, modificando sus niveles rotacionales y su espectro. A este fenómeno se le denomina el efecto Stark.

Considere un campo eléctrico uniforme, en la dirección del eje  $z$ ,  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{k}$ . El operador hamiltoniano de la interacción con el campo tiene la forma siguiente,

$$\hat{H}_{\mathcal{E}} = -\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mu}_d = -\mathcal{E}\mu_d \cos \theta, \quad (14.27)$$

en donde  $\theta$  es el ángulo que forman el campo eléctrico y el eje molecular. El operador hamiltoniano de referencia corresponde al hamiltoniano del rotor rígido,

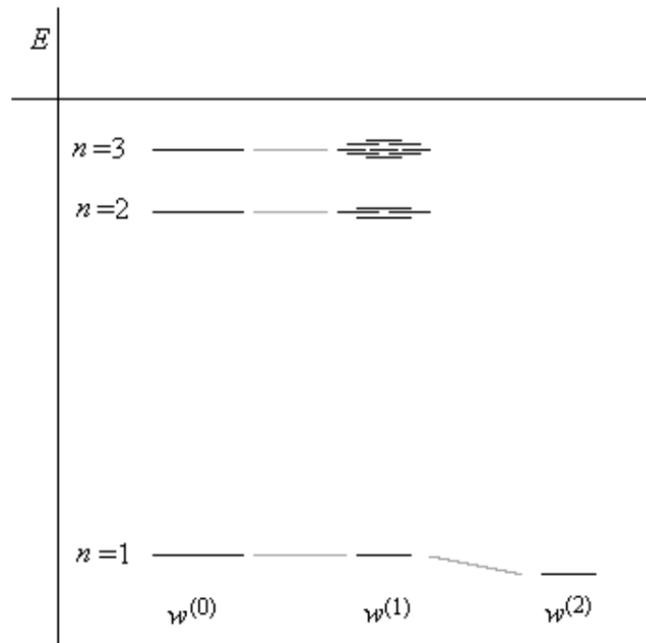
$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad E_{JM}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1), \quad |\Psi_{JM}^{(0)}\rangle = |JM\rangle = Y_{JM}(\theta, \phi). \quad (14.28)$$

Los elementos de la matriz de la perturbación se evalúan directamente,

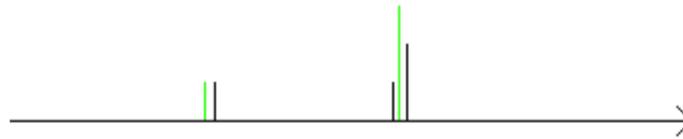
$$\begin{aligned} H'_{J'M',JM} &\equiv \langle J'M'|\hat{H}'|JM\rangle = -\mathcal{E}\mu_d \langle J'M'|\cos \theta|JM\rangle \\ &= -\mathcal{E}\mu_d (A_{JM}\delta_{J',J+1} + A_{J-1,M}\delta_{J',J-1}) \delta_{M',M}, \end{aligned} \quad (14.29)$$

en donde

$$A_{JM}^2 = \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)}. \quad (14.30)$$



**Figura 14.2:** Los niveles hidrogenoides en un campo eléctrico uniforme.



**Figura 14.3:** Las líneas espectrales de un rotor rígido en presencia de un campo eléctrico uniforme (negro) y sin campo (verde).

Así, a primer orden, no hay efecto en la energía del estado no degenerado ( $J = 0$ ), ni en los estados degenerados ( $J > 0$ ),

$$H'_{JM,JM} = -\mathfrak{E}\mu_d (A_{JM}\delta_{J,J+1} + A_{J-1,M}\delta_{J,J-1}) = 0. \quad (14.31)$$

Para  $J = 0$ , la corrección del segundo orden a la energía queda así,

$$w_{00}^{(2)} = -\sum_{JM \neq 00} \frac{|H'_{JM,00}|^2}{E_J - E_0} = -\frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2I} \left( \frac{\mu_d I}{\hbar^2} \mathfrak{E} \right)^2. \quad (14.32)$$

Por lo que,

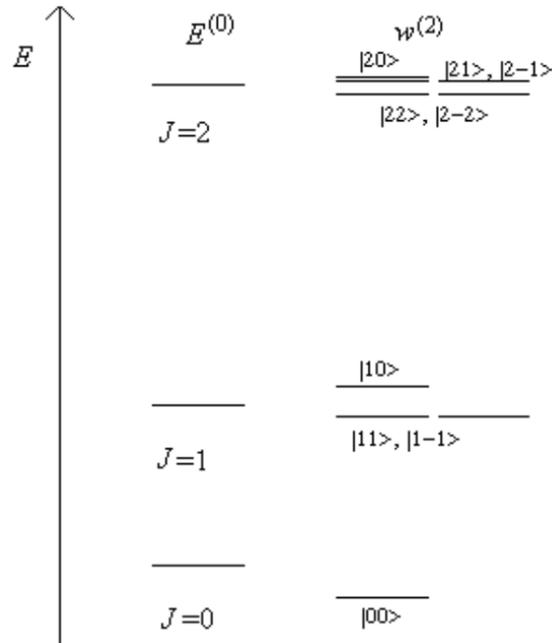
$$W_{00} \approx E_0 + w_{00}^{(2)} = -\frac{\hbar^2}{3I} \left( \frac{\mu_d I}{\hbar^2} \mathfrak{E} \right)^2. \quad (14.33)$$

Cuando  $J > 0$ , los estados con el mismo valor de  $J$  son  $2J + 1$  veces degenerados. Para calcular la corrección del segundo orden a la energía, es necesario conocer los coeficientes de la función de onda del primer orden. De la ecuación (10.25), para  $j = 2$ ,

$$0 = a_{JM,JM'}^{(0)} w_{JM}^{(2)} + a_{JM,JM'}^{(1)} w_{JM}^{(1)} - \sum_{J''M''} a_{JM,J''M''}^{(1)} H'_{JM',J''M''}, \quad (14.34)$$

y, al sustituir  $w_{JM}^{(1)} = 0$  y la ecuación (14.29), se tiene que,

$$a_{JM,JM'}^{(0)} w_{JM}^{(2)} = -\mathfrak{E}\mu_d \left( a_{JM,J-1M'}^{(1)} A_{J-1,M'} + a_{JM,J+1M'}^{(1)} A_{JM'} \right). \quad (14.35)$$



**Figura 14.4:** Los estados de un rotor rígido en presencia de un campo eléctrico uniforme.

Los coeficientes de la función de onda del primer orden también se calculan con la ecuación (10.25), con  $j = 1$ ,

$$\begin{aligned} a_{JM,JM'}^{(1)} &= \frac{\sum_{J''M''} a_{JM'',JM''}^{(0)} H_{JM',J''M''}^{(1)}}{E_J - E_{J''}} \\ &= \mathfrak{E} \frac{\mu_d I}{\hbar^2} \left( \frac{A_{JM'} \delta_{J',J+1}}{J+1} - \frac{A_{J-1,M'} \delta_{J',J-1}}{J} \right) a_{JM,JM'}^{(0)}. \end{aligned} \quad (14.36)$$

y, al sustituir en la ecuación (14.35), se tiene que,

$$\begin{aligned} a_{JM,JM'}^{(0)} w_{JM}^{(2)} &= \frac{\mathfrak{E}^2 \mu_d^2 I a_{JM,JM'}^{(0)}}{\hbar^2 J(J+1)} \frac{J(J+1) - 2M^2}{(2J-1)(2J+3)} \\ &= \frac{\mathfrak{E}^2 \mu_d^2 I}{\hbar^2 (2J-1)(2J+3)} \left( 1 - \frac{3M^2}{J(J+1)} \right) a_{JM,JM'}^{(0)}. \end{aligned} \quad (14.37)$$

Entonces, para  $a_{JM,JM}^{(0)} \neq 0$ , la corrección a la energía del segundo orden resulta ser

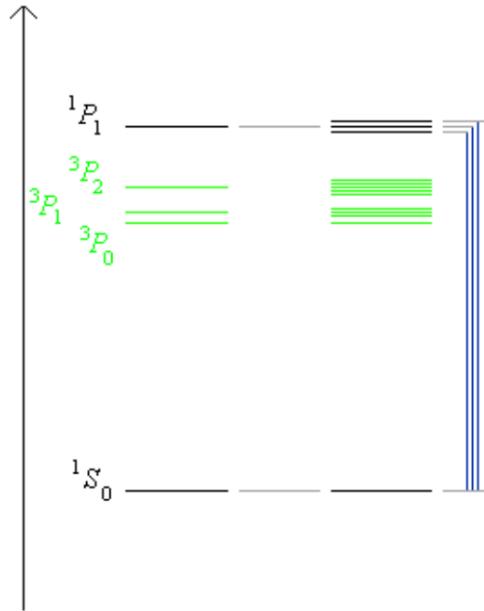
$$w_{JM}^{(2)} = \frac{\mathfrak{E}^2 \mu_d^2 I}{\hbar^2 (2J-1)(2J+3)} \left( 1 - \frac{3M^2}{J(J+1)} \right). \quad (14.38)$$

Por lo tanto,

$$W_{JM} \approx \frac{\hbar^2}{2I} \left[ J(J+1) + \frac{2\mu_d^2 I^2 \mathfrak{E}^2}{\hbar^4 (2J-1)(2J+3)} \left( 1 - \frac{3M^2}{J(J+1)} \right) \right]. \quad (14.39)$$

En este caso, las transiciones permitidas están dadas por la regla de selección  $\Delta J = 1$  y  $\Delta M = 0$ . Por lo tanto, el campo genera un corrimiento y un desdoblamiento del espectro, Figura 14.3.

Una representación del efecto del campo sobre los estados se muestra en la Figura 14.4. El efecto del campo sobre las líneas espectrales depende del cuadrado del momento dipolar. Por lo que, esta técnica espectroscópica sólo permite determinar la magnitud del momento dipolar, pero, no la dirección.



**Figura 14.5:** El efecto del campo magnético en algunos estados del átomo de berilio.

### 14.3 Las interacciones magnéticas.

#### 14.3.1 El efecto Zeeman.

Al aplicar un campo magnético uniforme en la dirección del eje  $z$ , el operador hamiltoniano de la interacción entre un dipolo magnético y el campo tiene la forma

$$\hat{H}_{\mathfrak{B}} = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{\mathfrak{B}}. \quad (14.40)$$

El momento magnético depende del tipo del momento angular del sistema. Por ejemplo,

$$\vec{\mu}_m = \begin{cases} -g_L \mu_B \hat{L} / \hbar, & g_L = 1 : \text{ momento angular orbital} \\ -g_S \mu_B \hat{S} / \hbar, & g_S \approx 2 : \text{ espín electrónico} \\ g_I \mu_{\text{nuc}} \hat{I} / \hbar, & g_I : \text{ espín nuclear} \end{cases}, \quad (14.41)$$

en donde  $\mu_{\text{nuc}}$  es el magnetón de Bohr del protón.

- **Ejemplo 14.1.** Cuando  $S = 0$  y  $L \neq 0$ , el valor esperado del operador de la interacción entre el momento magnético de un electrón y el campo es

$$\langle \hat{H}_{\mathfrak{B}} \rangle = \mathfrak{B} \mu_B M_L. \quad (14.42)$$

Mientras que la interacción con el espín nuclear está dada por  $-g_I \mu_{\text{nuc}} \mathfrak{B} M_I$ .

- **Ejemplo 14.2.** El átomo de berilio en su estado basal está representado por el término espectroscópico  $^1S_0$ . Mientras que, el estado excitado  $1s^2 2s^1 2p^1$  tiene  $L = 1$ ,  $S = 0, 1$  y  $J = 0, 1, 2$ . Por lo tanto, le corresponden los términos  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  y  $^1P_1$ , Figura 14.5. La regla de selección en los átomos es  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = \pm 1$  y  $\Delta J = \pm 1$ . Entonces, en el átomo de berilio, se observa la transición  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ . La presencia del campo magnético separa a las tres componentes ( $L = 1$ ) del estado final ( $^1P_1$ ), con un espaciado uniforme. Pero, el estado inicial ( $^1S_0$ ) permanece sin cambio. Por lo tanto, el campo magnético permite resolver las tres transiciones asociadas con la línea espectral, generando tres líneas uniformemente espaciadas, con separación  $\mu_B \mathfrak{B}$ .

Cuando  $S \neq 0$ , existe un momento magnético total, debido al acoplamiento de los momento angulares orbital y del espín,

$$\vec{\mu}_m = -g_J \mu_B \frac{\hat{J}}{\hbar}. \quad (14.43)$$

La energía de la interacción de los estados de la base acoplada queda en la forma

$$\langle JLSM_J | \hat{H}_B | JLSM_J \rangle = g_J \mu_B \mathfrak{B} M_J, \quad (14.44)$$

en donde la constante  $g_J$  se denomina el factor  $g$  de Landé y está dado por la fórmula siguiente,

$$g_J = 1 + (g_S - 1) \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (14.45)$$

Con esta expresión es posible calcular el efecto del campo sobre cada uno de los estados de los multipletes. Observe que cada multiplete tiene una separación distinta, ya que depende de los tres número cuánticos de momento angular.

La rotación de una molécula sin momento angular electrónico total también da origen a un momento magnético. Por lo que, los estados rotacionales interactúan con el campo en la forma

$$\langle H_B \rangle = \mathfrak{B} g_{\text{mol}} \mu_B M_J. \quad (14.46)$$

Sin embargo, en estos casos, la constante  $g$  molecular normalmente presenta valores muy pequeños.

Aunque, el efecto Zeeman queda descrito a primer orden. Es curioso que, el efecto Stark, que requiere de las correcciones del segundo orden, produce efectos más fuertes.

### 14.3.2 La interacción del campo magnético con el espín nuclear.

Tanto el protón, como el neutrón, tienen espín  $I = \frac{1}{2}$ . Por lo que, en el núcleo se produce un acoplamiento de los momentos angulares de espín. En forma similar al caso de los electrones en un átomo, los estados nucleares dan origen a la estructura nuclear. En la mayoría de los casos, el núcleo se encuentra en el estado basal, ya que las energías de excitación son muy grandes.

El momento magnético asociado al espín nuclear es proporcional al momento angular del espín. Pero, la constante  $g$  es distinta para cada núcleo. Así,

$$\vec{\mu}_{m,A} = g_{I,A} \mu_{\text{nuc}} \frac{\hat{I}}{\hbar}. \quad (14.47)$$

La interacción de un núcleo con el campo magnético está dada por el operador hamiltoniano

$$\hat{H}_{I\mathfrak{B}} = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{\mathfrak{B}}. \quad (14.48)$$

Cuando hay varios núcleos, se tiene que,

$$\hat{H}_{I\mathfrak{B}} = -\sum_A \vec{\mu}_{m,A} \cdot \vec{\mathfrak{B}}. \quad (14.49)$$

La presencia de los electrones de la molécula genera una respuesta al campo, tratando de minimizarlo. Por lo que, los núcleos sienten un campo apantallado,

$$\hat{H}_{I\mathfrak{B}} = -\sum_A \vec{\mu}_{m,A} (\vec{\mathbf{I}} - \vec{\sigma}) \cdot \vec{\mathfrak{B}}, \quad (14.50)$$

en donde  $\vec{\sigma}$  es el tensor del apantallamiento magnético debido a los electrones,

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (14.51)$$

Normalmente, se usa una aproximación isotrópica del tensor del apantallamiento,

$$\vec{\sigma}^{iso} \equiv \begin{pmatrix} \sigma^{iso} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma^{iso} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma^{iso} \end{pmatrix} = \sigma^{iso} \vec{\mathbf{I}}, \quad (14.52)$$

en donde

$$\sigma^{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}). \quad (14.53)$$

Dentro de esta aproximación, el operador hamiltoniano de la interacción toma la forma siguiente,

$$\hat{H}_{I\mathfrak{B}} \approx - \sum_A (1 - \sigma_A^{iso}) \vec{\mu}_{m,A} \cdot \vec{\mathfrak{B}} = - \sum_A (1 - \sigma_A^{iso}) g_{I,A} \mu_{nuc} \frac{\hat{I}_A}{\hbar} \cdot \vec{\mathfrak{B}}, \quad (14.54)$$

y para un campo en dirección del eje  $z$ ,  $\vec{\mathfrak{B}} = \mathfrak{B}\vec{k}$ ,

$$\hat{H}_{I\mathfrak{B}} \approx - \sum_A (1 - \sigma_A^{iso}) g_{I,A} \mu_{nuc} \mathfrak{B} \frac{\hat{I}_{A3}}{\hbar}. \quad (14.55)$$

En general, el tensor  $\tilde{\sigma}$  se escribe así,

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}^{iso} + (\tilde{\sigma} - \tilde{\sigma}^{iso}) = \sigma^{iso} \tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\Delta}. \quad (14.56)$$

Los elementos de la matriz  $\tilde{\Delta}$  son  $\Delta_{jk} = \sigma_{jk}$ , cuando  $j \neq k$ . Mientras que, los elementos diagonales son  $\Delta_{jj} = \frac{2}{3} \sigma_{jj} - \frac{1}{3} \sum_{k \neq j} \sigma_{kk}$ .

