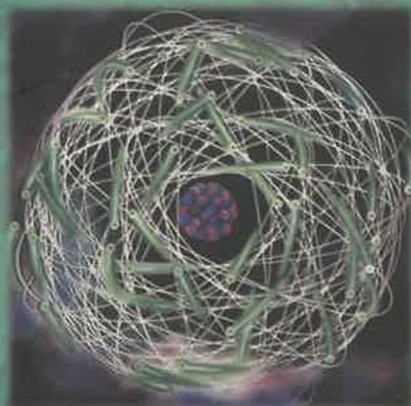


Problemas de

# **MECÁNICA CUÁNTICA MOLECULAR**



**Manuel Fernández Núñez  
Concepción Fernández Lorenzo  
David Zorrilla Cuenca  
M<sup>a</sup> del Carmen Edreira Sánchez**

**Servicio de Publicaciones  
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ**





CONCEPCIÓN FERNÁNDEZ / M. CARMEN EDREIRA

DAVID ZORRILLA / MANUEL FERNÁNDEZ

PROBLEMAS  
DE  
MECÁNICA CUÁNTICA  
MOLECULAR



SERVICIO DE PUBLICACIONES  
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ  
2001

© SERVICIO DE PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

CONCEPCIÓN FERNÁNDEZ  
M. CARMEN EDREIRA  
DAVID ZORRILLA  
MANUEL FERNÁNDEZ

I.S.B.N.: 84-7786-525-6  
Depósito Legal: CA-1002/2001

Diseño de Cubierta: Creasur  
Imprime: Servicio de Autoedición e Impresión  
Universidad de Cádiz



---

# Índice

---

---

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	ix
---------------------------	----

---

## **Capítulo I: COMPORTAMIENTO CUÁNTICO**

<i>Teoría básica (Física y Matemática)</i> .....	1
1.1 Ecuaciones diferenciales homogéneas .....	1
1.2 Ajustes mínimos cuadrados .....	2
1.3 Función de Hamilton y función de Lagrange .....	4
1.4 Partículas y ondas .....	5
1.5 Efecto fotoeléctrico .....	6
1.6 Ondas materiales .....	6
1.7 Principio de Incertidumbre .....	7
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	7

---

## **Capítulo II: ELEMENTOS DE MECÁNICA ONDULATORIA**

<i>Teoría básica</i> .....	25
2.1 Ondas clásicas .....	25
2.2 Grupos y paquetes de ondas .....	26
2.3 Ondas materiales .....	28
2.4 Incertidumbre energía-tiempo .....	29
2.5 Cuerda vibrante .....	30
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	31

---

## **Capítulo III: LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER**

<i>Teoría básica</i> .....	63
3.1 Ondas materiales .....	63
3.1.1 Introducción .....	63
3.1.2 Operador Laplaciano .....	64
3.1.3 Operador Hamiltoniano .....	64

3.1.4	Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.....	64
3.2	Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.....	65
3.2.1	Definición.....	65
3.2.2	Funciones propias del Hamiltoniano.....	66
3.2.3	Funciones de onda estacionarias.....	66
3.2.4	Funciones de onda no estacionarias.....	66
3.2.5	Valor medio de un observable.....	67
3.2.6	Degeneración.....	68
3.2.7	Quantización de la energía.....	68
3.3	La partícula libre. Estados degenerados.....	69
3.4	Partícula en una caja. Niveles de energía.....	70
3.5	El oscilador armónico monodimensional.....	70
	<i>Ejercicios resueltos</i> .....	72

## Capítulo IV: FUNCIONES DE ONDA CON VARIAS VARIABLES

<i>Teoría básica</i> .....	119	
4.1	Caja tridimensional y degeneración.....	119
4.2	Modelo de caja de las moléculas conjugadas.....	121
4.3	Degeneración de canje y antisimetría de las funciones de onda electrónicas.....	122
4.4	Determinantes de Slater y principio de exclusión.....	123
4.5	Cálculo de valores medios con funciones de onda determinantes.....	124
4.6	Ortonormalización de funciones.....	125
4.6.1	Producto escalar de funciones.....	125
4.6.2	Módulo de una función.....	125
4.6.3	Ángulo entre dos funciones.....	125
4.6.4	Proyección de una función sobre otra.....	125
4.6.5	Método de ortonormalización de funciones de Schmidt.....	126
4.6.6	Método de ortonormalización de Löwdin.....	127
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	127	

## Capítulo V: FUNCIONES DE ONDA HIDROGENOIDES. ESPÍN

<i>Teoría básica</i> .....	155	
5.1	Sistemas con potencial central y armónicos esféricos.....	155
5.2	Ecuación radial. Niveles de energía y degeneración en los átomos hidrogenoides.....	158
5.3	Orbitales hidrogenoides reales.....	159
5.4	Orbitales híbridos.....	162
5.5	Átomo en un campo magnético.....	164

5.6 Espín electrónico.....	165
Ejercicios resueltos.....	167

---

**Capítulo VI: ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS**

<i>Teoría básica</i> .....	187
6.1 Modelo atómico de electrones independientes .....	187
6.2 Unidades atómicas.....	189
6.3 Orbitales de Hartree. Métodos autoconsistentes.....	190
6.4 Orbitales y reglas de Slater .....	192
6.5 El espín en los sistemas polielectrónicos.....	193
Ejercicios resueltos.....	194

---

**Capítulo VII: COORDENADAS NORMALES**

<i>Teoría básica</i> .....	217
7.1 El oscilador armónico tridimensional .....	217
7.2 Transformaciones lineales ortogonales de las coordenadas.....	219
7.2.1 Transformación de un potencial armónico tridimensional cualquiera en uno diagonal.....	220
7.2.2 Diagonalización de una matriz.....	221
7.3 Sistemas de varias partículas.....	222
7.4 Coordenadas normales y modos normales .....	223
Ejercicios resueltos.....	226

---

**Capítulo VIII: VIBRACIONES MOLECULARES**

<i>Teoría básica</i> .....	259
8.1 Coordenadas de valencia .....	259
8.2 Separación de la traslación y la rotación.....	263
8.3 Acoplamiento vibración-rotación.....	265
8.4 Coordenadas de simetría .....	266
Ejercicios resueltos.....	267