- **Ejemplo 14.3.** Cuando hay varios núcleos, cada uno está caracterizado por su espín,  $\{I_A\}$ . El operador hamiltoniano de la interacción con el campo magnético, en la aproximación isotrópica, se escribe así,

$$\hat{H}_{I\mathfrak{B}} = - \sum_A (1 - \sigma_A) \frac{\alpha_A}{\hbar} \mathfrak{B} \hat{I}_{A3}, \quad (14.57)$$

en donde las constantes  $\alpha_A = g_{I,A} \mu_{nuc}$  son características de cada núcleo. En la base desacoplada, la energía de la interacción tiene la forma siguiente,

$$\begin{aligned} E_{m_1, m_2, \dots} &= \langle m_1 m_2 \dots | \hat{H}_{I\mathfrak{B}} | m_1 m_2 \dots \rangle \\ &= - \sum_A (1 - \sigma_A) \frac{\alpha_A}{\hbar} \mathfrak{B} \langle m_1 m_2 \dots | \hat{I}_{A3} | m_1 m_2 \dots \rangle \\ &= - \sum_A (1 - \sigma_A) \frac{\alpha_A}{\hbar} \mathfrak{B} \langle m_1 m_2 \dots | \hbar m_A | m_1 m_2 \dots \rangle \\ &= - \sum_A (1 - \sigma_A) \alpha_A m_A \mathfrak{B} \end{aligned} \quad (14.58)$$

#### Ejemplo. Un sistema con dos núcleos.

Para el caso con  $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}$  y con  $\alpha_1 < \alpha_2$ , hay cuatro estados de la base desacoplada y sus energías son

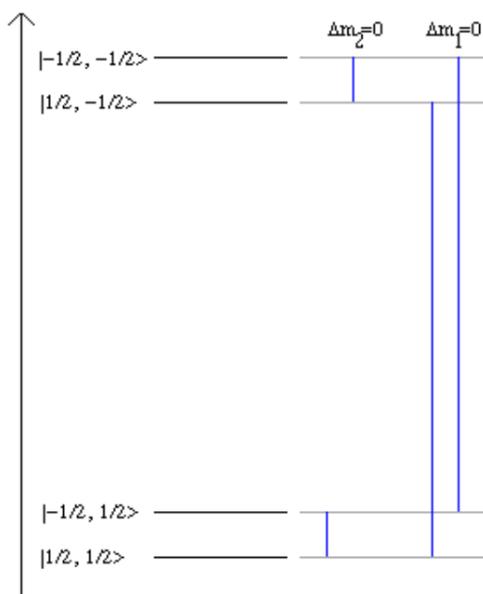
$$\begin{aligned} E_{-1/2, -1/2} &= \frac{1}{2} \mathfrak{B} [(1 - \sigma_1) \alpha_1 + (1 - \sigma_2) \alpha_2] \\ E_{1/2, -1/2} &= \frac{1}{2} \mathfrak{B} [-(1 - \sigma_1) \alpha_1 + (1 - \sigma_2) \alpha_2] \\ E_{-1/2, 1/2} &= \frac{1}{2} \mathfrak{B} [(1 - \sigma_1) \alpha_1 - (1 - \sigma_2) \alpha_2] \\ E_{1/2, 1/2} &= \frac{1}{2} \mathfrak{B} [-(1 - \sigma_1) \alpha_1 - (1 - \sigma_2) \alpha_2] \end{aligned} \quad (14.59)$$

La Figura 14.6 muestra los estados de este sistema. En este caso, la regla de selección es  $\Delta m_i = \pm 1$ ,  $\Delta m_{j \neq i} = 0$ . Por lo que, se presentan cuatro transiciones asociadas con la absorción de energía,

$$\begin{aligned} E_{m_1-1, m_2} - E_{m_1, m_2} &= \mathfrak{B} (1 - \sigma_1) \alpha_1 \\ E_{m_1, m_2-1} - E_{m_1, m_2} &= \mathfrak{B} (1 - \sigma_2) \alpha_2 \end{aligned} \quad (14.60)$$

Dos transiciones corresponden al primer valor de la energía, con  $m_2 = \pm \frac{1}{2}$ . Y, dos con el segundo valor, en donde  $m_1 = \pm \frac{1}{2}$ . Cuando las constantes  $\alpha_A$  son muy diferentes, las dos transiciones aparecen en zonas muy alejadas.

Tradicionalmente, en la espectroscopía RMN, una transición se reporta como la diferencia relativa de la energía de transición con respecto a un estándar. Esta diferencia relativa, denominada



**Figura 14.6:** Los estados de la base nuclear desacoplada y sus transiciones para el caso  $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}$  y  $\alpha_1 \ll \alpha_2$ .



**Figura 14.7:** Las señales en RMN de dos núcleos iguales en ambientes diferentes.

el desplazamiento químico, es adimensional, se expresa en partes por millón (ppm) y se define como

$$\delta \equiv \frac{\Delta E_{\text{ref}} - \Delta E}{\Delta E_{\text{ref}}} = \frac{\omega_{\text{ref}} - \omega}{\omega_{\text{ref}}}. \quad (14.61)$$

En la resonancia del hidrógeno (el protón), la energía de referencia corresponde a la molécula tetrametilsilano (TMS:  $\text{Me}_4\text{Si}$ ). Todos los hidrógenos de esta molécula son equivalentes. Por lo que, esta molécula genera sólo una señal muy intensa.

- **Ejemplo 14.4.** Para la molécula H–F,  $\alpha_2 = \alpha_{\text{F}} \gg \alpha_{\text{H}} = \alpha_1$ , y sus cuatro transiciones se representan en la Figura 14.6. Estas transiciones generan dos señales muy separadas. Normalmente, se requieren de experimentos independientes para observar las transiciones de núcleos distintos. Ya que, las señales aparecen en rangos de energía diferentes.
- **Ejemplo 14.5.** Si se tienen dos núcleos iguales,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ , con ambientes diferentes,  $\sigma_1 \neq \sigma_2$ , las transiciones generan dos señales asociadas con las energías siguientes (Figura 14.7),

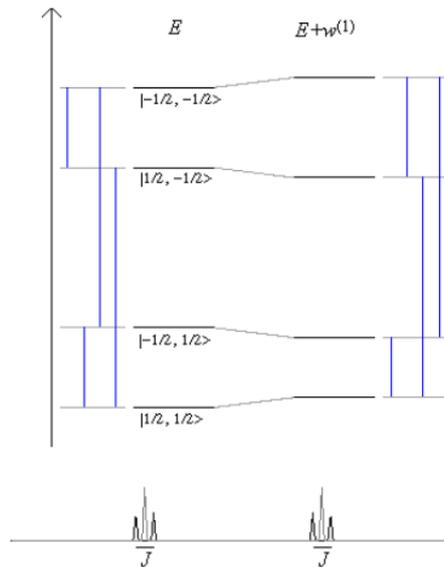
$$\begin{aligned} E_{m_1-1, m_2} - E_{m_1, m_2} &= \mathfrak{B} (1 - \sigma_1) \alpha \\ E_{m_1, m_2-1} - E_{m_1, m_2} &= \mathfrak{B} (1 - \sigma_2) \alpha \end{aligned} \quad (14.62)$$

### 14.3.3 La interacción entre los espines nucleares.

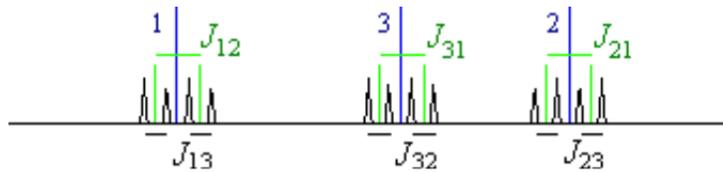
El operador hamiltoniano de la interacción entre los momentos angulares del espín de dos núcleos tiene la forma

$$\hat{H}_{II} = \frac{J_{12}}{\hbar^2} \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2, \quad (14.63)$$

en donde la constante  $J_{12}$  se denomina la constante del acoplamiento. Normalmente, esta constante se determina a partir del espectro experimental y depende del ambiente que rodea a cada núcleo y de su separación.



**Figura 14.8:** El efecto de la interacción entre dos núcleos



**Figura 14.9:** Las señales de tres núcleos que interactúan.

- **Ejemplo 14.6.** En el caso de dos núcleos iguales con ambientes diferentes, la energía de interacción entre los núcleos se evalúa perturbativamente. Como no hay estados degenerados, la ecuación (10.12) predice que la energía de la interacción tiene la forma siguiente,

$$\begin{aligned}
 w_{m_1, m_2}^{(1)} &= \langle m_1 m_2 | \hat{H}_{II} | m_1 m_2 \rangle \\
 &= \frac{J_{12}}{\hbar^2} \langle m_1 m_2 | \hat{I}_{13} \hat{I}_{23} + \frac{1}{2} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \frac{1}{2} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} | m_1 m_2 \rangle \\
 &= J_{12} m_1 m_2.
 \end{aligned}
 \tag{14.64}$$

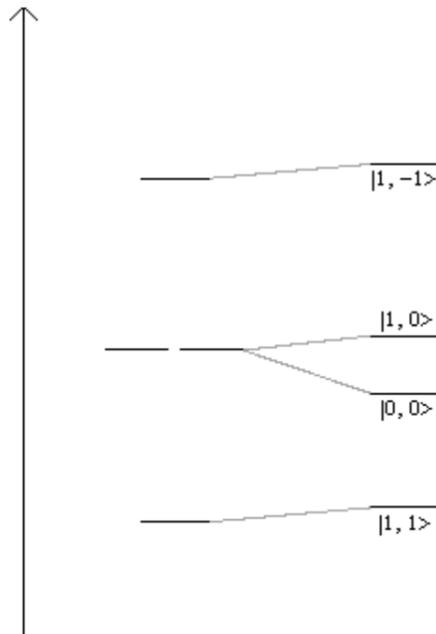
Por lo tanto, los estados se estabilizan cuando  $m_1 = -m_2$ ,  $w^{(1)} = -\frac{1}{4} J_{12}$ . Mientras que, su energía aumenta si  $m_1 = m_2$ ,  $w^{(1)} = \frac{1}{4} J_{12}$ . La interacción genera desplazamientos en las líneas espectrales. Por lo que, ahora ya no hay transiciones con energías iguales. En este caso, se dice que las señales se separan debido a la interacción. Estos efectos se muestran en la Figura 14.8.

Si se tienen tres núcleos iguales, con diferente ambiente cada uno, hay tres grupos de señales, una por cada núcleo. En cada grupo se observan los desdoblamientos debido a las interacciones presentes, Figura 14.9.

**Ejemplo. Dos núcleos equivalentes.**

Cuando se tienen dos núcleos equivalentes,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  y  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ , se presenta una degeneración doble al considerar la interacción con el campo, ecuación (14.59),

$$\begin{aligned}
 E_{-1/2, -1/2} &= \mathfrak{B}(1 - \sigma)\alpha \\
 E_{1/2, -1/2} &= E_{-1/2, 1/2} = 0. \\
 E_{1/2, 1/2} &= -\mathfrak{B}(1 - \sigma)\alpha
 \end{aligned}
 \tag{14.65}$$



**Figura 14.10:** El efecto de la interacción en la base acoplada.

Para evaluar el efecto de la interacción entre los núcleos en los estados degenerados, Sección 10.3, es necesario resolver el problema matricial  $\tilde{\mathbf{H}}'\vec{C} = w^{(1)}\vec{C}$ , en donde  $\hat{H}' = \hat{H}_{II}$  y

$$\tilde{\mathbf{H}}' = \begin{pmatrix} \langle \langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \hat{H}' | -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \rangle & \langle \langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \hat{H}' | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \rangle \\ \langle \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \hat{H}' | -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \rangle & \langle \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \hat{H}' | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \rangle \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} \end{pmatrix}. \quad (14.66)$$

De la ecuación de los valores propios se obtiene que  $w^{(1)} = -\frac{3}{4}J, \frac{1}{4}J$  y las funciones de orden cero son los kets de la base acoplada. La interacción entre los núcleos rompe la degeneración como se observa en la Figura 14.10.

En este caso, la regla de selección es  $\Delta I = 0$  y  $\Delta M_I = \pm 1$ . Por lo tanto, se observan dos transiciones,  $|11\rangle \rightarrow |10\rangle$  y  $|10\rangle \rightarrow |1-1\rangle$ , con energías idénticas, debido a que los tres estados con espín total  $I = 1$  quedan separados uniformemente. Así, el espectro muestra sólo una señal, de intensidad doble.

#### Ejemplo. Dos núcleos equivalentes con un vecino distinto.

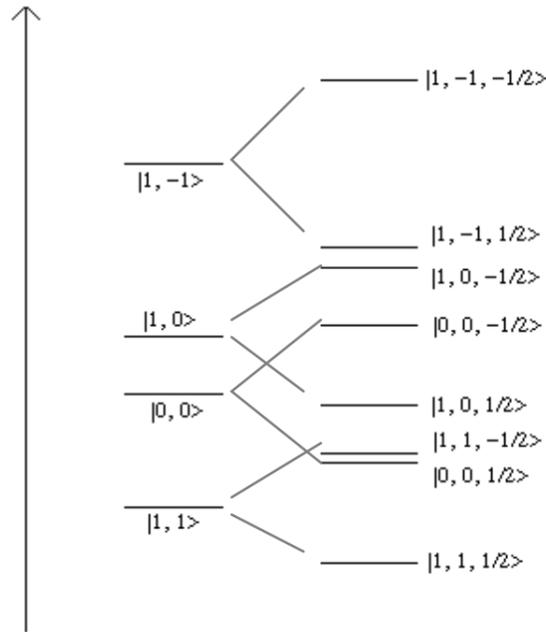
Para este tipo de sistema, el operador hamiltoniano tiene la forma siguiente,

$$\hat{H} = \hat{h}_{I\mathfrak{B}}(1) + \hat{h}_{I\mathfrak{B}}(2) + \hat{h}_{I\mathfrak{B}}(3) + \hat{h}_{II}(1,2) + \hat{h}_{II}(1,3) + \hat{h}_{II}(2,3). \quad (14.67)$$

El sistema de referencia corresponde al operador hamiltoniano de los dos núcleos equivalentes. Entonces, se aprovechan los cálculos previos. Así,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{h}_{I\mathfrak{B}}(1) + \hat{h}_{I\mathfrak{B}}(2) + \hat{h}_{II}(1,2) \\ &= -\alpha(1-\sigma) \frac{\mathfrak{B}}{\hbar} (\hat{I}_{13} + \hat{I}_{23}) + \frac{J}{\hbar^2} \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2, \\ \hat{H}' &= \hat{h}_{I\mathfrak{B}}(3) + \hat{h}_{II}(1,3) + \hat{h}_{II}(2,3) \\ &= -\alpha(1-\sigma') \frac{\mathfrak{B}}{\hbar} \hat{I}_{33} + \frac{J'}{\hbar^2} (\hat{I}_1 + \hat{I}_2) \cdot \hat{I}_3. \end{aligned} \quad (14.68)$$

Los kets del ejemplo anterior son los kets propios de  $\hat{H}_0$ . Por tanto, el producto directo de aquellos kets con los kets del espín del tercer núcleo forman una base desacoplada de los tres núcleos,



**Figura 14.11:** Los estados del sistema formado por tres núcleos, dos equivalentes y uno vecino distinto.

$|IM_I m_3\rangle$ . Con estas funciones, la corrección a la energía del primer orden tiene la forma

$$\begin{aligned}
 w_{IM_I m_3}^{(1)} &= \langle IM_I m_3 | \hat{H}' | IM_I m_3 \rangle \\
 &= -\alpha (1 - \sigma') \mathfrak{B} m_3 + \frac{J'}{\hbar^2} \langle IM_I m_3 | \hat{I} \cdot \hat{I}_3 | IM_I m_3 \rangle \\
 &= -\alpha (1 - \sigma') \mathfrak{B} m_3, \\
 &\quad + \frac{J'}{\hbar^2} \langle IM_I m_3 | \hat{I}_z \hat{I}_{3z} + \frac{1}{2} \hat{I}_+ \hat{I}_{3-} + \frac{1}{2} \hat{I}_- \hat{I}_{3+} | IM_I m_3 \rangle \\
 &= -\alpha (1 - \sigma') \mathfrak{B} m_3 + J' M_I m_3
 \end{aligned} \tag{14.69}$$

en donde  $\vec{I} \equiv \vec{I}_1 + \vec{I}_2$ . Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
 E_{IM_I m_3} &= \langle IM_I m_3 | \hat{H} | IM_I m_3 \rangle = \langle IM_I m_3 | \hat{H}_0 + \hat{H}' | IM_I m_3 \rangle \\
 &= -\alpha (1 - \sigma) \mathfrak{B} M_I + \frac{1}{2} J [I(I+1) - \frac{3}{2}] \\
 &\quad - \alpha (1 - \sigma') \mathfrak{B} m_3 + J' M_I m_3
 \end{aligned} \tag{14.70}$$

La distribución de los estados está en la Figura 14.11.

Con la regla de selección  $\Delta I = 0$ ,  $\Delta M_I = 0$  y  $\Delta m_3 = \pm 1$ , se obtienen las transiciones siguientes,

$$E_{IM_I, -1/2} - E_{IM_I, 1/2} = \alpha (1 - \sigma') \mathfrak{B} - J' M_I. \tag{14.71}$$

Dado que,  $I = 0, 1$ , se obtienen cuatro transiciones, dos de ellas con la misma energía ( $M_I = 0$ ). Por lo tanto, el espectro presenta tres señales uniformemente espaciadas y la intensidad de la señal central es el doble. Estas señales están asociadas con el desdoblamiento de la línea del tercer núcleo debido a la interacción con sus dos vecinos equivalentes, Figura 14.12.

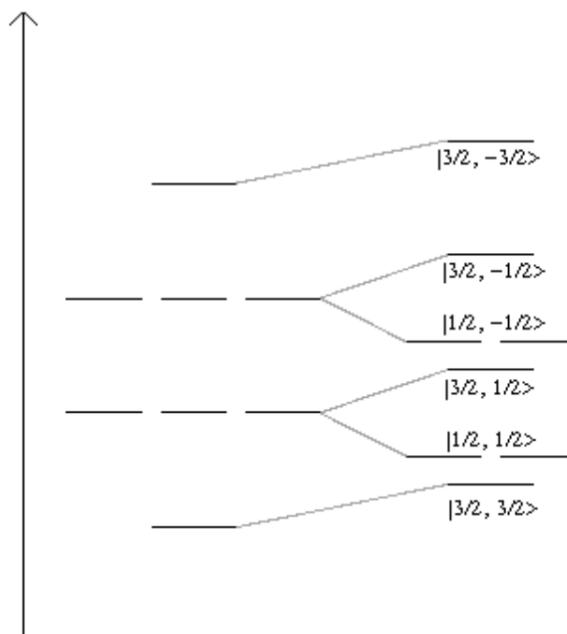
Por otro lado, para  $\Delta I = 0$ ,  $\Delta M_I = \pm 1$  y  $\Delta m_3 = 0$ , las transiciones permitidas tienen la energía,

$$E_{IM_I - 1, m_3} - E_{IM_I m_3} = \alpha (1 - \sigma) \mathfrak{B} - J' m_3. \tag{14.72}$$

En este caso, sólo los estados con  $I = 1$  están involucrados y se observan cuatro transiciones,  $M_I = 1, 0$  y  $m_3 = \pm \frac{1}{2}$ . Éstas se agrupan en dos señales, cada una asociada con dos transiciones de energía idéntica, Figura 14.13. Este grupo de líneas está asociado con el desdoblamiento de la señal



**Figura 14.12:** Señales de tres núcleos, dos equivalentes y uno vecino distinto.



**Figura 14.13:** Los estados de un sistema de tres núcleos equivalentes sin vecinos.

de los dos núcleos equivalentes debido a la interacción con el vecino. El centro del grupo coincide con la señal que presentarían ambos núcleos en ausencia del tercero.

En general, el grupo de señales de un conjunto de núcleos equivalentes contiene  $n + 1$  líneas, en donde  $n$  es el número de núcleos vecinos.

- **Ejemplo 14.7.** Para el caso particular en que el tercer núcleo es equivalente a los otros dos, se acoplan los tres momentos angulares. La energía de estos estados está dada por

$$E_{I'M'_I} = \langle I'M'_I | \hat{H} | I'M'_I \rangle \quad (14.73)$$

$$= -\alpha [1 - \sigma] \mathfrak{B} M'_I + \frac{1}{2} J (I' (I' + 1) - \frac{9}{4})$$

La regla de selección,  $\Delta I' = 0$  y  $\Delta M'_I = \pm 1$ , predice cinco transiciones, todas con la misma energía de excitación, Figura 14.13. Por lo que, sólo hay una señal para los tres núcleos equivalentes.

En general, un grupo de núcleos equivalentes sin vecinos produce una señal.

#### 14.3.4 La resonancia del espín electrónico.

Una molécula con uno o más electrones desapareados ( $S \neq 0$ ) presenta un momento magnético que interactúa con un campo magnético. Esta interacción da origen a la espectroscopía de resonancia del espín electrónico (ESR, *Electron Spin Resonance*). En la resonancia magnética nuclear, se usan campos muy fuertes. Por lo que, la interacción del campo con el espín nuclear constituye el efecto dominante. Por otro lado, en la espectroscopía ESR se usan campo menores debido a que la respuesta electrónica es más grande. En este caso, la interacción entre los momentos magnéticos no es pequeña. Tradicionalmente se han usado dos modelos para describir la espectroscopía ESR, con un campo fuerte y con un campo débil. En el primer caso, se toma a la interacción con el campo

como el efecto más relevante. Mientras que, en el segundo caso, se toma a la interacción entre momentos magnéticos como el punto de partida.

El operador hamiltoniano en presencia del campo magnético incluye la interacción del campo con los momentos angulares del espín y la interacción entre estos momentos angulares,

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{S\mathfrak{B}} + \hat{H}_{I\mathfrak{B}} + \hat{H}_{II} + \hat{H}_{IS} \\ &= g_S \mu_B \mathfrak{B} \frac{\hat{S}_z}{\hbar} - \sum_A g_{I,A} \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma_A) \mathfrak{B} \frac{\hat{I}_{A3}}{\hbar} \\ &\quad + \sum_{A>C} J_{AC} \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{I}_C}{\hbar^2} + \sum_A j_A \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{S}}{\hbar^2}\end{aligned}\quad (14.74)$$

En cada modelo, el sistema de referencia es distinto y la teoría de perturbaciones conduce a expresiones diferentes. Las constantes  $j_A$  dependen de la densidad electrónica y, normalmente, a un valor grande de esta constante se le asocia una gran localización del electrón no apareado (la densidad del espín).

### El modelo del campo fuerte.

En este modelo, el operador hamiltoniano de referencia está asociado con la interacción con el campo. Así,

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{S\mathfrak{B}} + \hat{H}_{I\mathfrak{B}}, \quad \hat{H}' = \hat{H}_{II} + \hat{H}_{IS}. \quad (14.75)$$

En este caso, una base desacoplada es la más conveniente,  $|M_S m_1 m_2 \dots\rangle$ , con

$$M_S = -S, \dots, S, \quad m_A = -I_A, \dots, I_A. \quad (14.76)$$

Al incluir la corrección del primer orden, la energía de estos estados está dada por

$$\begin{aligned}E_{M_S m_1 m_2 \dots} &= \langle M_S m_1 m_2 \dots | \hat{H}_0 + \hat{H}' | M_S m_1 m_2 \dots \rangle \\ &= \mathfrak{B} g_S \mu_B M_S - \mathfrak{B} \sum_A g_{I,A} \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma_A) m_A \\ &\quad + \sum_{A>C} \frac{J_{AC}}{\hbar^2} \langle M_S m_1 m_2 \dots | \hat{I}_A \cdot \hat{I}_C | M_S m_1 m_2 \dots \rangle \\ &\quad + \sum_A \frac{j_A}{\hbar^2} \langle M_S m_1 m_2 \dots | \hat{I}_A \cdot \hat{S} | M_S m_1 m_2 \dots \rangle\end{aligned}\quad (14.77)$$

O bien,

$$\begin{aligned}E_{M_S, m_1, m_2, \dots} &= \mathfrak{B} g_S \mu_B M_S - \mathfrak{B} \sum_A g_{I,A} \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma_A) m_A \\ &\quad + \sum_{A>C} J_{AC} m_A m_C + \sum_A j_A m_A M_S.\end{aligned}\quad (14.78)$$

### El modelo del campo débil.

En contraste con el modelo previo, el modelo del campo débil usa a un operador hamiltoniano de referencia diferente,

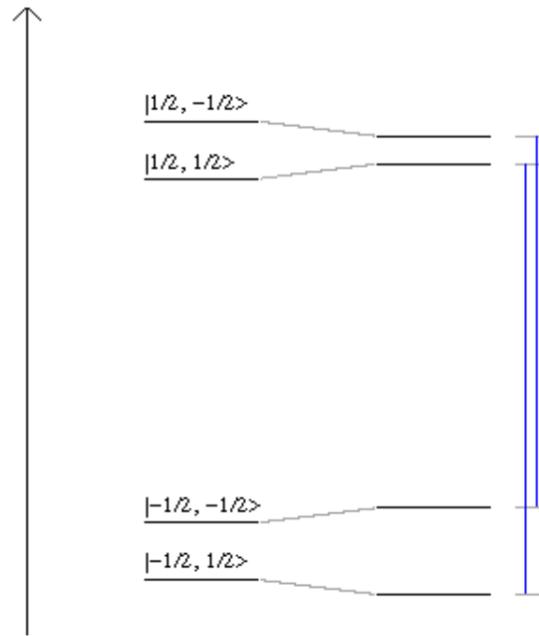
$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{II} + \hat{H}_{IS}, \quad \hat{H}' = \hat{H}_{S\mathfrak{B}} + \hat{H}_{I\mathfrak{B}}. \quad (14.79)$$

En general, este caso es mucho más complicado. Sin embargo, más adelante se muestra su uso en un problema particular.

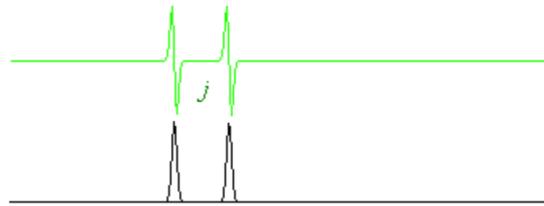
### Ejemplo. Un radical libre que tiene sólo un núcleo con espín $I = \frac{1}{2}$ .

Un radical libre es una especie química con un electrón desapareado,  $S = \frac{1}{2}$ . La energía de los estados del modelo del campo fuerte tiene la forma

$$E_{M_S, m_I} = \mathfrak{B} g_S \mu_B M_S - \mathfrak{B} g_I \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma) m_I + j m_I M_S, \quad (14.80)$$



**Figura 14.14:** Los estados y transiciones electrónicas de un radical con un núcleo activo en el modelo del campo fuerte.



**Figura 14.15:** El espectro ESR de un radical con un núcleo activo y la derivada de la señal (verde).

en donde  $M_S = \pm \frac{1}{2}$  y  $m_I = \pm \frac{1}{2}$ . La regla de selección para las transiciones electrónicas,  $\Delta M_S = \pm 1$  y  $\Delta m_I = 0$ , permite dos excitaciones,

$$E_{1/2, m_I} - E_{-1/2, m_I} = \mathfrak{B} g_S \mu_B + j m_I, \quad (14.81)$$

para  $m_I = \pm \frac{1}{2}$ . Los cuatro estados y las transiciones permitidas están representados en la Figura 14.14. La regla de selección  $\Delta m_I = \pm 1$  y  $\Delta M_S = 0$  está asociada con dos líneas en el espectro RMN,

$$E_{M_S, -1/2} - E_{M_S, 1/2} = \mathfrak{B} g_I \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma) - j M_S. \quad (14.82)$$

El espectro ESR para este caso se muestra en la Figura 14.15. Además de las líneas asociadas con las transiciones permitidas, aparece la derivada de la señal en color verde. La derivada permite una mejor identificación del centro de cada línea y facilita la determinación de la constante de la interacción  $j$ .

Este sistema permite que el modelo del campo débil se evalúe con la base acoplada del espín total,  $\vec{F} \equiv \vec{S} + \vec{I}$ . En esta aproximación, el operador hamiltoniano de referencia toma la forma siguiente,

$$\hat{H}_0 = j \frac{\hat{I} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} = \frac{1}{2} j \frac{\hat{F}^2 - \hat{I}^2 - \hat{S}^2}{2\hbar^2}. \quad (14.83)$$

Con la base acoplada, la energía de referencia de los estados es

$$E_{FSIM_F}^{(0)} = \frac{1}{2} j [F(F+1) - I(I+1) - S(S+1)]. \quad (14.84)$$

Como  $F = 0, 1$ , se tienen cuatro estados. Los estados de la base acoplada para dos momentos angulares iguales a  $\frac{1}{2}$  son equivalentes a las funciones del espín total con  $S = 0$  y  $S = 1$  de

la Sección 8.3. Por tanto, para el operador hamiltoniano de referencia, tres de los estados son degenerados ( $F = 1$ ).

La corrección a la energía del primer orden, para  $F = 0$ , corresponde a

$$w_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0}^{(1)} = \left\langle 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \left| \hat{H}_{S\mathfrak{B}} + \hat{H}_{I\mathfrak{B}} \right| 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right\rangle. \quad (14.85)$$

Este ket de la base acoplada es la combinación siguiente de los kets de la base desacoplada,

$$\left| 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right\}. \quad (14.86)$$

Por lo que,

$$\begin{aligned} w_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0}^{(1)} &= \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left| \hat{H}_{S\mathfrak{B}} + \hat{H}_{I\mathfrak{B}} \right| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \hat{H}_{S\mathfrak{B}} + \hat{H}_{I\mathfrak{B}} \right| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \mathfrak{B} \left[ \frac{1}{2} g_S \mu_B + \frac{1}{2} g_I (1 - \sigma_I) \mu_{\text{nuc}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} g_S \mu_B - \frac{1}{2} g_I (1 - \sigma_I) \mu_{\text{nuc}} \right] = 0 \end{aligned} \quad (14.87)$$

Así, para los campos débiles, la energía de este estado es independiente de la intensidad del campo.

Para  $F = 1$ , los tres estados son degenerados. Por lo que, al usar la teoría de perturbaciones, se obtiene la corrección a la energía del primer orden siguiente,

$$w_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}M_F}^{(1)} = \frac{1}{2} \mathfrak{B} [g_S \mu_B - g_I \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma_I)] M_F. \quad (14.88)$$

Así, la energía hasta el primer orden toma la forma

$$\begin{aligned} W_{F\frac{1}{2}\frac{1}{2}M_F} &\approx E_{F\frac{1}{2}\frac{1}{2}M_F}^{(0)} + w_{F\frac{1}{2}\frac{1}{2}M_F}^{(1)} \\ &= \frac{1}{2} j [F(F+1) - \frac{3}{2}] + \frac{1}{2} \mathfrak{B} [g_S \mu_B - g_I \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma_I)] M_F, \end{aligned} \quad (14.89)$$

con  $F = 1$ . Entonces, la energía de estos estados es lineal con  $\mathfrak{B}$ .

La variación de la energía de los estados como función de la intensidad del campo se muestra de forma esquemática en la Figura 14.16. Para un campo débil, la regla de selección es  $\Delta F = 0$  y  $\Delta M_F = \pm 1$ . Por lo que, se observan dos señales de energía cercana. Estas señales cambian al incrementar la intensidad el campo magnético. Al llegar al límite del campo fuerte, se obtienen las dos transiciones descritas previamente.

**Ejemplo. Un radical libre con dos núcleos con espín diferente,  $I_1 = \frac{1}{2}$  e  $I_2 = 1$ .**

En el modelo del campo fuerte, hasta el primer orden en la energía, se tiene que,

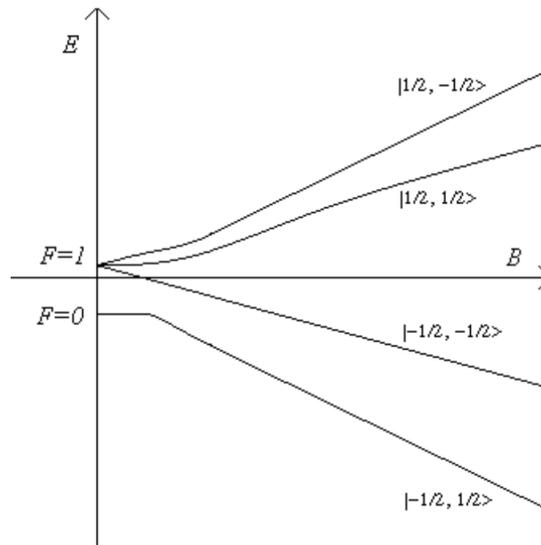
$$\begin{aligned} E_{M_S m_1 m_2} &= \mathfrak{B} g_S \mu_B M_S - \mathfrak{B} g_{I,1} \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma_1) m_1 \\ &\quad - \mathfrak{B} g_{I,2} \mu_{\text{nuc}} (1 - \sigma_2) m_2 + J_{12} m_1 m_2 \\ &\quad + j_1 m_1 M_S + j_2 m_2 M_S \end{aligned} \quad (14.90)$$

en donde  $M_S = \pm \frac{1}{2}$ ,  $m_1 = \pm \frac{1}{2}$  y  $m_2 = 0, \pm 1$ . Las transiciones electrónicas están asociadas con la regla de selección  $\Delta M_S = \pm 1$  y  $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0$ . Esto es,

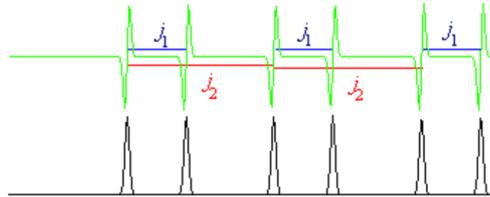
$$E_{1/2m_1m_2} - E_{-1/2m_1m_2} = \mathfrak{B} g_S \mu_B + j_1 m_1 + j_2 m_2, \quad (14.91)$$

para  $m_1 = \pm \frac{1}{2}$  y  $m_2 = 0, \pm 1$ . Por lo tanto, se obtienen seis transiciones que corresponden a seis señales distintas. Por ejemplo, cuando  $j_2 > j_1$ , se tiene el espectro de la Figura 14.17.

Estos ejemplos no agotan las posibilidades de los distintos tipos de interacción entre las moléculas y los campos eléctricos y magnéticos. Sin embargo, muestran el uso de los métodos de la mecánica cuántica para describir los fenómenos que dan origen a algunos tipos de espectroscopía que se utilizan actualmente.



**Figura 14.16:** La energía de los estados de un radical con un núcleo activo como función de la intensidad del campo.



**Figura 14.17:** El espectro ESR para un radical con dos núcleos con espines  $\frac{1}{2}$  y 1, para  $j_2 > j_1$ .

#### 14.4 Problemas.

1. Calcule el valor esperado del operador de la ecuación (14.12) con la función de onda del átomo de hidrógeno  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1) = \phi(\vec{R}_{CM})u(\vec{r})$ .
2. Siga las instrucciones del texto y obtenga la ecuación (14.34). Posteriormente, obtenga la ecuación (14.35).
3. Siga las instrucciones del texto y verifique que se obtiene la ecuación (14.36).
4. Verifique la obtención de la ecuación (14.37).
5. Calcule la diferencia energética  $W_{J+1,M} - W_{JM}$  con la ecuación (14.39).
6. Obtenga los elementos de la matriz  $\tilde{\Delta}$ , definida en la ecuación (14.56).
7. Evalúe los elementos de la matriz de la ecuación (14.66).
8. Verifique que las expresiones dadas por las ecuaciones (14.69-70) son correctas.
9. Compruebe que la energía de los estados del ejemplo 14.7 corresponde a la ecuación (14.73), en donde  $I_1 = I_2 = I_3 = \frac{1}{2}$ . Calcule la energía de las transiciones asociados con la regla de selección del ejemplo. En este caso, el operador del espín nuclear total es  $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2 + \vec{I}_3$ .
10. Verifique los cálculos que llevan a las ecuaciones (14.87) y (14.89).
11. Obtenga todos los resultados que se presentan en la Sección 14.3.4.4.

## 15. Bibliografía.

Las referencias siguientes son libros clásicos del tema y tienen una gran influencia en la preparación del material de esta obra.

- Dicke, RH and Wittke, TP. (1960). *Introduction to Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, Reading MA.
- Yariv, A. (1982). *An Introduction to Theory and Applications of Quantum Mechanics*. Wiley, New York.
- Pilar, FL. (1990). *Elementary Quantum Chemistry*. 2nd ed, McGraw-Hill, New York.
- Levine, IN. (1999). *Quantum Chemistry*. 5th ed, Prentice Hall, Upper Saddle River.
- Dykstra, CE. (1992). *Quantum Mechanics and Molecular Spectroscopy*. Prentice Hall, Upper Saddle River.
- Enge, HA, Wher, MR, and Richards, JA. (1968). *Introduction to Atomic Physics*. Addison-Wesley, Reading MA.
- Schiff, LI. (1968). *Quantum Mechanics*. 3er ed, McGraw-Hill, Auckland.
- Merzbacher, E. (1998). *Quantum Mechanics*. 3er ed, Wiley, New York.

En la actualidad, existen algunas obras que son más recientes y presentan parte del material de este libro en un lenguaje similar.

- Fitts, DD. (1999). *Principles of Quantum Mechanics: as Applied to Chemistry and Chemical Physics*. Cambridge, Cambridge.
- Ratner, MA and Schatz, GC. (2000). *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River.
- Atkins, PW and Friedman, RS. (1997). *Molecular Quantum Mechanics*. 3rd ed, Oxford, Oxford.



## A. El movimiento de una partícula bajo el efecto de un potencial central.

Un potencial central depende únicamente de la distancia al origen,  $V = V(r)$ . La fuerza tiene la dirección radial,  $\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla V = -\frac{dV}{dr}\vec{r}_u$ , en donde  $\vec{r}_u$  es el vector radial unitario.

- **Ejemplo A.1.** Las energías potenciales gravitacional y coulombica tienen la forma  $V(r) = \kappa/r$ . Por lo tanto, estos potenciales son centrales.

Los vectores iniciales de la posición y la velocidad definen un plano. La fuerza es paralela al vector de posición. Entonces, la aceleración también está en el mismo plano. Así, el movimiento permanece el plano de la posición y velocidad iniciales. Por lo tanto, el problema es bidimensional y sólo se necesitan dos coordenadas,  $\{r_1, r_2\}$ .