---

**Capítulo IX: ORIGEN DEL ENLACE QUÍMICO Y DEL POTENCIAL INTERNUCLEAR DE LAS MOLÉCULAS**

<i>Teoría básica</i> .....	313
9.1 Separación de movimientos electrónicos y nucleares.....	313
9.2 Funciones de onda electrónicas de las moléculas.....	315
9.3 La molécula ion de hidrógeno .....	316
9.4 Métodos de combinación lineal .....	318

9.5 Soluciones aproximadas en el sistema $H_2^+$ .....	320
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	322

## Capítulo X: FUNCIONES DE ONDA DE LAS MOLÉCULAS POLIELECTRÓNICAS

<i>Teoría básica</i> .....	357
10.1 Ecuaciones de Hartree-Fock .....	357
10.2 Método de Roothaan .....	359
10.3 Funciones de base. Cálculo de las integrales moleculares .....	362
10.4 Orbitales para moléculas con electrones desapareados .....	364
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	366

## Capítulo XI: MODELOS MOLECULARES DE TIPO HÜCKEL

<i>Teoría básica</i> .....	421
11.1 Determinación semiempírica de orbitales moleculares .....	421
11.2 El método SHMO (Simple Hückel) .....	422
11.3 Índices moleculares y de reactividad .....	424
11.3.1 Población electrónica de un átomo .....	424
11.3.2 Carga neta .....	424
11.3.3 Orden de enlace .....	424
11.3.4 Valencia libre .....	425
11.3.5 Energía de deslocalización .....	425
11.3.6 Energía de localización .....	425
11.3.7 Electronegatividad molecular .....	426
11.4 Métodos de tipo EHMO (Extended Hückel) .....	427
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	429

## Capítulo XII: MODELOS MOLECULARES MÁS ELABORADOS

<i>Teoría básica</i> .....	489
12.1 Métodos semiempíricos autoconsistentes .....	489
12.2 Métodos CNDO: Aproximaciones y parametrización .....	490
12.3 Cálculo teórico de propiedades moleculares .....	494
12.4 Orbitales moleculares localizados .....	498
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	499

## Capítulo XIII: UNA AXIOMÁTICA DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

<i>Teoría básica</i> .....	555
----------------------------	-----

13.1 Principios, postulados y teoremas .....	555
13.2 Postulados I, II y III: La estática de la Mecánica Cuántica .....	556
13.2.1 Primer postulado: Operadores .....	556
13.2.2 Segundo postulado: Valores propios .....	557
13.2.3 Tercer postulado: Valores medios .....	558
13.3 Cuarto postulado: La evolución de los sistemas mecanocuánticos .....	558
13.3.1 Bases ortonormales completas .....	559
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	561

## Capítulo XIV: MÉTODOS VARIACIONALES Y DE PERTURBACIÓN

<i>Teoría básica</i> .....	597
14.1 El método variacional .....	597
14.2 Aplicación a estados excitados .....	598
14.3 Métodos de combinación lineal .....	599
14.4 Perturbaciones .....	602
14.4.1 Introducción .....	602
14.4.2 Perturbación en niveles no degenerados .....	603
14.4.3 Niveles degenerados .....	605
14.5 Correlación electrónica .....	606
14.5.1 Origen y significado .....	606
14.5.2 Interacción de configuraciones .....	607
14.5.3 El método de Müller-Plesset .....	610
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	613

## Capítulo XV: INTERACCIÓN ENTRE LAS MOLÉCULAS Y LA RADIACIÓN

<i>Teoría básica</i> .....	679
15.1 Ondas electromagnéticas .....	679
15.2 Resumen de la teoría clásica de la radiación .....	682
15.3 Radiación en la mecánica de Schrodinger .....	685
15.4 Hamiltoniano de los sistemas sometidos a una radiación .....	690
15.5 Transiciones inducidas .....	693
<i>Ejercicios resueltos</i> .....	696

## APÉNDICE

Tabla 1: Constantes físicas de uso frecuente .....	724
Tabla 2: Constantes de fuerza y distancias de enlace .....	725
Tabla 3: Equivalencias energéticas .....	726

Tabla 4: Equivalencias electromagnéticas .....	726
Tabla 5: Unidades atómicas.....	727
Tabla 6: Alfabeto griego.....	728
Tabla 7: Prefijos del Sistema Internacional .....	728
Tabla 8: Integrales de uso frecuente .....	729
Tabla 9: Series útiles.....	731
Tabla 10: Función Gamma .....	733
<b>ÍNDICE TEMÁTICO .....</b>	<b>735</b>

# Introducción

---

---

El libro *Problemas de Mecánica Cuántica Molecular* se ha escrito con el objetivo de suministrar al lector una explicación detallada y “autosuficiente” de todos los problemas propuestos en el texto de teoría *Elementos de Mecánica Cuántica Molecular* que escribimos uno de nosotros (Manuel Fernández Núñez) y la profesora P. Ríus (Primera edición: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz, 1998; Segunda edición: en prensa).

El carácter “autosuficiente” que deseábamos dar a este texto, nos aconsejó añadir al principio de cada capítulo un resumen, tan breve como fuera posible, de la teoría reflejada en los problemas que se iban a resolver. Este resumen teórico está muy directamente basado en el correspondiente capítulo del libro de teoría, y sirve muy bien para revisar en poco tiempo los conceptos que allí se estudiaban en detalle.

Algunos de los problemas son distintos de los propuestos en la primera edición del libro de teoría. También, algunos enunciados han cambiado ligeramente, o se han dividido entre dos problemas distintos. La experiencia obtenida en los años transcurridos desde la publicación de aquella edición, ha sido quien nos ha aconsejado estos cambios, que quedarán reflejados también en la segunda edición revisada de *Elementos de Mecánica Cuántica Molecular* que esperamos que aparezca al tiempo que este libro.

Los problemas propuestos van acompañados de una clave que informa (mediante el número de relojes) acerca del grado de dificultad del problema, de menor (☺) a mayor (☹☹☹☹☹). La dificultad indicada puede ser tanto conceptual, como de complejidad de los cálculos necesarios para terminar el problema. No nos ha parecido necesario llegar a distinguir entre ambos tipos de dificultades, debido a que medir la dificultad de esta clase de problemas resulta demasiado subjetivo. Nos conformamos, por tanto, con suministrar una pequeña información acerca de lo que *opinamos* al respecto.