Para este sistema, es más conveniente usar el sistema de coordenadas polares,

$$r_1 = r \cos \phi, \quad r_2 = r \sin \phi. \quad (\text{A.1})$$

Así, las derivadas con respecto al tiempo (identificadas con un punto sobre la variable) son

$$\dot{r}_1 = \dot{r} \cos \phi - r \dot{\phi} \sin \phi, \quad \dot{r}_2 = \dot{r} \sin \phi + r \dot{\phi} \cos \phi. \quad (\text{A.2})$$

### A.1 Las ecuaciones de Newton.

Las ecuaciones de Newton son ecuaciones vectoriales,  $m\ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i$ , que relacionan a la aceleración de un cuerpo,  $\ddot{\vec{r}}_i$ , con la fuerza neta sobre dicho cuerpo,  $\vec{F}_i$ . Para el caso de una partícula bajo el efecto de un potencial central, las componentes cartesianas de los vectores se escriben en coordenadas polares. Entonces, las componentes de la aceleración quedan en la forma

$$\begin{aligned} \ddot{r}_1 &= \ddot{r} \cos \phi - 2\dot{r}\dot{\phi} \sin \phi - r\dot{\phi}^2 \cos \phi - r\ddot{\phi} \sin \phi \\ \ddot{r}_2 &= \ddot{r} \sin \phi + 2\dot{r}\dot{\phi} \cos \phi - r\dot{\phi}^2 \sin \phi + r\ddot{\phi} \cos \phi \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Finalmente, la ecuación del movimiento para cada coordenada cartesiana queda en la forma

$$\begin{aligned} F(r) \cos \phi &= m (\ddot{r} \cos \phi - 2\dot{r}\dot{\phi} \sin \phi - r\dot{\phi}^2 \cos \phi - r\ddot{\phi} \sin \phi) \\ F(r) \sin \phi &= m (\ddot{r} \sin \phi + 2\dot{r}\dot{\phi} \cos \phi - r\dot{\phi}^2 \sin \phi + r\ddot{\phi} \cos \phi) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Ambas ecuaciones están acopladas, pero se separan haciendo combinaciones entre ellas,

$$\begin{aligned} [F(r) \cos \phi] \cos \phi + [F(r) \sin \phi] \sin \phi &= F(r) = m (\ddot{r} - r\dot{\phi}^2) \\ [F(r) \sin \phi] \cos \phi - [F(r) \cos \phi] \sin \phi &= 0 = m (2\dot{r}\dot{\phi} + r\ddot{\phi}) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Las ecuaciones diferenciales de segundo orden para las coordenadas polares quedan así,

$$\ddot{r} = r\dot{\phi}^2 + \frac{F(r)}{m}, \quad \frac{\ddot{\phi}}{\dot{\phi}} = -2\frac{\dot{r}}{r}. \quad (\text{A.6})$$

La ecuación diferencial para  $\phi$  se integra directamente,

$$\ln \dot{\phi} = -2 \ln r + c, \quad \dot{\phi} r^2 = \text{const.} \quad (\text{A.7})$$

Esta condición representa la conservación del momento angular,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m(0, 0, r_1 \dot{r}_2 - r_2 \dot{r}_1) = (0, 0, m r^2 \dot{\phi}) = (0, 0, l). \quad (\text{A.8})$$

Al sustituir la ecuación (A.7) en la (A.6), se obtiene la ecuación diferencial para la coordenada radial,

$$\ddot{r} = \frac{l^2}{m^2 r^3} + \frac{F(r)}{m}. \quad (\text{A.9})$$

Esta es una ecuación diferencial no lineal en  $r$ .

## A.2 Las ecuaciones de Lagrange.

En esta formulación de la mecánica clásica, se construye la función lagrangiana o el lagrangiano del sistema,  $\mathcal{L} \equiv T - V$ . La energía cinética proviene de las componentes de la velocidad, ecuación (A.2),

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2) = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2). \quad (\text{A.10})$$

Entonces,

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) - V(r). \quad (\text{A.11})$$

En la ecuación (A.11), sólo aparecen las coordenadas polares. Cada coordenada tiene asociado un momento,

$$p_r \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad p_\phi \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}} = m r^2 \dot{\phi}. \quad (\text{A.12})$$

Así, las ecuaciones del movimiento quedan en la forma siguiente,

$$\dot{p}_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r} = m r \dot{\phi}^2 + F(r), \quad \dot{p}_\phi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi} = 0. \quad (\text{A.13})$$

De la ecuación para el momento conjugado  $p_\phi$ , se tiene que,

$$p_\phi = m r^2 \dot{\phi} = l = \text{const.} \quad (\text{A.14})$$

Es decir, el momento angular es una constante del movimiento. Para la variable radial, la ecuación del movimiento es

$$\dot{p}_r = \frac{l^2}{m r^3} + F(r). \quad (\text{A.15})$$

Las ecuaciones de Lagrange, ecuaciones (A.14-15), son iguales a las obtenidas a partir de las ecuaciones de Newton, ecuaciones (A.7) y (A.9). Sin embargo, en el formalismo de Lagrange, las coordenadas polares son las únicas variables relevantes. Para obtener las ecuaciones del movimiento, no se necesita el uso de las coordenadas cartesianas.

### A.3 Las ecuaciones de Hamilton.

El hamiltoniano del sistema,  $\mathcal{H} = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}$ , es una función de las coordenadas generalizadas y de sus momentos conjugados. Usando las ecuaciones (A.11-12), el hamiltoniano toma la forma siguiente,

$$\mathcal{H} = p_r \frac{p_r}{m} + p_\phi \frac{p_\phi}{mr^2} - \frac{p_r^2}{2m} - \frac{p_\phi^2}{2mr^2} + V(r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2} + V(r). \quad (\text{A.16})$$

Por lo tanto, las ecuaciones del movimiento quedan así,

$$\begin{aligned} \dot{p}_r &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r} = \frac{p_\phi^2}{mr^3} - \frac{dV}{dr}, & \dot{p}_\phi &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \phi} = 0, \\ \dot{r} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_r} = \frac{p_r}{m}, & \dot{\phi} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\phi} = \frac{p_\phi}{mr^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Ahora, hay cuatro ecuaciones diferenciales de primer orden y son equivalentes a las dos de Lagrange, ecuación (A.13). Sin embargo, esta formulación tiene algunas ventajas para la integración de las ecuaciones de movimiento.

La ecuación del momento conjugado  $p_\phi$  indica que el momento angular es una constante del movimiento,

$$p_\phi = l = \text{const.} \quad (\text{A.18})$$

De aquí, que el momento radial,  $p_r$ , se obtiene directamente del hamiltoniano, ecuación (A.16), el cual representa a la energía del sistema,

$$p_r = \sqrt{2mE - 2mV - \frac{l^2}{r^2}}, \quad (\text{A.19})$$

Y, al sustituir esta ecuación en la ecuación del movimiento para  $r$ , se obtiene la ecuación diferencial para la coordenada radial,

$$m\dot{r} = \sqrt{2mE - 2mV - \frac{l^2}{r^2}} \quad (\text{A.20})$$

La integración de esta ecuación permite obtener a la función  $r(t)$ . A partir de ésta, se resuelve para la ecuación diferencial para la coordenada angular, ecuación (A.17),

$$\dot{\phi} = \frac{l}{mr^2}. \quad (\text{A.21})$$

### A.4 Ejemplo. Un potencial central atractivo inverso con la distancia.

Una función de la energía potencial de la forma  $V(r) = -\kappa/r$  representa al potencial gravitacional y al potencial coulombico. Para este potencial, la ecuación (A.20) toma la forma

$$m \frac{dr}{dt} = \sqrt{2mE + 2m \frac{\kappa}{r} - \frac{l^2}{r^2}}. \quad (\text{A.22})$$

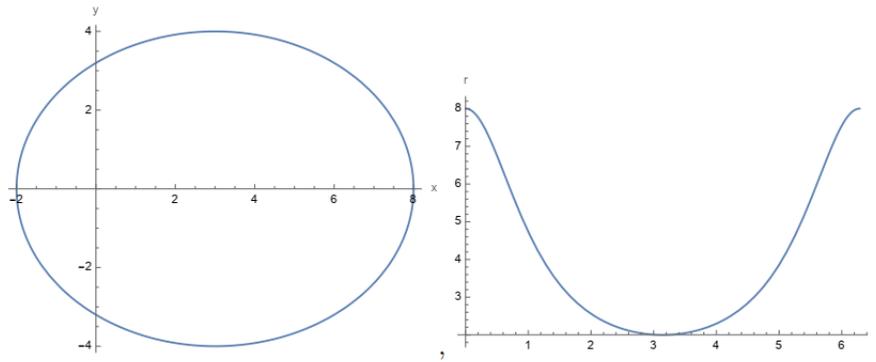
Al integrar esta ecuación, se obtiene la función  $r = r(t)$  y la subsecuente integración de la ecuación (A.21) lleva a  $\phi = \phi(t)$ . La ecuación de la trayectoria en el plano se obtiene de forma directa, mediante la regla de la cadena,

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\phi} \frac{d\phi}{dt}, \quad \frac{dr}{d\phi} = \frac{\dot{r}}{\dot{\phi}} = \frac{r^2}{l} \sqrt{2mE + 2m \frac{\kappa}{r} - \frac{l^2}{r^2}}. \quad (\text{A.23})$$

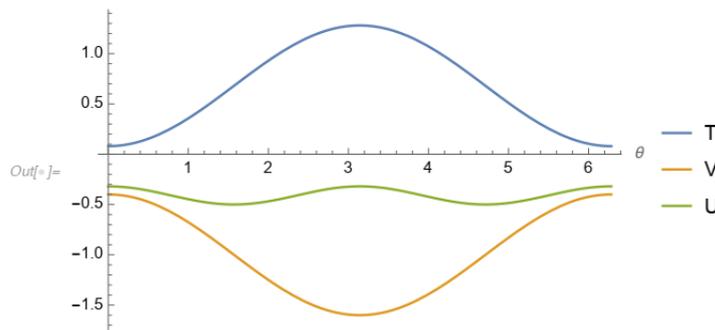
Esta ecuación es separable y su integración conduce a

$$\frac{\alpha}{r} = 1 + \beta \cos \phi, \quad (\text{A.24})$$

en donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las constantes de integración.



**Figura A.1:** Una órbita de un potencial atractivo inverso con la distancia (panel izquierdo) y la dependencia de la variable radial con el ángulo polar (panel derecho).



**Figura A.2:** Las componentes de la energía como función del ángulo polar: cinética ( $T$ ), potencial ( $V$ ) y el potencial efectivo ( $U$ ).

En el caso de las energías negativas ( $E < 0$ ), la ecuación (A.24) representa elipses, como el ejemplo de la Figura A.1. La Figura A.2 muestra la dependencia de las componentes de la energía con el ángulo polar.

La forma de la trayectoria depende de la energía. Para una energía negativa, la trayectoria es una órbita elíptica; cuando la energía es positiva, se obtiene una hipérbola; mientras que, para el caso cero, es una parábola.

### A.5 Ejemplo. Las órbitas circulares.

Cuando la órbita es circular, la variable radial está fija,  $r = R = \text{const}$ . Por lo tanto,  $r$  no es una variable de este problema. Así, las ecuaciones del movimiento (A.17) quedan en la forma siguiente,

$$\dot{\phi} = \frac{l}{mR^2} = \text{const}, \quad \left. \frac{dV}{dr} \right|_R = \frac{l^2}{mR^3}. \tag{A.25}$$

La condición dada por la segunda relación en la ecuación (A.25) es necesaria para tener una órbita circular y representa el balance entre la fuerza radial y fuerza centrífuga. La ecuación (A.21) se integra directamente para la variable angular,

$$\phi(t) = \phi_0 + \frac{l}{mR^2}t. \tag{A.26}$$

La magnitud de la velocidad se calcula con sus componentes, ecuación (A.2),

$$v^2 = \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} = \dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 = R^2 \dot{\phi}^2. \tag{A.27}$$

Entonces, la velocidad es constante, al igual que el momento angular  $l = mRv$ . La dirección de la velocidad se obtiene mediante la expresión

$$\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}} = r_1 \dot{r}_1 + r_2 \dot{r}_2 = r \dot{r} = \frac{1}{2} \frac{dr^2}{dt}. \quad (\text{A.28})$$

Por lo tanto, en una órbita circular, los vectores de posición y velocidad son siempre perpendiculares,  $\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}} = 0$ . En una órbita elíptica, esto no ocurre. En general, la velocidad no es constante, como lo muestra la energía cinética en la Figura A.2, ni es siempre perpendicular al vector de posición,

$$\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}} = \frac{\beta}{\alpha} r^3 \sin \phi, \quad (\text{A.29})$$

de acuerdo con la ecuación (A.28).

## A.6 Problemas.

### Problema A.1

Utilice la ecuación (A.2) para calcular la energía cinética y verifique que se obtiene la ecuación (A.10).

### Problema A.2

Construya en hamiltoniano a partir de las ecuaciones (A.11-12).

### Problema A.3

Calcule el producto  $\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}}$  para el caso de la trayectoria del potencial atractivo inverso con la distancia. Grafique sus resultados.



## B. El principio de incertidumbre.

El estado cuántico de un sistema en una dimensión está descrito por la función de onda  $\psi(x)$  y el módulo cuadrado de la función de onda representa la densidad de probabilidad,  $P(x)$ . La distribución de los momentos  $\Pi(p)$  es el módulo cuadrado de la proyección de la función de onda sobre una función propia del momento,

$$\Pi(p) = |\langle \varphi_p | \psi \rangle|^2 = \left| \int \varphi_p^*(x) \psi(x) dx \right|^2, \quad (\text{B.1})$$

en donde

$$\varphi_p(x) = B \exp\left(i \frac{px}{\hbar}\right), \quad B = (2\pi\hbar)^{-1/2}. \quad (\text{B.2})$$

La incertidumbre en la medición de la propiedad observable  $f$  se define como la desviación estándar de los valores de la misma. Esta incertidumbre se calcula por medio de la ecuación siguiente,

$$\Delta f \equiv \left\langle (\hat{f} - \langle f \rangle)^2 \right\rangle^{1/2} = \left( \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{B.3})$$

en donde los promedios se evalúan con la función de onda que representa al sistema,

$$\langle A \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi^*(x) [\hat{A} \psi(x)] dx. \quad (\text{B.4})$$

En la medición simultánea de dos propiedades,  $f_1$  y  $f_2$ , el producto de sus desviaciones estándar cumple con la desigualdad siguiente,

$$\Delta f_1 \cdot \Delta f_2 \geq \frac{1}{2} \left| \langle i [\hat{f}_1, \hat{f}_2] \rangle \right|. \quad (\text{B.5})$$

Esto es, satisface una relación de incertidumbre. La demostración de la desigualdad anterior se presenta más adelante.

En particular, para los operadores de posición y de momento se tiene que  $[\hat{x}, \hat{p}] = \hbar i$ . De aquí que, el principio de incertidumbre para estas propiedades sea la siguiente,

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{1}{2} \hbar. \quad (\text{B.6})$$

### B.1 Las funciones de onda gaussianas.

Para ejemplificar la relación de incertidumbre, se evalúan las propiedades descritas anteriormente para una función de onda muy sencilla.

Considere a una función gaussiana definida en toda la recta real,

$$f(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{2d^2}\right), \quad (\text{B.7})$$

en donde la constante  $d$  es positiva y está relacionada con el ancho de la distribución. La función de onda normalizada se describe como

$$\psi(x) = Af(x) = A \exp\left(-\frac{x^2}{2d^2}\right), \quad (\text{B.8})$$

en donde la constante  $A$  está dada por la condición de la normalización,

$$A = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx \right]^{-1/2}. \quad (\text{B.9})$$

Para la función gaussiana, la constante de normalización queda la forma siguiente,

$$A = [d\sqrt{\pi}]^{-1/2}, \quad (\text{B.10})$$

en donde se ha usado el valor de la integral de una gaussiana,  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-t^2) dt = \sqrt{\pi}$ . Así, la densidad de probabilidad también es una distribución gaussiana,

$$P(x) = |\psi(x)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{\pi}} e^{-(x/d)^2}. \quad (\text{B.11})$$

Para describir a las propiedades en el espacio del momento se requiere de la proyección de la función de onda sobre las funciones propias del operador del momento, ecuación (2.20),

$$\langle \phi_p | \psi \rangle = AB^* \langle e^{ipx/\hbar} | f \rangle = AB^* \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2d^2} - \frac{ipx}{\hbar}\right) dx. \quad (\text{B.12})$$

Esta integral se resuelve completando el trinomio cuadrado perfecto en el exponente,

$$\begin{aligned} \langle \phi_p | \psi \rangle &= AB^* \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{pd}{\hbar}\right)^2\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(x - id^2 p/\hbar)^2}{2d^2}\right] dx \\ &= AB^* \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{pd}{\hbar}\right)^2\right] d\sqrt{2\pi} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Por lo que, la distribución de los momentos toma la forma siguiente,

$$\Pi(p) = |\langle \phi_p | \psi \rangle|^2 = \frac{d}{\hbar\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{p}{\hbar/d}\right)^2\right], \quad (\text{B.14})$$

en donde, por comparación con la ecuación (B.11), se concluye que el ancho de esta distribución es  $(\hbar/d)$ . Esto es, el ancho de la distribución de los momentos es inversamente proporcional al ancho de la densidad de probabilidad de la posición.

En la Figura B.1 se muestra la representación gráfica de las distribuciones  $P$  y  $\Pi$  para diferentes funciones gaussianas, con  $d = 1, \sqrt{2}, 2, 4$ . En esta figura, se observa la relación inversa entre el ancho de las distribuciones, en el espacio de las coordenadas y de los momentos.