Otro carácter interesante del libro es que muchos de sus problemas están específicamente diseñados para ser resueltos con ordenador, lo que resulta especialmente útil en el contexto de una materia que, como la Química Cuántica, se ha desarrollado en gran medida gracias al uso de este instrumento. Los programas necesarios *han sido realizados por los autores* y se recogen en el CD "Programas del Grupo de Investigación CALCULO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES de la Universidad de Cádiz" y están libremente disponibles en la página web:

[http://www2.uca.es/dept/quimica\\_fisica/cuantica](http://www2.uca.es/dept/quimica_fisica/cuantica)

donde puede Vd. encontrar:

- Todos los programas BASIC citados a lo largo del libro (POZO, WILSON, SHMO, etc.)
- El programa UCA-ATO para realizar cálculos y gráficos acerca de las propiedades atómicas.
- El programa UCA-MOL para calcular propiedades moleculares mediante métodos *semiempíricos* \*NDO fácilmente "reparametrizables" por el usuario.
- El programa UCA-CMC para calcular propiedades moleculares por métodos *ab-initio* (HF y MP2), con bases definidas por el usuario.
- El programa UCA-AMC para realizar ajustes por mínimos cuadrados de muchos tipos y con gran fiabilidad numérica. Incluye un simulador de datos aleatorios, muy útil para "experimentar" con el programa.
- El programa UCA-VIV para calcular  $R_e$ ,  $\omega_e$  y  $\omega_e x_e$  de una molécula diatómica a partir de datos puntuales de su potencial internuclear (que el programa ajusta a un polinomio en  $R$ , de cuarto orden).
- El programa BARRERAS para calcular el coeficiente de transmisión mecanocuántico de barreras de potencial monodimensionales con tres zonas ( $V(x) = V_1, V_2, V_3$ ).



# Capítulo I:

## Comportamiento Cuántico

---

---

- *Moléculas, espectros y Mecánica Cuántica*
  - *Efectos fotoeléctrico y Compton. Difracción de electrones*
  - *Características fundamentales del comportamiento cuántico*
  - *Principio de incertidumbre*
- 

### Teoría Básica (Física y Matemática)

#### 1.1 Ecuaciones diferenciales homogéneas

Las ecuaciones diferenciales son las que relacionan una función desconocida, que aquí llamaremos  $x(t)$ , con sus derivadas y otras funciones conocidas. Una función  $x_i(t)$  que cumpla la ecuación se llama *solución particular*, mientras que una familia de funciones  $x(C_\lambda, t)$  que represente a *todas* las soluciones particulares posibles se llama *solución general*. En  $x(C_\lambda, t)$  los parámetros  $C_\lambda$  permiten determinar las distintas soluciones particulares. Cuando la ecuación diferencial es del tipo:

$$a_n \frac{d^n x}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} x}{dt^{n-1}} + \dots + a_0 x = 0 \quad (1.1)$$

se llama *homogénea*. Su solución general es una combinación lineal de  $n$  soluciones particulares, siendo  $n$  el orden de la ecuación. Es fácil comprobar que cualquier ecuación de ese tipo admite soluciones particulares de forma

---

exponencial  $x_i = \exp(\lambda_i t)$ , en las que el parámetro  $\lambda_i$  toma determinados valores  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ , de manera que la solución general de las ecuaciones homogéneas es:

$$x = \sum_{i=1}^n A_i \exp(\lambda_i t) \quad (1.2)$$

con los coeficientes  $A_i$  arbitrarios. Los parámetros  $\lambda_i$  deben elegirse de forma que  $\exp(\lambda_i t)$  cumpla la ecuación propuesta.

## 1.2 Ajustes minimocuadráticos

Cuando quiere obtenerse una relación  $y=f(x)$  a partir de un conjunto de datos  $\{x_i, y_i\}$ , mediante una serie  $y \approx \sum a_\lambda f_\lambda(x)$  en la que  $f_\lambda(x)$  representa a las funciones de base y  $a_\lambda$  son los coeficientes a determinar, éstos pueden determinarse aplicando la condición de que la suma de los cuadrados de las desviaciones  $[f(x_i) - y_i]^2$  sea mínima,

$$S = \sum_i d_i^2 = \sum_i (y_i^c - y_i)^2 = \sum_i \left( \sum_\lambda a_\lambda f_\lambda(x_i) - y_i \right)^2 = \text{MÍNIMO} \quad (1.3)$$

donde  $y_i^c = f(x_i)$  representa el valor calculado con la serie cuando  $x=x_i$ .

Aplicando las condiciones necesarias de mínimo,  $\partial S / \partial a_\lambda = 0$ , se obtiene:

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = \sum_i 2 \cdot \left( \sum_\lambda a_\lambda f_\lambda(x_i) - y_i \right) \cdot f_1(x_i) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_2} = \sum_i 2 \cdot \left( \sum_\lambda a_\lambda f_\lambda(x_i) - y_i \right) \cdot f_2(x_i) = 0$$

...

es decir, un conjunto de ecuaciones lineales, llamadas *ecuaciones normales*, que convenientemente reordenadas forman el sistema:

$$\sum_{\lambda=0}^n a_{\lambda} \left[ \sum_i f_{\lambda}(x_i) f_{\mu}(x_i) \right] = \sum_i y_i f_{\mu}(x_i) \quad (1.4)$$

en el que  $\mu = 0, 1, \dots, n$  es el índice que numera las funciones de base.

En la práctica, las funciones de base suelen ser simples potencias enteras,  $f_{\lambda}(x)=x^{\lambda}$ . En el caso más habitual, el ajuste se hace a una recta, de manera que las funciones de base son simplemente  $f_0(x)=1$ ,  $f_1(x)=x$ , y las ecuaciones normales se reducen a:

$$\left[ \sum x_i \right] a_0 + \left[ \sum x_i^2 \right] a_1 = \sum x_i y_i \quad (1.5)$$

$$[n] a_0 + \left[ \sum x_i \right] a_1 = \sum y_i$$

siendo  $n$  el número de datos, ya que  $\sum_{i=1}^n 1 = n$ . Al resolver estas ecuaciones

normales obtenemos los valores de los coeficientes  $a_1$  y  $a_0$  de la recta  $y = a_1 x + a_0$  ajustada:

$$a_1 = \frac{\left( n \sum x_i y_i \right) - \left( \sum x_i \cdot \sum y_i \right)}{D} \quad (1.6.a)$$

$$a_0 = \frac{\left( \sum x_i^2 \cdot \sum y_i \right) - \left( \sum x_i y_i \cdot \sum x_i \right)}{D} \quad (1.6.b)$$

donde:

$$D = n \sum x_i^2 - \left( \sum x_i \right)^2 \quad (1.6.c)$$

### 1.3 Función de Hamilton y función de Lagrange

Las aplicaciones de la ecuación de Newton ( $F = m \cdot a$ ) han de realizarse necesariamente en coordenadas cartesianas, lo que limita grandemente su utilidad. Cuando quieren tratarse problemas de Mecánica Clásica en otras coordenadas -por ejemplo, en coordenadas polares- es preciso sustituir el formalismo newtoniano por otros que estén adaptados al uso de coordenadas generalizadas,

$$q_1 = q_1(x_i, y_i, z_i)$$

$$q_2 = q_2(x_i, y_i, z_i)$$

$$q_{3N} = q_{3N}(x_i, y_i, z_i)$$

de las que las coordenadas polares son el ejemplo más conocido:

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta = \arccos\left(z / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) \\ \varphi = \arctg(y / x) \end{cases}$$

Uno de estos formalismos está basado en la función Hamiltoniana:

$$H(p_i, q_i, t) = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \dot{q}_{\lambda} - L(q_{\lambda}, \dot{q}_{\lambda}, t) \quad (1.7)$$

en la cual  $p_{\lambda}$  son los momentos conjugados de las coordenadas  $q_{\lambda}$ :

$$p_{\lambda} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\lambda}} \quad (1.8)$$

y  $L$  la función Lagrangiana. En los sistemas para cuyo movimiento exista un potencial  $V = V(q_i)$ , la lagrangiana es, simplemente:

$$L = T - V = \sum \frac{1}{2} m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) - V(q_{\lambda}) \quad (1.9)$$

Obsérvese que en esta definición, la energía cinética  $T$  está expresada normalmente en coordenadas cartesianas mientras que la potencial  $V$  puede

venir en coordenadas generalizadas. Para poder aplicarla es necesario reexpresar  $T(x_i, y_i, z_i)$  en términos de  $q_\lambda$  y  $\dot{q}_\lambda$ .

El movimiento queda determinado, en la mecánica de Hamilton, por las ecuaciones canónicas:

$$\frac{\partial H}{\partial p_\lambda} = \dot{q}_\lambda, \quad \frac{\partial H}{\partial q_\lambda} = -\dot{p}_\lambda \quad (1.10)$$

que convenientemente manejadas permiten obtener, tal y como se ve en los problemas 1.1 y 1.2, las ecuaciones del movimiento  $q_\lambda = f(t)$  en todos los problemas en que podían obtenerse mediante la mecánica newtoniana y en muchos otros en que ésta resultaba inaplicable.

Cuando el sistema estudiado posee un potencial  $V=V(q_i)$  la función de Hamilton es la suma de las energías cinética y potencial:

$$H = T + V = \sum_i \frac{1}{2} m_i \left( \dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2 \right) + V \quad (1.11)$$

y los momentos conjugados  $p_\lambda$  son las derivadas de la energía cinética con respecto a las velocidades generalizadas  $\dot{q}_\lambda$ ,

$$p_\lambda = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_\lambda} \quad (1.12)$$

## 1.4 Partículas y ondas

Hasta comienzos del presente siglo todos los entes físicos se suponían clasificables -al menos en principio- como partículas o como ondas. Las primeras se estudiaban mediante las leyes de la dinámica contenidas en las *ecuaciones de Hamilton* (1.10) o sus alternativas como las ecuaciones de Lagrange.

Las ondas, por su parte, estaban caracterizadas por una función de las coordenadas y del tiempo  $\Psi(\vec{r}, t)$ , que debía cumplir la ecuación de las ondas clásicas:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1.13)$$

## 1.5 Efecto fotoeléctrico

La emisión fotoeléctrica se produce cuando una radiación de frecuencia adecuada incide sobre la materia. Tiene las siguientes características:

- La emisión de electrones sólo se produce si la radiación tiene una frecuencia superior a un umbral  $\nu_0$ , característico de la sustancia empleada como blanco.
- La energía cinética máxima de los electrones emitidos es proporcional a la diferencia  $(\nu - \nu_0)$  entre la frecuencia de la luz empleada y la frecuencia umbral  $\nu_0$ .
- La intensidad de la luz incidente determina el número de electrones emitidos, pero no guarda relación con su energía cinética.
- La emisión de electrones es prácticamente instantánea.

En 1905, Einstein consiguió explicar todas estas características aplicando las ideas de Planck sobre la cuantización de la luz, y obtuvo la ecuación:

$$T = h \nu - W = h (\nu - \nu_0) \quad (1.14)$$

que predice la energía cinética de los electrones emitidos por efecto fotoeléctrico.

## 1.6 Ondas materiales

Louis De Broglie sugirió, en 1923, que el movimiento de los electrones podría tener un aspecto ondulatorio. En su teoría, un electrón de masa  $m$  y velocidad  $v$  tiene una longitud de onda asociada:

$$\lambda = \frac{h}{(2mT)^{1/2}} = \frac{h}{p} \quad (1.15)$$

en la que  $p$  es su momento lineal y  $h$  es la constante de Planck.

## 1.7 Principio de Incertidumbre

Hacia 1927, Werner Heisenberg observó que la mayoría de las paradojas relacionadas con el comportamiento de los entes cuánticos se relacionan con la imposibilidad de medir las magnitudes referentes a sistemas microscópicos (como la posición de los electrones), *sin perturbarlos significativamente*. De su análisis se deduce, entre otras cosas, que

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq h \quad (1.16)$$

lo que constituye la primera relación de incertidumbre de Heisenberg. Asimismo se deduce que:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h \quad (1.17)$$

en donde  $\Delta E$  representa la incertidumbre con que se conoce la energía de un estado y  $\Delta t$  la incertidumbre en la duración de este estado.

## Ejercicios Resueltos

### Problema 1.1



Hallar la ecuación del movimiento  $x = x(t)$ , de una partícula de masa  $m$ , sometida a un potencial  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ , aplicando las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad , \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$$

y particularizarla para un caso en que la velocidad en el instante  $t = t_0$  sea nula y la posición valga  $x(t_0) = x_0$ .