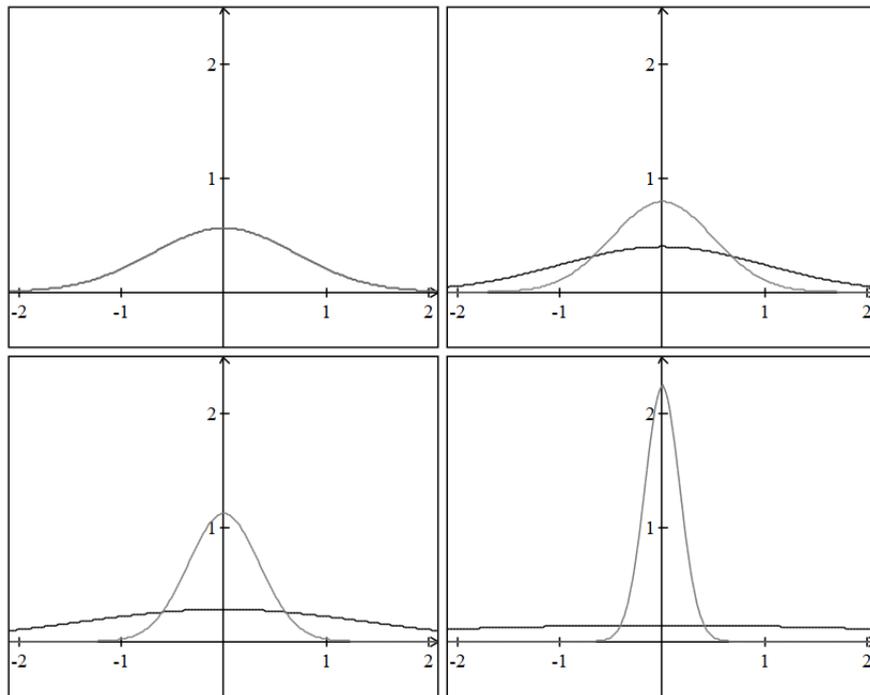
La incertidumbre en la posición y en el momento se obtiene por integración directa,

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \frac{d}{\sqrt{2}}, \quad \Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}d}. \quad (\text{B.15})$$

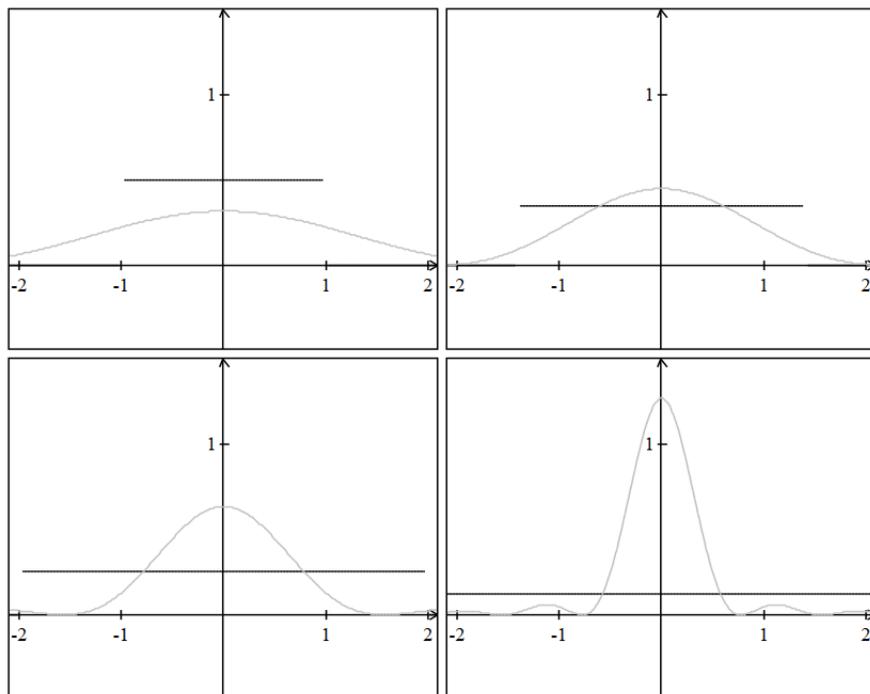
Por lo que, la relación de incertidumbre queda expresada como

$$\frac{\Delta x \cdot \Delta p}{\hbar} = \frac{1}{2} = 0.5. \quad (\text{B.16})$$

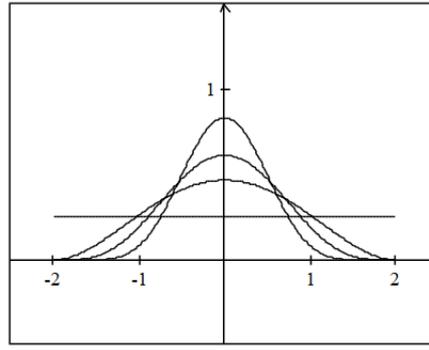
Para las funciones gaussianas centradas fuera del origen, las incertidumbres y la distribución de momentos permanecen inalteradas, a diferencia de los valores esperados de las potencias de la posición y de la densidad de probabilidad  $P(x)$ , los cuales presentan un desplazamiento horizontal.



**Figura B.1:** Las densidades de probabilidad en el espacio de las coordenadas,  $P(x)$ , en línea continua, y de los momentos,  $\Pi(p)$ , en línea punteada, para diferentes funciones de onda gaussianas.



**Figura B.2:** Las densidades de probabilidad en el espacio de las coordenadas y de los momentos para una función de onda que es constante en el intervalo  $[-d, d]$ , para  $d = 1, \sqrt{2}, 2, 4$ .



**Figura B.3:** La densidad de probabilidad para las funciones polinomiales descritas por la ecuación (B.19), con  $n = 0, 1, 2, 4$  y  $d = 2$ .

## B.2 Otros tipos de funciones.

Otro ejemplo sencillo consiste en tomar una función de onda que es constante en el intervalo  $[-d, d]$  y cero fuera de él. En este caso, la constante de normalización toma el valor siguiente,

$$A = (2d)^{-1/2}, \quad (\text{B.17})$$

y la proyección sobre  $\phi_p$  se escribe como,

$$\langle \phi_p | \psi \rangle = AB^* \int_{-d}^d \exp\left(-\frac{ipx}{\hbar}\right) dx = 2AB^* d \frac{\sin(kd)}{kd}, \quad (\text{B.18})$$

en donde  $p \equiv \hbar k$ . Las gráficas de las distribuciones  $P$  y  $\Pi$  se muestran en la Figura B.2, en donde se observa nuevamente la relación inversa entre el ancho de ambas distribuciones.

El mismo comportamiento se obtiene para la función polinomial

$$\psi(x) = A \begin{cases} (x^2 - d^2)^n, & |x| < d \\ 0, & |x| > d \end{cases}, \quad A = \sqrt{\frac{(4n+1)!}{(2n)!^2 (2d)^{4n+1}}}. \quad (\text{B.19})$$

En la Figura B.3, se observa que, al aumentar el valor de la potencia  $n$ , la densidad de probabilidad aumenta en el origen. Después de realizar las integrales necesarias, se obtienen los siguientes resultados para las incertidumbres,

$$\Delta x = \frac{d}{\sqrt{4n+3}}, \quad \Delta p = \frac{\hbar}{d} \sqrt{n \frac{4n+1}{4n-2}}. \quad (\text{B.20})$$

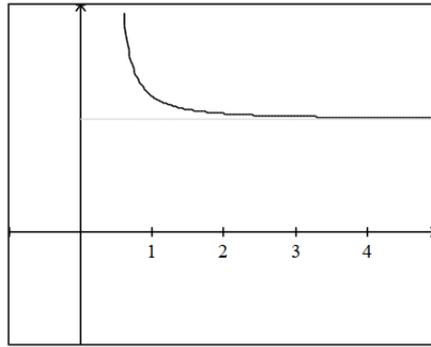
Así, la relación de incertidumbre toma la forma

$$\frac{\Delta x \cdot \Delta p}{\hbar} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{n}{n-\frac{1}{2}} \frac{4n+1}{4n+3}} > \frac{1}{2}. \quad (\text{B.21})$$

Esta relación es consistente con la ecuación (B.6). La figura B.4 muestra la dependencia del producto de las incertidumbres con la potencia  $n$ , ecuación (B.21). Se observa que el producto tiende asintóticamente a  $\frac{1}{2}\hbar$ .

Algunos ejemplos adicionales están en la Tabla B.1. En todos ellos, se cumple la desigualdad de la ecuación (B.6). Aunque, sólo para las funciones gaussianas se obtiene el valor mínimo en la relación de incertidumbre.

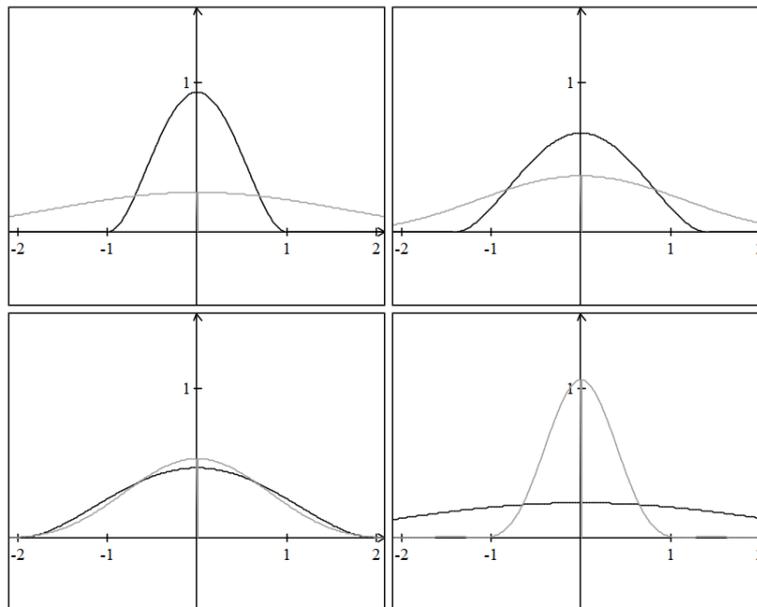
La primera función que se muestra en la Tabla B.1 es un caso particular de la ecuación (B.19). La comparación entre las distribuciones en el espacio de las coordenadas y de los momentos está en la Figura B.5. Nuevamente, se observa la relación inversa entre el ancho de una y otra.



**Figura B.4:** La relación de incertidumbre dada por la ecuación (B.21).

**Tabla B.1:** Las propiedades y las relaciones de incertidumbre de algunas funciones de onda. La función  $f(x)$  es una gaussiana de ancho  $d$ , ecuación (B.7).

$\psi(x)$	$A(x^2 - d^2)$	$A \cos\left(\frac{\pi}{2d}x\right)$
Dominio	$[-d, d]$	$[-d, d]$
$A^{-2}$	$\frac{16}{15}d^5$	$d$
$\langle e^{ikx}   \psi \rangle$	$4A \frac{dk \cos(dk) - \sin(dk)}{k^3}$	$4A \frac{d\pi \cos(dk)}{\pi^2 - 4d^2k^2}$
$\frac{\Delta x \cdot \Delta p}{\hbar}$	$\sqrt{\frac{5}{14}} \approx 0.598$	$\sqrt{\frac{\pi^2 - 6}{12}} \approx 0.568$
$\psi(x)$	$A[f(x-a) - f(x+a)]$	
Dominio	$(-\infty, \infty)$	
$A^{-2}$	$2\sqrt{\pi}d \left(1 - e^{-(a/d)^2}\right)$	
$\langle e^{ikx}   \psi \rangle$	$-2id\sqrt{2\pi} \sin(ka)e^{-\frac{1}{2}(kd)^2}$	
$\frac{\Delta x \cdot \Delta p}{\hbar}$	$> \frac{3}{2}$	



**Figura B.5:** La distribución en el espacio de las coordenadas y de los momentos para la función cuadrática de la Tabla B.1, con  $d = 1, \sqrt{2}, 2, 4$ .

### B.3 La demostración de la ecuación (B.5).

Considere al operador  $\hat{G} \equiv \hat{A} + i\alpha\hat{B}$ , en donde  $\alpha \in \mathbf{R}$  y los operadores  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  son hermitianos. Así,  $\langle \hat{G}\psi | \hat{G}\psi \rangle \geq 0$ . Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{G}^\dagger \hat{G} \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{A}^2 + \alpha i [\hat{A}, \hat{B}] + \alpha^2 \hat{B}^2 | \psi \rangle \\ &= \alpha^2 \langle B^2 \rangle + \alpha \langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle + \langle A^2 \rangle \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Al completar el trinomio cuadrado perfecto para  $\alpha$ , se tiene que,

$$\langle B^2 \rangle \left( \alpha + \frac{\langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{2 \langle B^2 \rangle} \right)^2 + \langle A^2 \rangle - \frac{\langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2}{4 \langle B^2 \rangle} \geq 0. \quad (\text{B.23})$$

El operador  $i [\hat{A}, \hat{B}]$  es hermitiano. Entonces, su valor esperado  $\langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle$ , es real. Así, el valor de  $\alpha$  se elige de tal forma que el primer término se anule. Por lo tanto,

$$\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2. \quad (\text{B.24})$$

Como caso particular, considere a los operadores  $\hat{A} \equiv \hat{f}_1 - \langle f_1 \rangle$  y  $\hat{B} \equiv \hat{f}_2 - \langle f_2 \rangle$ . Entonces,  $[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{f}_1, \hat{f}_2]$ . Por lo que, la ecuación (B.24) toma la forma que se desea demostrar,

$$\Delta f_1 \cdot \Delta f_2 \geq \frac{1}{2} |\langle i [\hat{f}_1, \hat{f}_2] \rangle|. \quad (\text{B.25})$$

### B.4 Problemas.

#### Problema B.1

De la definición dada en la sección B.3, obtenga el operador adjunto  $\hat{G}^\dagger$  y demuestre que  $\hat{G}^\dagger \hat{G} = \hat{A}^2 + \alpha i [\hat{A}, \hat{B}] + \alpha^2 \hat{B}^2$ .

#### Problema B.2

Demuestre que el operador  $i [\hat{A}, \hat{B}]$  es hermitiano.

#### Problema B.3

Demuestre que el braket  $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$  es real, si el operador  $\hat{A}$  es hermitiano.

## C. Una aproximación para las moléculas con enlaces dobles conjugados.

La espectroscopía UV-VIS se basa en la absorción de la radiación electromagnética de los compuestos con enlaces dobles conjugados. Aunque, los enlaces dobles aislados absorben en el UV lejano. Una explicación cualitativa de este fenómeno se obtiene con un método aproximado de la Química Cuántica, el modelo de orbitales moleculares de los electrones libres (*FEMO*, *Free-Electron Molecular Orbitals*).

En el modelo *FEMO*, se asume que los electrones  $\pi$  de una molécula, los responsables de la absorción de la radiación, se comportan como electrones libres dentro de la región molecular. En este caso, se utiliza el modelo de la partícula encerrada para obtener una descripción cualitativa de los niveles moleculares. Y, de ahí, la frecuencia de absorción.

### C.1 Los *trans*-poliacetilenos.

Los *trans*-poliacetilenos, o polienos, son moléculas planas con enlaces dobles conjugados. La estructura simplificada de estas moléculas está detallada en la Figura C.1, en donde  $L_0 = L_{CC} \cos(\pi/3) \approx 0.124\text{nm}$  y  $L_{CC}$  es la distancia del enlace promedio en la molécula. En este tipo de moléculas, los electrones  $\pi$  se mueven por arriba y por abajo del plano molecular. De hecho, el plano molecular constituye el plano nodal de los orbitales  $\pi$ .

Para una molécula con  $M$  enlaces dobles conjugados ( $C_{2M}H_{2M+2}$ ), la longitud de la molécula,  $L$ , está dada por

$$L = ML_0 + (M - 1)L_0 + L_0 = 2ML_0. \quad (\text{C.1})$$

Al aproximar el comportamiento de cada electrón por el de una partícula encerrada en una dimensión,

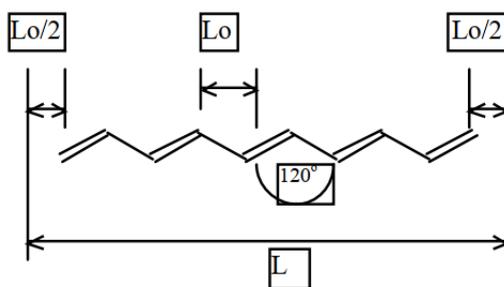
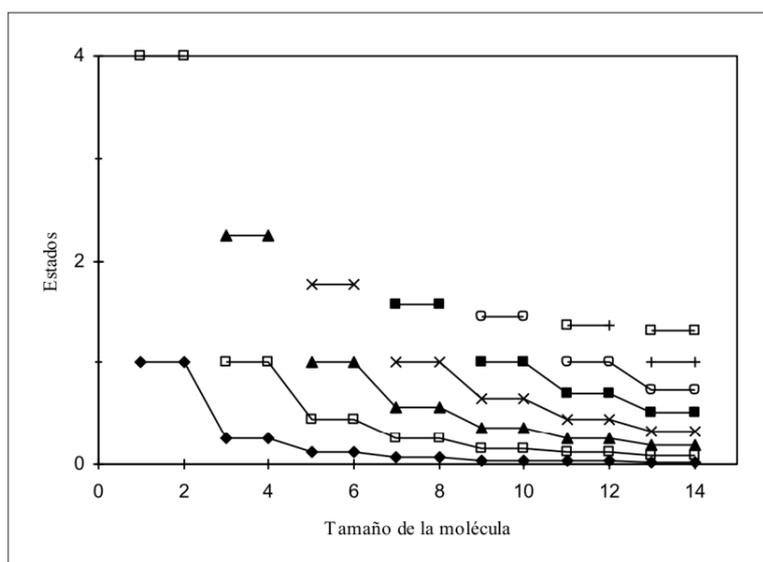


Figura C.1: La estructura de los *trans*-poliacetilenos.



**Figura C.2:** El diagrama de los orbitales moleculares para los polienos, incluido el primer orbital desocupado (*LUMO*).

los niveles energéticos tienen una dependencia cuadrática con el número cuántico,

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2. \quad (\text{C.2})$$

El diagrama de los orbitales moleculares de los oligómeros con  $M = 1, 2, \dots, 7$  se muestra en la Figura C.2.

Los poliacetilenos tienen  $2M$  electrones  $\pi$ . Por lo tanto, en su estado basal, los primeros  $M$  niveles se encuentran ocupados doblemente. Dado que se ha supuesto que los electrones no interactúan, la energía molecular es la suma de las energías monoeléctricas. Entonces, para el estado basal,

$$E_0(M) = 2 \sum_{n=1}^M \varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{4mL_0^2 M^2} \sum_{n=1}^M n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{4mL_0^2 M^2} \frac{M(M+1)(2M+1)}{6}. \quad (\text{C.3})$$

El primer estado excitado proviene de llevar a un electrón del nivel ocupado de mayor energía (*HOMO*, *Highest-Occupied Molecular Orbital*) al primer nivel desocupado (*LUMO*, *Lowest-Unoccupied Molecular Orbital*). Así, la energía de la excitación resulta ser la diferencia entre los niveles de energía involucrados,

$$\begin{aligned} \Delta E = \varepsilon_{M+1} - \varepsilon_M &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL_0^2 M^2} \left[ (M+1)^2 - M^2 \right] \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL_0^2} \frac{2M+1}{M^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL_0^2} \frac{2 + \frac{1}{M}}{M}. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Por tanto, la longitud de onda de la radiación absorbida aumenta al aumentar el tamaño del sistema conjugado,

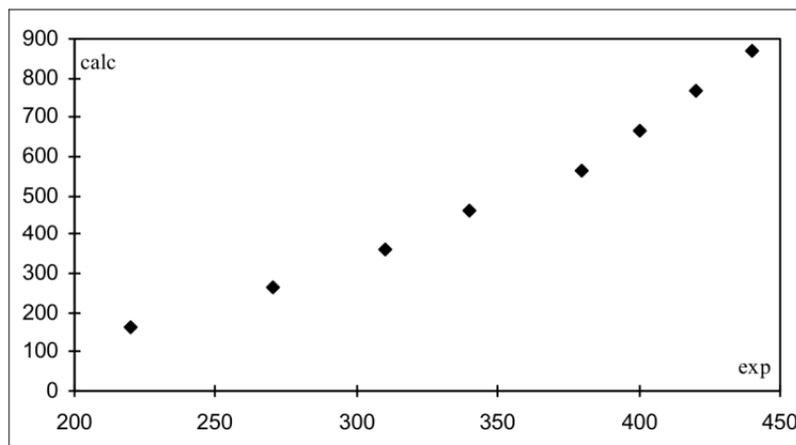
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mcL_0^2}{\hbar\pi} \frac{M}{1 + \frac{1}{2M}}. \quad (\text{C.5})$$

Este resultado está en concordancia con las observaciones espectroscópicas. En la Tabla C.1 y en la Figura C.3 se muestra esta comparación.