La primera etapa para resolver este tipo de problemas *de forma general*, consiste en expresar la función lagrangiana,  $L$ , como función de coordenadas  $q$ , velocidades  $\dot{q} = dq/dt$  y tiempo,  $L=L(q, \dot{q}, t)$ . A continuación se obtienen los momentos generalizados:

$$p_i = \frac{\partial L(q_i, \dot{q}_i, t)}{\partial \dot{q}_i}$$

y con ellos se forma la función hamiltoniana,  $H$ , mediante su definición:

$$H(p, q, t) = \sum_i \dot{q}_i p_i - L(q, \dot{q}, t)$$

Finalmente, se sustituye  $H$  en las ecuaciones canónicas (las del enunciado del problema) para obtener, a partir de ellas, las ecuaciones de movimiento.

En los sistemas en los que el potencial no depende de las velocidades, como es el caso propuesto, el problema es especialmente sencillo pues la función de Hamilton  $H$  coincide con la energía total, luego:

$$H = T + V = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2$$

y,  $L = T - V$ , de manera que, al ser  $\frac{\partial V}{\partial \dot{x}} = 0$ :

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m \dot{x}$$

y:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

Sustituyendo en las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m} = \dot{x} \quad ; \quad \frac{\partial H}{\partial x} = kx = -\dot{p}_x$$

obtenemos:



$$\dot{x} = \frac{p_x}{m} \quad ; \quad \dot{p}_x = -kx$$

La primera ecuación nos devuelve, simplemente, la misma definición del impulso  $p_x$  que habíamos empleado. Combinada con la segunda, da lugar a una ecuación diferencial homogénea de segundo orden:

$$\frac{d(m v_x)}{dt} = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad ; \quad \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{m} x = 0$$

de la que podrá extraerse la relación  $x = f(t)$  por el procedimiento indicado en la sección 1.1. Esto es, se ensayan soluciones de tipo  $x = \exp(\lambda t)$  y se determinan los valores adecuados del parámetro  $\lambda$ .

Sustituimos el valor de  $\dot{x} = \lambda \exp(\lambda t)$  y  $\ddot{x} = \lambda^2 \exp(\lambda t)$  en la ecuación diferencial:

$$\lambda^2 \exp(\lambda t) + \frac{k}{m} \exp(\lambda t) = 0 \quad ; \quad \left( \lambda^2 + \frac{k}{m} \right) \exp(\lambda t) = 0$$

luego, para que  $x = \exp(\lambda t)$  cumpla la ecuación debe ser:

$$\lambda^2 + \frac{k}{m} = 0 \quad ; \quad \lambda = \pm \sqrt{-\frac{k}{m}} = \pm i \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Como la solución general de una ecuación diferencial de *segundo* orden es una combinación de *dos* soluciones particulares,  $x(t)$  debe ser:

$$x(t) = A \exp\left(+i \sqrt{\frac{k}{m}} t\right) + B \exp\left(-i \sqrt{\frac{k}{m}} t\right)$$

Ahora bien, la función  $x(t)$  obtenida es una solución general de la ecuación diferencial que determina el movimiento, que contiene soluciones particulares válidas y otras que no lo son. Las soluciones aceptables deben cumplir las condiciones iniciales impuestas al movimiento, y ello sólo ocurre para determinados valores de las constantes A y B. En esta caso, para calcular las constantes A y B, debe tenerse en cuenta que si la velocidad es nula ( $\dot{x} = 0$ ) cuando  $t = t_0$ , entonces:

$$\dot{x} = A i \omega \exp(i \omega t) - B i \omega \exp(-i \omega t) \quad \text{donde } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$0 = A i \omega \exp(i \omega t_0) - B i \omega \exp(-i \omega t_0) \Rightarrow A \exp(i \omega t_0) = B \exp(-i \omega t_0)$$

$$A = B \exp(-2i \omega t_0)$$

y, por otro lado, si para  $t = t_0$  el valor de  $x$  es  $x_0$ :

$$x_0 = A \exp(i \omega t_0) + B \exp(-i \omega t_0) = 2B \exp(-i \omega t_0) \Rightarrow B = \frac{x_0}{2} \exp(i \omega t_0)$$

luego el valor de  $A$  vendrá dado por:

$$A = \frac{x_0}{2} \exp(i \omega t_0) \exp(-2i \omega t_0) = \frac{x_0}{2} \exp(-i \omega t_0)$$

Si sustituimos el valor de  $A$  y el de  $B$  en la solución general, obtenemos:

$$\begin{aligned} x &= \frac{x_0}{2} \exp(-i \omega t_0) \exp(i \omega t) + \frac{x_0}{2} \exp(i \omega t_0) \exp(-i \omega t) \\ &= \frac{x_0}{2} [\exp(i \omega(t - t_0)) + \exp(-i \omega(t - t_0))] \end{aligned}$$

y como, según la fórmula de Euler,  $\exp(i \alpha) + \exp(-i \alpha) = 2 \cos \alpha$ , se tiene:

$$x = x_0 \cos[\omega(t - t_0)]$$

Es decir, una partícula en las condiciones propuestas en el problema ejecutará un *movimiento armónico*.

Obsérvese que el problema resuelto es especialmente sencillo, y que podría haberse planteado más fácilmente en el marco de la versión newtoniana de la Mecánica clásica ( $F = m \cdot a$ , etc.). Sin embargo, el procedimiento explicado aquí tiene la ventaja de poderse aplicar en casos en que la versión newtoniana conduce a ecuaciones irresolubles, mientras que el empleo de coordenadas adecuadamente escogidas conduce a ecuaciones resolubles. Es decir, el procedimiento explicado aquí se puede aplicar en coordenadas no cartesianas, y ésta es su gran ventaja.

**Problema 1.2**


Hallar la función de Hamilton,  $H$ , de una partícula sometida a un potencial de tipo  $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$ , en coordenadas polares esféricas.

Expresarla en *forma canónica*, esto es, en términos de las coordenadas  $r$ ,  $\theta$  y  $\varphi$  y sus momentos conjugados  $p_r$ ,  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$ . (El momento  $p_i$  conjugado de una coordenada  $q_i$  es la derivada de  $H$  respecto a  $\dot{q}_i$ ,  $p_i = \partial H / \partial \dot{q}_i$ ).

Sabemos que  $H=T+V$ , donde  $V = \frac{1}{2}kr^2$ . Necesitamos expresar la energía cinética,  $T$ , en coordenadas polares esféricas.

$$\begin{cases} x = r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \\ y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

calculamos las derivadas:

$$\dot{x} = \dot{r} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \cos \theta \cos \varphi - r \dot{\varphi} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi$$

$$\dot{y} = \dot{r} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi + r \dot{\theta} \cos \theta \operatorname{sen} \varphi + r \dot{\varphi} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi$$

$$\dot{z} = \dot{r} \cos \theta - r \dot{\theta} \operatorname{sen} \theta$$

y sus cuadrados:

$$\begin{aligned} \dot{x}^2 &= \dot{r}^2 (\operatorname{sen} \theta \cos \varphi)^2 + \dot{\theta}^2 (r \cos \theta \cos \varphi)^2 - \dot{\varphi}^2 (r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi)^2 \\ &+ 2 \left( \dot{r} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \right) \left( r \dot{\theta} \cos \theta \cos \varphi \right) - 2 \left( r \dot{\theta} \cos \theta \cos \varphi \right) \left( r \dot{\varphi} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \right) \end{aligned}$$

$$-2 \left( \dot{r} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \right) \left( r \dot{\varphi} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \right)$$

$$\dot{y}^2 = \dot{r}^2 (\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi)^2 + \dot{\theta}^2 (r \cos \theta \operatorname{sen} \varphi)^2 - \dot{\varphi}^2 (r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi)^2$$

$$+ 2 \left( \dot{r} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \right) \left( r \dot{\theta} \cos \theta \operatorname{sen} \varphi \right) + 2 \left( r \dot{\theta} \cos \theta \operatorname{sen} \varphi \right) \left( r \dot{\varphi} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \right)$$

$$+ 2 \left( \dot{r} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \right) \left( r \dot{\varphi} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \right)$$

$$\dot{z}^2 = \dot{r}^2 \cos^2 \theta - \dot{\theta}^2 (r \operatorname{sen} \theta)^2 - 2 \left( \dot{r} \cos \theta \right) \left( r \dot{\theta} \operatorname{sen} \theta \right)$$

si ahora efectuamos la suma:

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \dot{r}^2 \left[ \operatorname{sen}^2 \theta (\cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi) + \cos^2 \theta \right]$$

$$+ \dot{\theta}^2 \left[ r^2 \left[ \cos^2 \theta (\cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi) + \operatorname{sen}^2 \theta \right] \right]$$

$$+ \dot{\varphi}^2 \left[ r^2 \operatorname{sen}^2 \theta (\operatorname{sen}^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \right]$$

$$+ 2r\dot{r}\dot{\theta} \left[ \operatorname{sen} \theta \cos \theta (\cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi) - \operatorname{sen} \theta \cos \theta \right]$$

$$+ 2r^2\dot{\theta}\dot{\varphi} \left[ \cos \theta \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \operatorname{sen} \varphi - \cos \theta \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \operatorname{sen} \varphi \right]$$

$$+ 2r\dot{r}\dot{\varphi} \left[ \operatorname{sen}^2 \theta \cos \varphi \operatorname{sen} \varphi - \operatorname{sen}^2 \theta \cos \varphi \operatorname{sen} \varphi \right]$$

$$= \dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \dot{\varphi}^2$$

por lo tanto, la energía cinética en coordenadas polares vale:

$$T = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \dot{\varphi}^2)$$

y la función hamiltoniana es:

$$H = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \dot{\varphi}^2) + k \frac{r^2}{2}$$

Ahora bien, esta expresión no es todavía la adecuada para aplicar las ecuaciones de Hamilton, pues depende de las velocidades  $\dot{r}$ ,  $\dot{\theta}$  y  $\dot{\varphi}$ , en vez de los momentos  $p_r$ ,  $p_\theta$  y  $p_\varphi$ . Los momentos generalizados se calculan mediante la fórmula  $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$  y como en este caso  $\partial L / \partial \dot{q}_i = \partial H / \partial \dot{q}_i$ , obtenemos:

$$p_r = \frac{\partial H}{\partial \dot{r}} = m \dot{r}$$

$$p_\theta = \frac{\partial H}{\partial \dot{\theta}} = m r^2 \dot{\theta}$$

$$p_\varphi = \frac{\partial H}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \dot{\varphi}$$

ahora podemos despejar de estas expresiones  $\dot{r}$ ,  $\dot{\theta}$  y  $\dot{\varphi}$  y elevarlas al cuadrado,

$$\dot{r}^2 = \frac{p_r^2}{m^2}$$

$$\dot{\theta}^2 = \frac{p_\theta^2}{m^2 r^4}$$

$$\dot{\varphi}^2 = \frac{p_\varphi^2}{m^2 r^4 \operatorname{sen}^4 \theta}$$

lo que permite escribir la función de Hamilton en *forma canónica*, es decir lista para aplicar las ecuaciones de Hamilton:

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2 \operatorname{sen}^2 \theta} + k \frac{r^2}{2}$$

El uso de esta expresión para obtener las relaciones  $r = r(t)$ ,  $\theta = \theta(t)$  y  $\varphi = \varphi(t)$  es análogo al uso de la expresión  $H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2m}$  en el problema 1.1, sólo que más complicado desde el punto de vista matemático. La forma de hacerlo puede verse en *M. Fernández, "Química Cuántica", UNED 1977* (Capítulo 1, sec. 6), o en muchos de los textos de Dinámica Analítica.

### Problema 1.3



**En una experiencia de efecto fotoeléctrico se han obtenido los siguientes valores para la energía cinética de los electrones emitidos al emplear luz de diferentes longitudes de onda:**

$\lambda(\text{Å})$	$T(\text{eV})$
3000	1.85
3255	1.58
3570	1.20
4000	0.82
4545	0.43

**Hallar, con estos datos, el valor de la constante de Planck y la energía de extracción,  $W$ , del metal empleado en el experimento (sodio). Estimar el error con que estos datos permiten calcular la constante de Planck  $h$ .**

Sabemos que  $h\nu = h\nu_0 + T$ , luego,

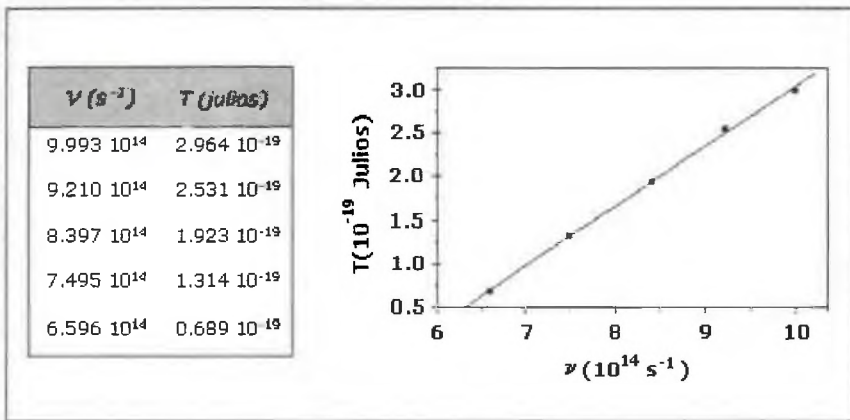
$$T = h(\nu - \nu_0) = h\nu - W$$

donde  $\nu_0$  es la frecuencia umbral y  $W$  la energía de extracción.