En general, el modelo de electrones  $\pi$  libres, *FEMO*, proporciona una descripción cualitativa del comportamiento de las moléculas con enlaces dobles conjugados. Cuantitativamente, los resultados no son completamente satisfactorios, debido a que la repulsión entre los electrones no está incluida.

**Tabla C.1:** La longitud de onda de la absorción en el UV para algunos polienos.

$M$	$\lambda(\text{exp}) / \text{nm}$	$\lambda(\text{calc}) / \text{nm}$
2	220	163
3	270	262
4	310	363
5	340	446
6	380	565
7	400	666
8	420	768
9	440	870

**Figura C.3:** Longitud de onda de absorción en UV para los polienos.

Además, la presencia de los núcleos no es explícita, lo cual imposibilita el tratamiento de las moléculas con heteroátomos.

En otro sentido, este modelo predice que la longitud de onda de la absorción aumenta en un valor constante al crecer el tamaño de la molécula conjugada. Este comportamiento concuerda con los resultados experimentales. Aunque, como se comentó previamente, la magnitud del valor constante que predice este modelo no es la correcta.

## C.2 Problemas.

### Problema C.1

Estime la dependencia de la longitud de onda de la absorción,  $\lambda$ , con  $M$  para moléculas grandes,  $M \gg 1$ , y obtenga una expresión para  $\lambda_{M+1} - \lambda_M$ . Muestre que en este límite  $\lambda$  crece en forma lineal con  $M$ .

### Problema C.2

Construya un modelo bidimensional para estas moléculas y realice los cálculos necesarios para obtener la longitud de onda de absorción. Explique la diferencia de los resultados con el modelo unidimensional.

### Problema C.3

Un modelo simple para el benceno y otros polienos cíclicos, dentro de este mismo esquema, consiste en suponer que los electrones se mueven en una circunferencia de radio  $R$ . En este modelo, el sistema es bidimensional, aunque sólo depende de una coordenada, el ángulo  $\phi$ . Resuelva la ecuación de Schrödinger en coordenadas polares, tomando en cuenta la periodicidad en la

circunferencia:

$$\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi).$$

Muestre que el número cuántico  $n$  es un entero que toma los valores  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , y que los niveles electrónicos también son cuadráticos en el número cuántico,

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2mR^2} n^2.$$

#### Problema C.4

Para la molécula cíclica  $C_{2M}H_{2M}$ , obtenga una expresión para la transición electrónica de menor energía. Tome en cuenta que la molécula tiene  $2M$  electrones del tipo  $\pi$ . La distancia del enlace C – C en el benceno es 0.139 nm. Estime la energía de las tres transiciones electrónicas de menor energía y calcule la longitud de onda de la radiación electromagnética requerida. Para el benceno, están reportadas las transiciones siguientes en el UV cercano, 256, 204 y 184 nm. Compare los resultados anteriores con los valores reportados.

#### Problema C.5

Una medida de la estabilidad de estas moléculas es la separación entre los orbitales *HOMO* y *LUMO*. Obtenga las expresiones para la separación entre estos orbitales,

$$\eta \equiv \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO},$$

para sistemas con  $4M + 2$  y con  $4M$  electrones  $\pi$ . Discuta sus resultados.

## D. Los estados discretos del pozo finito.

A diferencia del problema de la partícula encerrada, la determinación de los valores propios del pozo finito recae en la solución de una ecuación trascendente. Por lo que, sólo se pueden obtener soluciones aproximadas.

### D.1 Un resumen del problema.

Un pozo finito está caracterizado por un potencial discontinuo de la forma,

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & |x| > a \\ 0, & |x| < a \end{cases}, \quad V_0 > 0. \quad (\text{D.1})$$

Por lo que, la solución de un estado ligado,  $E < V_0$ , se escribe como,

$$u(x) = \begin{cases} A \exp(\kappa x), & x < -a \\ C \cos(kx) + D \sin(kx), & |x| < a \\ B \exp(-\kappa x), & x > a \end{cases}, \quad (\text{D.2})$$

en donde

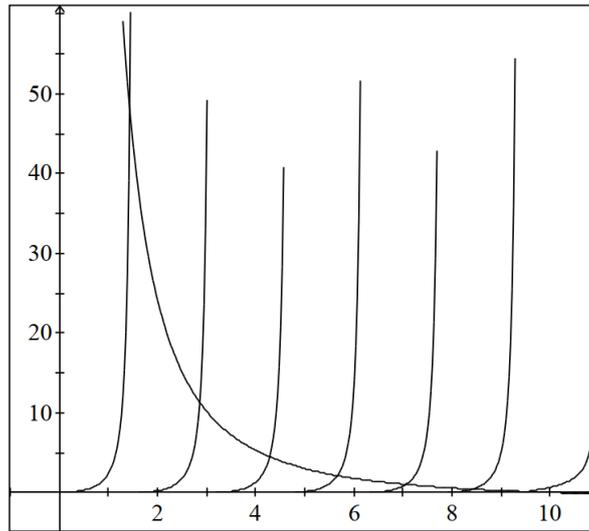
$$k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \kappa^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E), \quad L^2 \equiv \frac{2mV_0}{\hbar^2} = k^2 + \kappa^2, \quad (\text{D.3})$$

Los productos  $ka$ ,  $\kappa a$  y  $La$  son cantidades adimensionales. Dado que el potencial es simétrico, las funciones propias del hamiltoniano tienen paridad. Por lo que, las soluciones se clasifican de acuerdo a esta característica,

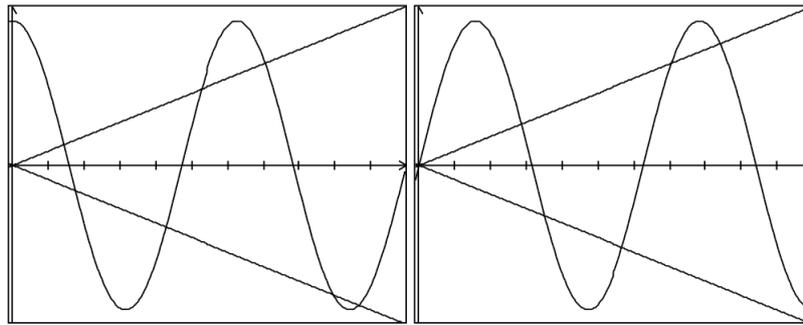
$$\begin{array}{cc} \text{soluciones pares} & \text{soluciones impares} \\ u(x) = \begin{cases} A \exp(\kappa x), & x < -a \\ C \cos(kx), & |x| < a \\ A \exp(-\kappa x), & x > a \end{cases} & u(x) = \begin{cases} -B \exp(\kappa x), & x < -a \\ D \sin(kx), & |x| < a \\ B \exp(-\kappa x), & x > a \end{cases}. \end{array} \quad (\text{D.4})$$

La función de onda y su primera derivada son funciones continuas. En los puntos de discontinuidad del potencial, se aplican las condiciones de la continuidad a ambas funciones. Así, se obtienen las condiciones que determinan los valores propios de la energía,

$$\begin{array}{cc} \kappa a = ka \tan(ka) & -\kappa a = ka \cot(ka) \\ \tan(ka) > 0 & \tan(ka) < 0 \\ n\pi < ka < \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi & \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi < ka < (n+1)\pi \end{array} \quad (\text{D.5})$$



**Figura D.1:** La gráfica de las funciones que aparecen en la ecuación (D.6), para  $La = 10$ . El eje horizontal corresponde a la variable  $ka$ .



**Figura D.2:** La gráfica de las funciones de la ecuación (D.7),  $La = 10$ .

Por lo que, las soluciones pares están en cuadrantes impares y viceversa.

Al utilizar la ecuación (D.3), las condiciones anteriores quedan en términos de las cantidades adimensionales  $ka$  y  $La$ ,

$$\left(\frac{La}{ka}\right)^2 - 1 = \tan^2(ka) \quad \left(\frac{La}{ka}\right)^2 - 1 = \cot^2(ka) \quad (D.6)$$

en donde  $La$  es una constante característica del problema.

En la Figura D.1 están las gráficas de las funciones involucradas en la ecuación (D.6). Las intersecciones que corresponden a los valores permitidos para  $ka$ . De aquí, se obtienen los valores propios de la energía, a través de la ecuación (D.3). Es importante notar que las funciones de la gráfica presentan variaciones muy rápidas. Por lo que, la escala utilizada es muy amplia.

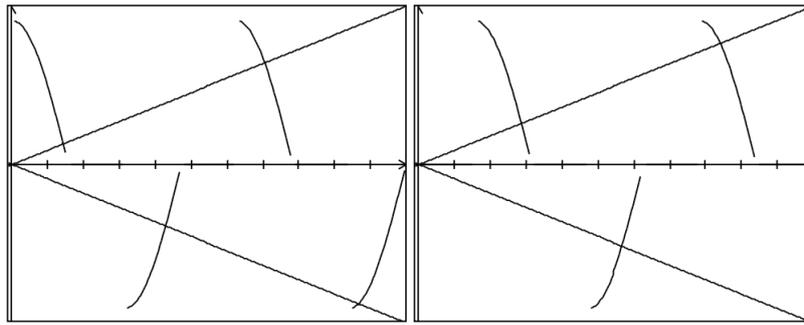
## D.2 La transformación de la ecuación trascendente.

Una forma más sencilla de encontrar los valores propios proviene de la transformación de la ecuación (D.6),

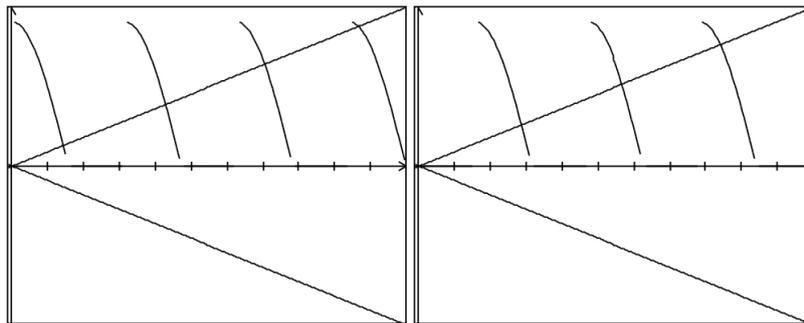
$$\cos(ka) = \pm \frac{ka}{La} \quad \sin(ka) = \pm \frac{ka}{La} \quad (D.7)$$

En este caso, las funciones que aparecen están acotadas al intervalo  $[-1, 1]$ , ya que  $ka < La$ .

La Figura D.2 muestra las gráficas correspondientes a las funciones de la ecuación (D.7). En este caso, se observa un número muy grande de intersecciones. Sin embargo, no toda intersección corresponde a un estado, ya que en cada cuadrante sólo pueden haber estados de un tipo de paridad.



**Figura D.3:** La gráfica de las funciones de la ecuación (D.7), incluye sólo los cuadrantes relevantes. ( $La = 10$ .)



**Figura D.4:** La gráfica del valor absoluto de las funciones de la ecuación (D.7),  $La = 10$ .

La ecuación (D.5) define a los cuadrantes asociados con cada tipo de paridad. En la Figura D.3 se han eliminado los cuadrantes que no satisfacen las condiciones antes mencionadas. Al contabilizar las intersecciones, se obtiene el número de estados correcto.

Aparentemente es más sencillo obtener los valores propios usando la Figura D.1 que con la Figura D.3. Si se toma el valor absoluto de las funciones trigonométricas de la Figura D.3, las intersecciones aparecen sólo en la parte superior de la gráfica, Figura D.4.

Al sobreponer las gráficas para los estados pares e impares, se obtiene el panel izquierdo de la Figura D.5. En este caso, las intersecciones que corresponden a los estados pares e impares aparecen alternadas, iniciando en el estado basal que es un estado par. Con excepción de la línea recta, el panel izquierdo de la Figura D.5 muestra una estructura periódica, que corresponde a la repetición de la función  $\cos ka$  en el intervalo  $[0, \pi/2]$ . En lugar de repetir a la función coseno, se pueden trazar los tramos de recta que se intersectan con las repeticiones de la función trigonométrica, esto equivale a cortar la figura en  $x = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, \dots$  y sobreponer los cortes, el panel derecho de la Figura D.5. La recta original satisface la ecuación  $F(x) = x/La$ . Entonces, los cortes ocurren en  $x_n = (n - 1)\pi/2$ . Así, las ordenadas al origen de las rectas de la Figura D.5, panel derecho, toman el valor  $F(x_n)$ . Esto es, esta familia de líneas satisface la ecuación

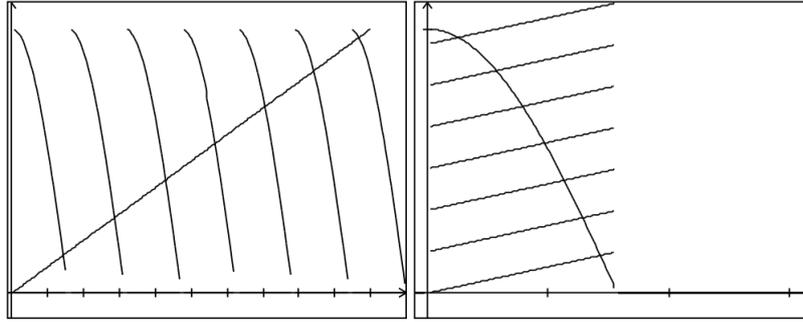
$$f_n(x) = \frac{x}{La} + (n - 1)\frac{\pi}{2La} = \frac{x + (n - 1)\pi/2}{La}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (D.8)$$

El punto  $\xi_n$  es la intersección definida por la ecuación  $f_n(\xi_n) = \cos \xi_n$ , en el intervalo  $[0, \pi/2]$ . Entonces, los valores de  $ka$ , asociados con los estados del pozo, están dados por la ecuación siguiente,

$$k_n a = \xi_n + \frac{1}{2}(n - 1)\pi. \quad (D.9)$$

Finalmente, la energía de estos estados se obtiene a partir de la ecuación (D.3).

De la Figura D.5, se concluye que el número de estados, para un pozo finito, depende del inverso de la pendiente de las rectas. Es decir, éste es proporcional a  $La$ . Para que exista una intersección en el intervalo  $[0, \pi/2]$  es necesario que la ordenada al origen sea menor que la unidad. Si el estado  $N$  es el último estado ligado, su ordenada al origen debe ser cercana a uno. Entonces el número de



**Figura D.5:** La superposición de las gráficas de los estados pares e impares. ( $La = 10$ .)

estados puede aproximarse por

$$N \approx \frac{2La}{\pi} + 1. \quad (\text{D.10})$$

Es importante identificar que, independientemente del valor de la pendiente de la línea recta, existe al menos un estado ligado para todo pozo.

### D.3 Problemas.

#### Problema D.1

Encuentre gráficamente la energía de todos los estados ligados del pozo finito con  $La = 2\pi$ .

#### Problema D.2

Obtenga la energía de todos los estados ligados del pozo finito con  $La = 2$ . Además obtenga las funciones propias y haga una gráfica de ellas.

## E. Los orbitales moleculares de un compuesto aromático.

Al realizar un cálculo de la estructura electrónica de una molécula, los resultados reportados por el programa computacional son muy extensos.

### E.1 El análisis de los resultados de un cálculo molecular.

En este apéndice, se muestran algunos de los resultados para el anión fenolato, obtenidos con el programa MOPAC 6.00, usando el método semiempírico AM1.

La primera página muestra un resumen con los resultados principales. Adicionalmente, está una tabla con los orbitales moleculares más relevantes. Esta tabla incluye a los seis estados ocupados de energía más alta (con su numeración en negrita) y los primeros seis estados desocupados.

Para cada estado, el programa reporta la energía orbital y los coeficientes del desarrollo LCAO. Dado que la molécula tiene una estructura plana, están resaltados los coeficientes de los orbitales atómicos perpendiculares al plano molecular. Los orbitales moleculares del tipo  $\pi$  únicamente tiene contribución de los orbitales atómicos perpendiculares. Esto es evidente en los orbitales moleculares 16, 18-20.

Las páginas siguientes incluyen una estructura del esqueleto de la molécula con la numeración de los átomos y algunos resultados del radical fenoxilo. También, están los resultados del catión fenoxilo en el estado singulete ( $S = 0$ ), como en el triplete ( $S = 1$ ). La comparación de la energía total de ambos casos indica que el estado singulete es el más estable. Los resultados incluyen a la energía orbital de los estados de cada tipo espín. El anión fenolato, que tiene a todos sus electrones apareados. Así que, los orbitales moleculares del tipo  $\alpha$  y del tipo  $\beta$  son idénticos. Lo mismo ocurre con el catión en el estado singulete. Por otro lado, el radical y el catión en el estado triplete tienen más electrones del tipo  $\alpha$ . Por esta razón, los orbitales moleculares de cada tipo de espín son diferentes.

En la tercera página, también se incluye un diagrama de los orbitales moleculares del tipo  $\pi$ . Estos orbitales moleculares son muy similares a la predicción del modelo de Hückel.

La cuarta página contiene dos gráficas. La gráfica superior muestra la energía relativa de todas las especies calculadas. Mientras que, la gráfica inferior muestra las energías orbitales de todas las especies y las ocupaciones de los estados de mayor energía.

Las cuatro páginas finales contienen el archivo completo de los resultados que genera el programa para el cálculo del fenol.

**E.2 Problemas.****Problema E.1**

Estime la energía de la reacción de protonación del anión fenolato. La energía electrónica del protón es igual a cero.

**Problema E.2**

Estime la energía de ionización del anión fenolato. Compare su resultado con la aproximación del teorema de Koopmans.

**Problema E.3**

Identifique en que orbital molecular se encuentra el electrón desapareado del radical fenoxilo.

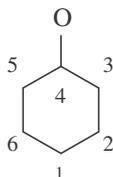
AM1 BONDS ESP VECTORS PRECISE +  
 CHARGE=-1  
 Phenolate anion

AM1 CALCULATION  
 VERSION 6.00

FINAL HEAT OF FORMATION = -29.72681 KCAL  
 TOTAL ENERGY = -1157.60678 EV  
 ELECTRONIC ENERGY = -4252.89816 EV  
 CORE-CORE REPULSION = 3095.29138 EV  
 IONIZATION POTENTIAL = 2.83833  
 NO. OF FILLED LEVELS = 18  
 MOLECULAR WEIGHT = 93.105  
 SCF CALCULATIONS = 2  
 COMPUTATION TIME = 10.000 SECONDS

EIGENVECTORS

Orb		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
					$\pi^3$	$lp$	$\pi^4$	$\pi^5$	$\pi^6$				
<i>E<sub>i</sub></i>		-7.38	-7.26	-6.34	-5.03	-4.26	-2.84	5.34	5.90	8.15	8.32	8.57	8.69
S	C 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.02	-0.42
PX	C 1	0.28	-0.17	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.13	-0.15	0.16
PY	C 1	-0.21	-0.24	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.24	0.05	0.29
<b>PZ</b>	<b>C 1</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>-0.49</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.48</b>	<b>-0.01</b>	<b>0.57</b>	<b>0.26</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
S	C 2	-0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	-0.14	0.21
PX	C 2	-0.26	0.21	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	-0.30	-0.03
PY	C 2	0.12	0.27	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.32	0.27	0.06
<b>PZ</b>	<b>C 2</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>-0.31</b>	<b>-0.50</b>	<b>0.00</b>	<b>0.06</b>	<b>0.50</b>	<b>-0.41</b>	<b>-0.29</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
S	C 3	0.03	-0.01	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.00	-0.23
PX	C 3	0.28	-0.19	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.19	-0.01
PY	C 3	-0.15	-0.27	0.00	0.00	-0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.03	0.11
<b>PZ</b>	<b>C 3</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.04</b>	<b>-0.49</b>	<b>0.00</b>	<b>-0.44</b>	<b>-0.50</b>	<b>-0.03</b>	<b>0.40</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
S	C 4	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.08
PX	C 4	-0.27	0.18	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	-0.17	-0.02
PY	C 4	0.17	0.26	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.08	-0.03
<b>PZ</b>	<b>C 4</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.43</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>-0.16</b>	<b>0.00</b>	<b>0.49</b>	<b>-0.60</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
S	C 5	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.02	-0.21
PX	C 5	0.25	-0.19	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	-0.14	0.08
PY	C 5	-0.23	-0.26	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.12	0.06
<b>PZ</b>	<b>C 5</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.05</b>	<b>0.49</b>	<b>0.00</b>	<b>-0.44</b>	<b>0.51</b>	<b>-0.02</b>	<b>0.40</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
S	C 6	0.01	0.01	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.13	0.22
PX	C 6	-0.21	0.17	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.28	-0.42	0.03
PY	C 6	0.23	0.28	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.12	0.10	0.01
<b>PZ</b>	<b>C 6</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>-0.30</b>	<b>0.51</b>	<b>0.00</b>	<b>0.04</b>	<b>-0.49</b>	<b>-0.42</b>	<b>-0.30</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
S	H 7	0.04	0.31	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.23	-0.04	0.61
S	H 8	-0.26	-0.13	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.50	0.43	-0.10
S	H 9	0.28	-0.19	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.21
S	H 10	-0.32	-0.14	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.20	0.18
S	H 11	0.24	-0.17	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.46	-0.46	-0.14
S	O 12	-0.01	-0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
PX	O 12	-0.26	-0.13	0.00	0.00	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.03
PY	O 12	0.09	-0.38	0.00	0.00	-0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	-0.03	0.05
<b>PZ</b>	<b>O 12</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.62</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.59</b>	<b>0.00</b>	<b>-0.30</b>	<b>0.27</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>



AM1 BONDS ESP VECTORS PRECISE +  
 CHARGE=0 UHF  
 Phenoxyl radical

AM1 CALCULATION  
 VERSION 6.00

FINAL HEAT OF FORMATION = 16.64809 KCAL

TOTAL ENERGY = -1155.59582 EV  
 ELECTRONIC ENERGY = -4250.88720 EV  
 CORE-CORE REPULSION = 3095.29138 EV

IONIZATION POTENTIAL = 10.02345  
 NO. OF ALPHA ELECTRONS = 18  
 NO. OF BETA ELECTRONS = 17  
 MOLECULAR WEIGHT = 93.105

SCF CALCULATIONS = 2  
 COMPUTATION TIME = 10.000 SECONDS

EIGENVECTORS

Orb	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
				<i>lp</i>	$\pi 3$	$\pi 4$	$\pi 5$	$\pi 6$				
$\alpha$	<i>Ei</i>	-13.16	-13.03	-12.87	-11.48	-10.63	-10.02	0.20	0.39	2.39	3.32	3.56
				$\pi 3$	<i>lp</i>	$\pi 4$	$\pi 5$	$\pi 6$				
$\beta$	<i>Ei</i>	-12.87	-12.77	-11.31	-11.07	-10.43	-1.28	0.53	1.13	2.78	3.36	3.71

AM1 BONDS ESP VECTORS PRECISE +  
 CHARGE=1 UHF TRIPLET  
 Phenoxyl cation triplet

AM1 CALCULATION  
 VERSION 6.00

FINAL HEAT OF FORMATION = 235.20349 KCAL

TOTAL ENERGY = -1146.11854 EV  
 ELECTRONIC ENERGY = -4241.40992 EV  
 CORE-CORE REPULSION = 3095.29138 EV

IONIZATION POTENTIAL = 15.77211  
 NO. OF ALPHA ELECTRONS = 18  
 NO. OF BETA ELECTRONS = 16  
 MOLECULAR WEIGHT = 93.105

SCF CALCULATIONS = 2  
 COMPUTATION TIME = 10.000 SECONDS

EIGENVECTORS

Orb	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
				?	$\pi 3$	$\pi 4$	$\pi 5$	$\pi 6$				
<i>Ei</i>	-20.07	-19.03	-18.27	-17.62	-15.89	-15.80	-6.15	-5.28	-3.44	-3.26	-2.32	-2.14
				$\pi 3$	$\pi 4$	<i>lp</i>	$\pi 5$	$\pi 6$				
<i>Ei</i>	-18.15	-17.78	-17.48	-15.77	-8.48	-7.46	-4.95	-4.78	-2.86	-2.82	-2.00	-1.82

AM1 BONDS ESP VECTORS PRECISE +  
 CHARGE=1  
 Phenoxy cation singlet

AM1 CALCULATION  
 VERSION 6.00

FINAL HEAT OF FORMATION = 238.48266 KCAL

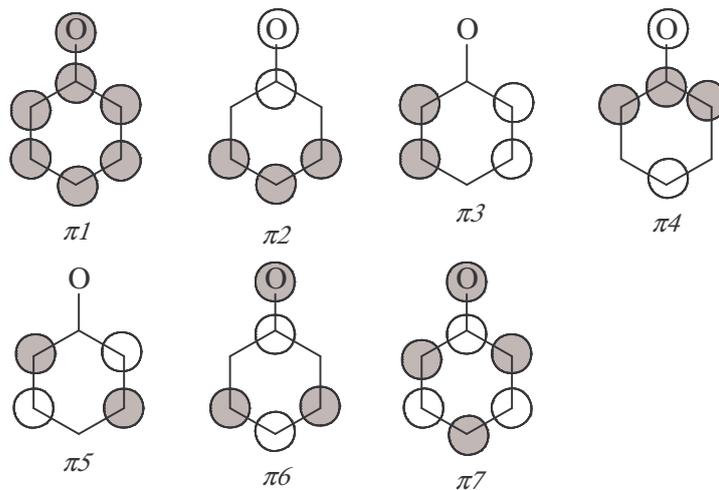
TOTAL ENERGY = -1145.97635 EV  
 ELECTRONIC ENERGY = -4241.26773 EV  
 CORE-CORE REPULSION = 3095.29138 EV

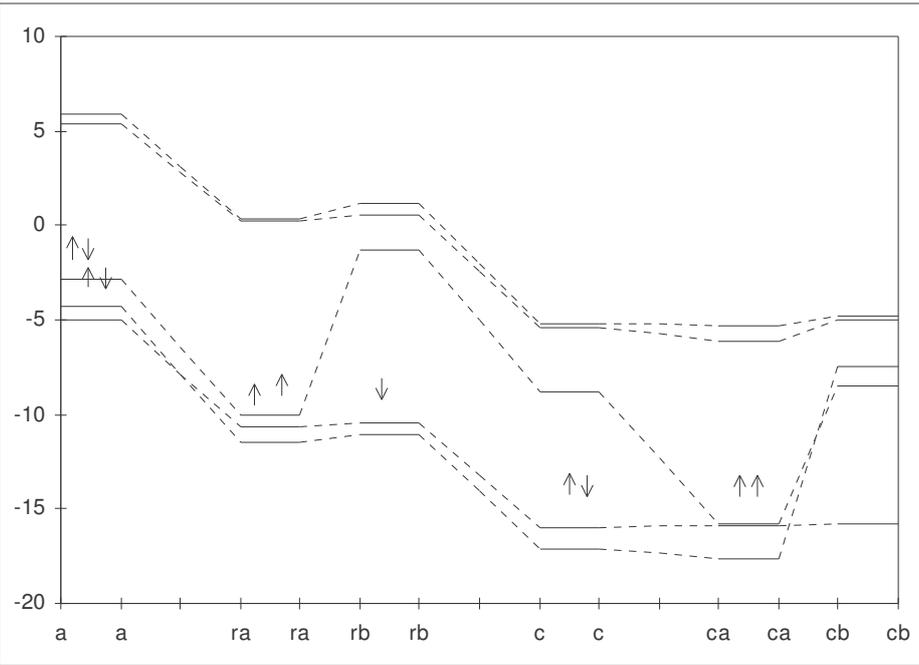
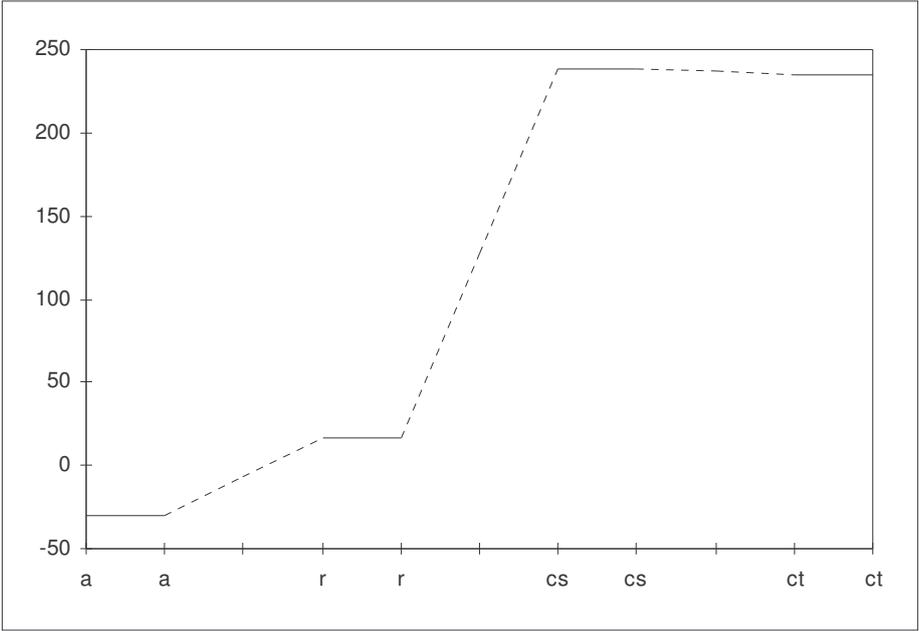
IONIZATION POTENTIAL = 15.95867  
 NO. OF FILLED LEVELS = 17  
 MOLECULAR WEIGHT = 93.105

SCF CALCULATIONS = 2  
 COMPUTATION TIME = 10.000 SECONDS

EIGENVECTORS

Orb	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
				<i>lp</i>	$\pi_3$	$\pi_4$	$\pi_5$	$\pi_6$				
<i>E<sub>i</sub></i>	-18.58	-18.50	-17.38	-17.09	-15.96	-8.77	-5.39	-5.16	-3.30	-2.73	-2.11	-2.08





\*\*\*\*\*  
 \*\* FRANK J. SEILER RES. LAB., U.S. AIR FORCE ACADEMY, COLO. SPGS., CO. 80840 \*\*  
 \*\*\*\*\*

AM1 CALCULATION RESULTS  
 \*\*\*\*\*  
 MOPAC: VERSION 6.00  
 \* VECTORS - FINAL EIGENVECTORS TO BE PRINTED  
 \* BONDS - FINAL BOND-ORDER MATRIX TO BE PRINTED  
 \* ESP - ELECTROSTATIC POTENTIAL CALCULATION  
 \* T= A TIME OF 360000.0 SECONDS REQUESTED  
 \* DUMP=N - RESTART FILE WRITTEN EVERY 3600.0 SECONDS  
 \* AM1 - THE AM1 HAMILTONIAN TO BE USED  
 \* PRECISE - CRITERIA TO BE INCREASED BY 100 TIMES  
 \*\*\*\*\*  
 AM1 BONDS ESP VECTORS PRECISE  
 Phenol molecule

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C	1.39394			1		
2	C	1.39345	120.45278		2	1	
3	C	1.40203	119.02975	.02212	3	2	1
4	C	1.40493	121.02234	.00091	4	3	2
5	C	1.39125	118.86839	-.01402	5	4	3
6	H	1.09914	120.02371	179.95797	1	2	3
7	H	1.0022	119.55454	-179.99579	2	3	4
8	H	1.09845	120.37576	-179.99308	3	4	5
9	H	1.09855	119.61084	179.98820	5	4	3
10	H	1.10041	119.57230	-179.99430	6	5	4
11	O	1.37692	122.58831	179.99793	4	3	2
12	H	.96802	107.90180	-.03374	12	4	3
13	H				12	4	3

CARTESIAN COORDINATES  
 \*\*\*\*\*  
 H: (AM1): M.J.S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)  
 C: (AM1): M.J.S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)  
 O: (AM1): M.J.S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)

RHF CALCULATION, NO. OF DOUBLY OCCUPIED LEVELS = 18

-----  
 AM1 BONDS ESP VECTORS PRECISE  
 Phenol molecule

GRADIENTS WERE INITIALLY ACCEPTABLY SMALL  
 SCF FIELD WAS ACHIEVED  
 \*\*\*\*\*  
 AM1 CALCULATION  
 VERSION 6.00  
 Today  
 FINAL HEAT OF FORMATION = -22.24764 KCAL  
 TOTAL ENERGY = -1170.93820 EV  
 ELECTRONIC ENERGY = -4456.19061 EV  
 CORE-CORE REPULSION = 3285.25241 EV  
 IONIZATION POTENTIAL = 9.11483  
 NO. OF FILLED LEVELS = 18  
 MOLECULAR WEIGHT = 94.113  
 SCF CALCULATIONS = 2  
 COMPUTATION TIME = 10.000 SECONDS

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C	1.39394			1		
2	C	1.39345	120.45278		2	1	
3	C	1.40203	119.02975	.02212	3	2	1
4	C	1.40493	121.02234	.00091	4	3	2
5	C	1.39125	118.86839	-.01402	5	4	3
6	H	1.09914	120.02371	179.95797	1	2	3
7	H	1.0022	119.55454	-179.99579	2	3	4
8	H	1.09845	120.37576	-179.99308	3	4	5
9	H	1.09855	119.61084	179.98820	5	4	3
10	H	1.10041	119.57230	-179.99430	6	5	4
11	O	1.37692	122.58831	179.99793	4	3	2
12	O	.96802	107.90180	-.03374	12	4	3
13	H				12	4	3

EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
S C 1	-40.14349	-37.37962	-31.62254	-30.25537	-23.68517	-23.00186	-18.99673	-17.42490	-16.54528	-15.04607	-15.03445	-14.40737
S C 1	-.24850	.34712	-.01474	.48226	-.12416	.33101	-.08125	-.12476	-.18142	.00456	.10953	-.01777
PX C 1	-.04385	.04435	-.17791	-.06652	-.23814	-.15858	-.14059	.04262	.27352	.01283	.30370	.13660
PY C 1	-.07386	.07826	.10200	.00384	.17568	-.01739	-.01223	.38047	.07968	.00404	.10584	-.27910
PZ C 1	-.00003	.00003	.00006	.00001	.00009	-.00001	.00001	.00020	.00013	-.14155	.00600	-.00001
S C 2	-.26465	.31093	-.43640	.17884	-.26295	-.30242	.09167	.03877	.19666	-.00313	-.07361	.00782
PX C 2	.03385	-.06724	-.07710	.15813	-.21229	-.18133	.23427	.03743	-.10052	-.01490	-.35187	-.18933
PY C 2	-.08375	.09516	-.06822	-.10721	.17093	-.00214	-.07782	.29867	-.18639	.00743	.18203	.13646
PZ C 2	-.00001	.00000	.00002	-.00001	.00003	.00002	-.00005	.00009	.00005	-.17607	.00745	.00019
S C 3	-.32941	.16674	-.43261	-.30600	.34826	-.02510	.07583	-.03887	-.21536	.00415	.09766	.07760
PX C 3	.09053	-.02088	.02088	.03014	.10978	-.02997	.20101	-.27188	-.20425	.00702	-.33742	-.16899
PY C 3	-.04602	-.08733	.10453	-.13645	.08891	.33069	-.16407	-.19085	.15762	.00328	.06825	.16899
PZ C 3	-.00004	.00000	.00001	-.00005	.00000	.00006	-.00010	.00001	.00012	-.27640	.01154	.00036
S C 4	-.47004	-.06535	.02368	-.40940	-.14273	.36156	-.00429	-.00004	.14677	-.00739	-.17744	.02156
PX C 4	-.02392	-.13479	-.19345	.07127	.25831	.15196	.14229	-.15605	.28379	.01173	.28105	.11003
PY C 4	-.02560	-.21518	.11686	.12715	-.23076	.00140	.36828	.00358	.03649	.00450	.11477	-.25404
PZ C 4	-.00001	-.00002	.00008	.00000	-.00013	-.00006	-.00004	-.00006	-.00005	-.49903	.02084	.00032
S C 5	-.31410	.18255	.44865	-.27724	-.20884	-.28992	-.09905	-.18208	-.12731	.00272	.06474	-.05649
PX C 5	-.08251	-.03320	-.06530	-.14022	-.19859	.22338	-.11798	-.19928	-.12496	-.01537	-.36114	-.17514
PY C 5	.05933	-.10915	-.06836	-.04919	-.19154	.01440	.10621	-.22433	.23772	-.00137	-.02868	.12138
PZ C 5	.00005	-.00003	-.00002	.00002	.00000	-.00007	.00003	-.00019	-.00002	-.26779	.01137	.00037
S C 6	-.25956	.31639	.42248	.21003	.37102	-.04927	.18781	.10248	.15487	-.00263	-.06198	-.02657
PX C 6	-.08861	.08235	.02116	-.00376	-.10106	.02329	-.25045	.16558	-.07556	.01196	.29044	-.39993
PY C 6	-.01065	-.02718	.11199	-.19897	-.03693	-.31730	-.04417	-.12476	.21321	.00859	.19368	.16284
PZ C 6	.00002	-.00003	.00003	-.00008	.00001	-.00015	-.00003	-.00009	.00017	-.17406	.00737	.00036
S H 7	-.06129	.09589	-.00536	.18802	-.06881	.18949	.01307	-.29277	-.23447	-.00480	-.12065	.12423
S H 8	-.06609	.08508	-.15967	.07205	-.14572	-.18286	.15826	-.14021	.17818	-.01213	-.29176	-.16264
S H 9	-.09245	.02870	-.15939	-.10378	.20663	-.03017	.15213	-.20779	-.25328	.00748	.18093	-.22922
S H 10	-.08451	.03609	.16077	-.09497	-.12338	-.17279	.04757	-.27487	-.16894	.00606	.14744	.11833
S H 11	-.06439	.08674	.15371	.08412	.20674	-.03237	.24298	-.05923	.13117	-.01045	-.25221	.29601
S O 12	-.50220	-.65009	.01658	.32977	.00756	-.18499	.00922	.17903	-.16971	.00153	.03004	.15468
PX O 12	.00286	-.04163	-.05640	.11097	.26115	-.15351	-.51410	-.30215	.13298	-.00836	-.19532	-.19398
PY O 12	.14008	.10633	.00715	.08153	.05132	-.23661	-.23403	.17884	-.41263	-.00436	-.11668	.30899
PZ O 12	-.00001	-.00001	.00001	.00002	-.00002	-.00006	-.00013	-.00010	-.00006	-.72095	.03013	.00059
S H 13	-.16603	-.20231	-.03042	.11339	.15991	-.10488	-.33377	-.22344	.09589	-.00638	-.14553	-.18495