Si representásemos gráficamente la energía cinética,  $T$ , frente a la frecuencia de la radiación,  $\nu$ , deberíamos obtener una recta cuya pendiente suministraría el valor de  $h$  y cuya ordenada en el origen daría el valor de  $W$ . Los errores experimentales harán que los datos no se ajusten exactamente a

una recta, de manera que de la dispersión de los datos respecto a la mejor recta que podamos ajustar podremos deducir el error cometido.

Recordando que la velocidad de la luz es  $c = 2.997\,924 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$  y que  $1\text{eV} = 1.602\,177 \times 10^{-19} \text{ J}$ , podemos escribir la tabla de la figura 1.1 y realizar gráficamente el ajuste que se ve en esa figura. Ahora bien, el procedimiento gráfico es algo impreciso y, además, no permite estimar bien las cotas de error de los parámetros obtenidos. Es mejor recurrir a *un ajuste por mínimos cuadrados* del tipo indicado en el apartado 1.2.



**Figura 1.1.** Datos empleados para calcular la constante  $h$  y aspecto gráfico del ajuste usado ( $\nu = c/\lambda$ ,  $T(\text{Julios}) = E(\text{eV}) \cdot 1.602177 \cdot 10^{-19}$ ).

En el ajuste mínimo cuadrático de una recta  $y = a_0 + a_1x$ , los valores de los coeficientes son:

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - \left( \sum x_i \right)^2} \quad a_0 = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i y_i \cdot \sum x_i}{n \sum x_i^2 - \left( \sum x_i \right)^2}$$

El error probable que se comete en los puntos ajustados es:

$$r_e = 0.6745 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-2}}$$

siendo  $d_i$ , la desviación obtenida para cada dato, esto es

$$d_i = y_i^{\text{cal}} - y_i$$

El error esperado para los coeficientes obtenidos es:

$$\varepsilon(a_1) = r_e \sqrt{\frac{n}{D}} \quad \varepsilon(a_0) = r_e \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{D}}$$

Hoy en día existen muchas calculadoras que realizan estas operaciones automáticamente, así como programas, como UCA-AMC, que pueden usarse en un ordenador personal. Si, a efectos aclaratorios, realizamos los cálculos "a mano" conviene construir una tabla como la siguiente:

$x_i$	$y_i$	$x_i^2$	$x_i y_i$
$9.993 \times 10^{14}$	$2.964 \times 10^{-19}$	$99.860 \times 10^{28}$	$29.619 \times 10^{-5}$
$9.210 \times 10^{14}$	$2.531 \times 10^{-19}$	$84.824 \times 10^{28}$	$23.311 \times 10^{-5}$
$8.397 \times 10^{14}$	$1.923 \times 10^{-19}$	$70.510 \times 10^{28}$	$6.147 \times 10^{-5}$
$7.495 \times 10^{14}$	$1.314 \times 10^{-19}$	$56.175 \times 10^{28}$	$9.848 \times 10^{-5}$
$6.596 \times 10^{14}$	$0.689 \times 10^{-19}$	$43.507 \times 10^{28}$	$4.545 \times 10^{-5}$
$\Sigma$ $41.691 \times 10^{14}$	$9.421 \times 10^{-19}$	$354.876 \times 10^{28}$	$83.471 \times 10^{-5}$

a partir de la cual se obtiene el valor del denominador que aparece en  $a_0$  y  $a_1$ :

$$D = 5 (354.876 \times 10^{28}) - (41.691 \times 10^{14})^2 = 36.24 \times 10^{28}$$

y con éste, el valor de  $a_1=h$  y de  $a_0=-W$ :

$$\bar{a}_1 = \frac{5(83.471 \times 10^{-5}) - (41.691 \times 10^{14})(9.421 \times 10^{-19})}{36.24 \times 10^{28}} = 6.7836 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$



$$a_0 = \frac{(354.876 \times 10^{28})(9.421 \times 10^{-19}) - (83.471 \times 10^{-5})(41.691 \times 10^{14})}{36.24 \times 10^{28}}$$

$$= -3.772 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Para estimar los errores con que obtenemos la constante  $h$  ( $=a_1$ ) y la energía  $W$  ( $=a_0$ ) calculamos las desviaciones y sus cuadrados, tal y como aparece en la siguiente tabla en las que las  $y_i^{\text{cal}}$  se obtienen mediante la ecuación de la recta ajustada:

$$y_i^{\text{cal}} = -3.772 \cdot 10^{-19} + 6.7836 \cdot 10^{-34} v_i$$

$y_{\text{cal}}$	$d = y_i^{\text{cal}} - y_i$	$d^2$
$3.007 \times 10^{-19}$	$0.043 \times 10^{-19}$	$1.849 \times 10^{-41}$
$2.476 \times 10^{-19}$	$-0.055 \times 10^{-19}$	$3.025 \times 10^{-41}$
$1.925 \times 10^{-19}$	$0.002 \times 10^{-19}$	$0.004 \times 10^{-41}$
$1.312 \times 10^{-19}$	$-0.002 \times 10^{-19}$	$0.004 \times 10^{-41}$
$0.703 \times 10^{-19}$	$0.014 \times 10^{-19}$	$0.196 \times 10^{-41}$
$\Sigma$		$5.078 \times 10^{-41}$

Finalmente:

$$r_e = 0.6745 \sqrt{\frac{5.078 \times 10^{-41}}{5 - 2}} = 2.775 \times 10^{-21}$$

por tanto,

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon(a_1) = 2.775 \times 10^{-21} \sqrt{\frac{5}{36.24 \times 10^{28}}} = 0.1 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \\ \varepsilon(a_0) = 2.775 \times 10^{-21} \sqrt{\frac{3.5487 \times 10^{30}}{36.24 \times 10^{28}}} = 0.087 \times 10^{-19} = 0.09 \times 10^{-19} \text{ J} \end{array} \right.$$

de manera que los valores de  $h$  y  $W$ , con sus errores, son:

$$h = (6.7 \pm 0.1) 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$W = (3.77 \pm 0.09) 10^{-19} \text{ J}$$