ROOT NO.	13	14	15	16	17	18	ROOT NO.	19	20	21	22	23	24
	-14.27085	-12.64390	-12.50657	-11.94064	-9.85152	-9.11483		.39685	.50811	2.83915	3.02693	3.80103	3.83401
S C 1	-.02506	-.00006	.02259	.00105	-.00001	-.00002	S C 1	.00002	.00003	-.00008	-.00888	-.01070	-.12216
PX C 1	.03834	.00090	-.27627	-.25549	-.00004	.00008	PX C 1	.00004	-.00002	.00003	.00816	.12992	-.18032
PY C 1	-.18496	.00128	-.33826	.21156	-.00001	.00036	PY C 1	.00008	-.00034	.00037	.004169	.14744	-.06978
PZ C 1	.00006	.46337	.00163	-.00020	.04008	-.53194	PZ C 1	-.13245	.53588	-.41945	.00006	-.00014	-.00008
S C 2	-.04798	.00018	-.03992	.00571	-.00005	.00000	S C 2	-.00005	-.00005	.00005	.09880	.15687	.13330
PX C 2	-.01718	-.00085	.26494	.24355	.00001	-.00006	PX C 2	.00000	-.00005	.00005	.07426	.24082	-.15208
PY C 2	-.37984	-.00118	.23338	-.21648	.00006	.00001	PY C 2	.00008	.00005	.00002	.06728	.21670	-.06252
PZ C 2	.00010	.41821	.00175	-.00028	-.46441	-.25418	PZ C 2	-.42297	.41340	.40492	.00000	-.00002	.00000
S C 3	.01166	-.00012	.02646	-.00019	.00001	-.00006	S C 3	-.00001	.00005	-.00005	-.12824	-.15899	-.30935
PX C 3	.23168	.00098	-.24651	-.22279	-.00017	.00015	PX C 3	.00014	-.00005	-.00008	.08651	.31636	-.28186
PY C 3	.25619	.00106	-.24346	.23592	.00007	-.00003	PY C 3	-.00009	-.00004	.00018	-.03581	-.27831	-.15499
PZ C 3	.00024	.28968	.00135	-.00003	-.52852	.32636	PZ C 3	.54281	-.12295	-.37941	-.00009	-.00017	.00003
S C 4	.02724	.00014	-.03630	-.00668	.00001	.00000	S C 4	.00003	-.00001	-.00003	.40446	.21896	.18687
PX C 4	-.04386	-.00028	.10546	-.28435	.00000	.00014	PX C 4	-.00006	.00019	.00013	.07256	.28781	-.17953
PY C 4	-.16549	-.00049	.07851	-.20460	.00000	-.00013	PY C 4	-.00006	-.00016	-.00007	.31355	-.23056	-.23017
PZ C 4	.00036	.04969	.00033	-.00012	-.02182	.47650	PZ C 4	-.17756	.57133	.40322	.00015	-.00015	.00002
S C 5	-.01910	-.00012	.04586	.01342	.00001	.00000	S C 5	-.00003	.00004	-.00002	-.22297	-.03910	-.16670
PX C 5	.05562	.00057	-.14768	-.27782	.00017	.00019	PX C 5	-.00015	-.00012	-.00007	-.20939	.13963	-.20771
PY C 5	-.42661	.00128	-.28922	.18142	-.00020	-.00010	PY C 5	.00017	.00013	.00023	.09826	-.14590	-.11785
PZ C 5	.00006	.28928	.00114	.00000	.49183	.37357	PZ C 5	-.39832	-.38689	-.40725	.00012	-.00013	-.00001
S C 6	.04501	.00014	-.04416	-.00478	.00002	.00002	S C 6	.00002	.00001	-.00001	.14298	.03440	.10694
PX C 6	.14189	-.00051	.18901	-.27130	.00016	-.00008	PX C 6	-.00016	-.00004	.00015	-.00331	.13670	-.18711
PY C 6	.25364	-.00149	.27186	-.19352	-.00024	.00003	PY C 6	-.00024	.00004	-.00010	.14971	-.13849	-.08537
PZ C 6	.00024	.40477	.00173	-.00046	.51060	-.17807	PZ C 6	.56173	-.14233	.42141	.00003	-.00005	.00005
S H 7	.09567	-.00166	.40210	-.05149	.00000	-.00007	S H 7	-.00001	-.00009	.00022	.06557	-.05383	-.04470
S H 8	.22498	.00056	-.09039	.30011	.00005	.00004	S H 8	.00003	-.00002	.00006	-.07980	-.45281	-.09628
S H 9	.18396	.00075	-.20976	-.22534	-.00004	.00003	S H 9	-.00002	-.00005	.00004	-.00748	-.16344	.54200
S H 10	-.31107	.00077	-.13059	.28422	.00000	.00000	S H 10	.00001	-.00003	-.00002	-.02255	.25430	.16668
S H 11	-.08630	.00064	-.20103	-.26065	-.00002	.00007	S H 11	-.00001	-.00005	.00006	-.15844	.10854	-.28870
S O 12	.15127	.00014	-.01684	.06558	.00000	.00004	S O 12	-.00002	.00004	.00002	-.22584	.03048	.05939
PX O 12	-.21588	.00008	-.01148	-.09337	.00000	.00003	PX O 12	-.00002	.00005	.00006	-.15188	.11690	.03357
PY O 12	.30810	.00107	-.22821	.12597	-.00002	.00005	PY O 12	.00003	.00000	.00001	.49152	.07077	-.11928
PZ O 12	.00060	-.53632	-.00220	.00043	.01731	-.38420	PZ O 12	.05644	-.17451	-.10065	-.00009	.00006	.00001
S H 13	-.18202	-.00004	-.01344	-.11509	.00000	-.00008	S H 13	.00005	-.00012	-.00010	.43343	-.18136	-.10001

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	-1.656	4.1656
2	C	-.0917	4.0917
3	C	-.2132	4.2132
4	C	.0778	3.9222
5	C	-.1566	4.1566
6	C	-.0970	4.0970
7	H	.1333	.8667
8	H	.1320	.8680
9	H	.1328	.8672
10	H	.1498	.8502
11	H	.1339	.8661
12	O	-.2528	6.2528
13	H	.2173	.7827

H	10	.000745	.000167	.000823	.977574
H	11	.000553	.000879	.000165	.000590
O	12	.000185	.001066	.001084	.001386
H	13	.000022	.000046	.001846	.000005

2.113218  
.931808

-----  
H 13  
.952791  
-----

TOTAL CPU TIME: 25.00 SECONDS

== MOPAC DONE ==

DIPOLE	X	Y	Z	TOTAL
POINT-CHG.	.115	-.731	.000	.740
HYBRID	.656	-.231	.000	.696
SUM	.771	-.963	.000	1.233

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	.0000	.0000	.0000
2	C	1.3939	.0000	.0000
3	C	2.1002	1.2012	.0000
4	C	1.3882	2.4090	.0005
5	C	-.0166	2.4214	.0010
6	C	-.6991	1.2090	.0007
7	H	-.5500	-.9517	-.0007
8	H	1.9439	-.9529	-.0003
9	H	3.1986	1.2039	-.0003
10	H	-.5510	3.3812	.0015
11	H	-1.7995	1.2052	.0010
12	O	2.0111	3.6370	.0005
13	H	2.9672	3.4857	.0008

BOND ORDERS AND VALENCIES

C	1	C	2	C	3	C	4	C	5	C	6
C	1	3.935587									
C	2	1.422314	3.935920								
C	3	.007413	1.415561	3.926596							
C	4	.105203	.005319	1.361968	3.920484						
C	5	.006690	.108180	.011031	1.349412	3.926955					
C	6	1.400852	.005623	.106937	.006684	1.435525	3.935780				
H	7	.949504	.007222	.007797	.000076	.007665	.007165				
H	8	.007193	.949067	.007322	.007820	.000020	.007767				
H	9	.007594	.006104	.947311	.009439	.006522	.000078				
H	10	.007709	.000071	.006617	.007637	.944950	.006874				
H	11	.007208	.007662	.000025	.008135	.007127	.948595				
O	12	.013892	.008781	.051433	1.056609	.038097	.008113				
H	13	.000015	.000015	.003181	.002181	.011737	.001568				

H	7	H	8	H	9	H	10	H	11	O	12
H	7	.982223									
H	8	.000566	.982575								
H	9	.000724	.000662	.982352							

## F. Los orbitales moleculares de la molécula HCN.

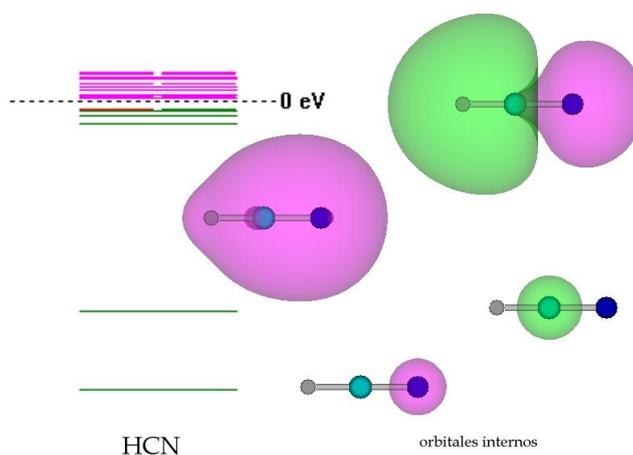
Este apéndice muestra la representación gráfica de algunas propiedades calculadas para la molécula HCN.

### F.1 Los orbitales moleculares.

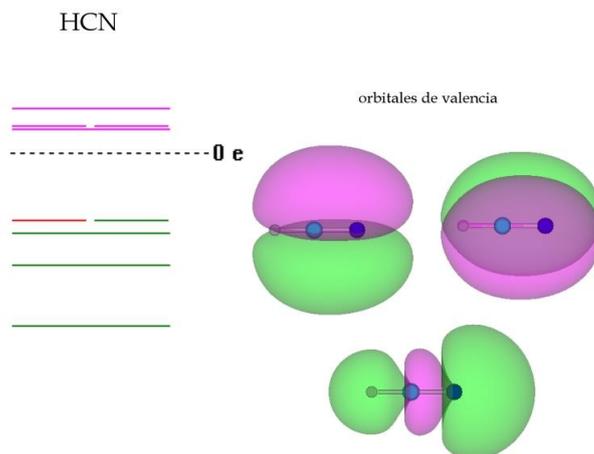
Los orbitales internos del ácido cianhídrico están en la Figura F.1. Al analizarlos de abajo hacia arriba (la energía también crece hacia arriba), se identifica que el primer estado es un estado interno  $1s$  del átomo de nitrógeno. Mientras que, el segundo corresponde es el orbital  $1s$  del átomo de carbono. Los estados tercero y cuarto son estados del tipo  $\sigma$ .

Los orbitales de valencia se encuentran en la Figura F.2. En la parte inferior está un estado del tipo  $\sigma$ . Mientras que, los estados de la parte superior son del tipo  $\pi$ . Ambos estados  $\pi$  son degenerados y sólo difieren en la orientación alrededor del eje molecular.

La Figura F.3 contiene al los primeros orbitales vacíos de la molécula. El orbital molecular inferior es del tipo  $\sigma$  y de antienlace para todas las parejas de átomos unidos químicamente. Los orbitales de la parte superior son del tipo  $\pi$  de antienlace y son degenerados.



**Figura F.1:** Los cuatro orbitales moleculares con la energía más baja del HCN.



**Figura F.2:** Los tres siguientes orbitales moleculares del HCN.

## F.2 Algunas propiedades observables.

Los orbitales moleculares representan a las funciones ortogonales que permiten construir un determinante de Slater. Sin embargo, al realizar una transformación unitaria de los orbitales, la predicción de los observables queda invariante. Por lo tanto, diferentes conjuntos de orbitales moleculares dan origen a la misma descripción aproximada de un sistema electrónico.

Por otro lado, la densidad electrónica y el potencial electrostático molecular son observables y pueden ser contrastados con los experimentos.

La Figura F.4 muestra diferentes representaciones del potencial electrostático. El diagrama de contornos del lado izquierdo muestra un mapa topográfico del potencial en un plano que contiene a la molécula. Las líneas rosadas representan los valores negativos del potencial. Mientras que, los valores positivos están conectados por las líneas verdes. El diagrama de contornos es consistente con la isosuperficie del potencial electrostático de la parte superior, en donde se usa el mismo código de colores. Estas representaciones confirman que la zona negativa de la molécula corresponde a la región del lado del átomo de nitrógeno. Adicionalmente, la isosuperficie inferior del potencial muestra una representación de la molécula que simula a los radios covalentes de cada átomo en la molécula.

La densidad electrónica está en la Figura F.5, en el lado izquierdo. La parte superior la representa por medio de un diagrama de contornos, en un plano que contiene a la molécula. Este diagrama muestra una acumulación de los electrones cerca de cada núcleo de la molécula, principalmente los electrones internos. En la parte inferior, la isosuperficie de la densidad está coloreada con los valores del potencial electrostático, con los mismos colores de las figuras anteriores. Por otro lado, a la derecha está la representación del anión molecular. Este anión tiene un electrón desapareado y la densidad del espín proporciona información sobre la localización de los electrones desapareados. En este caso, la figura muestra que el electrón desapareado se encuentra localizado principalmente en los extremos de la molécula.

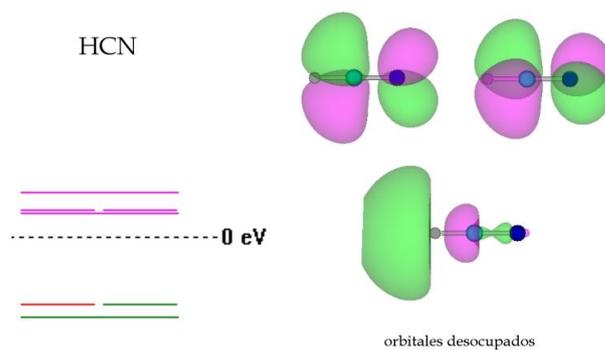
## F.3 Problemas.

### Problema F.1

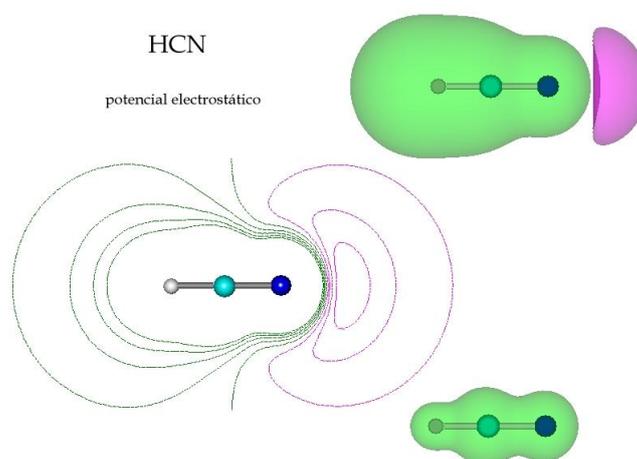
Para cada uno de los orbitales moleculares del tipo  $\sigma$ , identifique si contribuyen al enlace de cada pareja de átomos unidos químicamente.

### Problema F.2

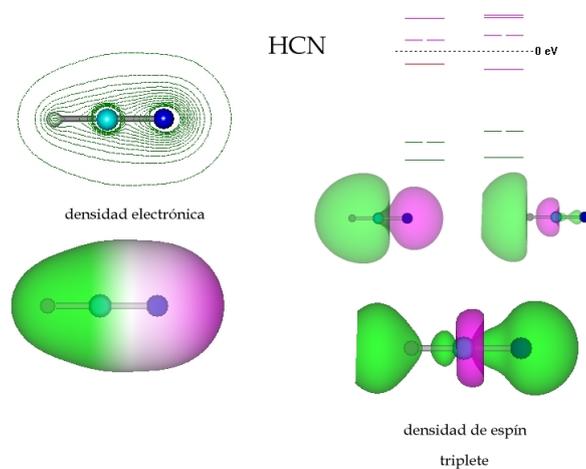
A partir de la Figura F.5, identifique si la molécula es polar o no polar. Incluya sus argumentos.



**Figura F.3:** Algunos orbitales moleculares de mayor energía del HCN.



**Figura F.4:** Diferentes representaciones del potencial electrostático molecular del HCN. El color rosa representa los valores negativos. Mientras que, el verde es para los positivos.



**Figura F.5:** La densidad electrónica molecular está en el lado izquierdo de la figura. Mientras que, la densidad del espín del anión molecular (en el estado doblete) está a la derecha.