Obsérvese que la constante de Planck se obtiene con un margen de error muy considerable. Hoy en día, a partir de experiencias de otros tipos se sabe que:

$$h = (6.626075 \pm 0.000005) 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

### Problema 1.4



Calcular la longitud de onda asociada a los electrones del experimento de Davisson y Germer, sabiendo que eran acelerados por una diferencia de potencial de 54 voltios. b) ¿Cuál hubiera sido la longitud de onda si la diferencia de potencial hubiese sido 5400 voltios?. c) ¿Es importante distinguir, en este problema, entre masa en reposo  $m_0$  y masa relativista?. La masa relativista vale:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

a) Si el electrón está acelerado por un potencial de 54 V, su energía cinética será  $T = 54 \text{ eV} = 8.651\,757 \times 10^{-18} \text{ Julios}$ , y como  $T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ , su momento será  $p = \sqrt{2mT}$ . Según De Broglie  $\lambda = \frac{h}{p}$ , de manera que:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mT}} = \frac{6.626075 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{\sqrt{2(9.109386 \times 10^{-31} \text{ Kg})(8.651757 \times 10^{-18} \text{ J})}}$$

$$\lambda = 1.669 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.669 \text{ \AA}$$

lo que corresponde a la zona de los rayos X "duros".

b) Resolviendo igual que en el apartado anterior, siendo su energía cinética en este caso  $T = 5400 \text{ eV} = 8.651757 \times 10^{-16} \text{ Julios}$ , se obtiene:

$$\lambda = 1.669 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.1669 \text{ \AA}$$

Todavía en la zona de rayos X, pero ya muy cerca de la radiación gamma.

c) Calculamos las velocidades de esos electrones

$$v = \sqrt{\frac{2T}{m}} \quad \begin{cases} v_{(54\text{eV})} = 4.358 \times 10^6 \text{ m/s} \\ v_{(5400\text{eV})} = 4.358 \times 10^7 \text{ m/s} \end{cases}$$

como  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ , la relación  $v/c$  vale 0.0145 en el primer caso y 0.145 en el segundo. Sabemos por el enunciado del problema que

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}, \text{ luego:}$$

$e_{(54\text{eV})} \Rightarrow m = 1.0001 m_0$ , lo que significa que se puede despreciar el efecto relativista, ya que corresponde a un error de 1 parte por 10000 o dicho de otro modo un 0.01%. Este error es pequeño frente al que afecta a los datos empleados (54 eV significa  $54 \pm 0.5$ , esto es aproximadamente un 1% de error).

$e_{(5400\text{eV})} \Rightarrow m = 1.011 m_0$ , lo que significa que podría ser útil considerarlo ya que un error del 1% puede ser parecido al que afecta a los datos. Se habría obtenido  $\lambda = \lambda_0 \sqrt{m/m_0}$ , esto es  $0.1678 \text{ \AA}$  en vez de  $0.1669 \text{ \AA}$ .

**Problema 1.5**


¿Cuál debe ser la indeterminación en la posición de un fotón de  $1 \text{ \AA}$  de longitud de onda, si ésta se conoce con una precisión de 1 en  $10^6$ ? Tomar  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ , como constante del principio de incertidumbre.

El problema indica que la longitud de onda se conoce con un error relativo  $\Delta\lambda = \frac{1}{10^6}$ , y el mismo error se comete en el momento,  $p$ . Esto es debido a que el error relativo de un cociente es la suma de los errores relativos del numerador y denominador. Así pues, como  $p = \frac{h}{\lambda}$ ,  $\varepsilon_p = \varepsilon_h + \varepsilon_\lambda$ , despreciando  $\varepsilon_h$  queda que  $\varepsilon_p = \varepsilon_\lambda$ . Por lo tanto  $\Delta p = 10^{-6}p$ . El valor de  $p$  lo obtenemos mediante la fórmula de De Broglie,

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{10^{-10} \text{ m}} = 6.62 \times 10^{-24} \text{ Kgms}^{-1}$$

luego:

$$\Delta p = 10^{-6} (6.62 \times 10^{-24} \text{ Kgms}^{-1}) = 6.62 \times 10^{-30} \text{ Kgms}^{-1}$$

Aplicando el principio de incertidumbre,

$$\Delta p \Delta x \geq h$$

$$\Delta x \geq \frac{h}{\Delta p} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{6.62 \times 10^{-30} \text{ Kgms}^{-1}} \approx 10^{-4} \text{ m}$$

Así pues la indeterminación en la posición del fotón es  $\Delta x \approx 10^{-4} \text{ m}$ , y crecerá a medida que aumentemos la precisión de la medida de su longitud de onda  $\lambda$ .

Obsérvese, por otra parte, que  $10^{-4} \text{ m}$  es mucho mayor que el tamaño atómico (que es del orden de  $10^{-10} \text{ m}$ ). Eso significa que no es posible usar radiaciones de estas características para determinar la posición de los electrones atómicos o moleculares.

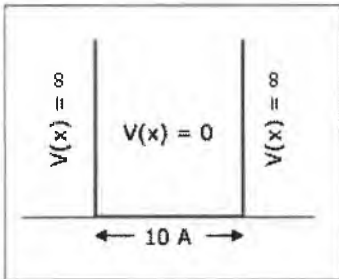
**Problema 1.6**



**Estimar, aplicando el principio de incertidumbre, el orden de magnitud de las velocidades mínimas de un electrón, y de un protón, confinados en una región del espacio de  $10 \text{ \AA}$  de anchura. Estimar el orden de magnitud de la energía mínima que podría poseer cada uno de ellos.**

El sistema propuesto es un ejemplo de lo que suele denominarse una *caja de potencial*, para la cual  $V(x)=\infty$  fuera de los límites permitidos y  $V(x)=0$  (o cualquier valor constante) dentro de ellos.

Una partícula clásica que se moviera en una caja con una energía determinada lo haría rebotando entre sus límites, con velocidad constante en módulo si el potencial es constante. Como la energía depende del cuadrado del impulso,  $E = p^2/2m$ , si conocemos la energía conoceremos el módulo del impulso pero no su sentido ( $\pm p$ ) de manera que, habrá una incertidumbre en la componente  $p_x$  del impulso:



**Figura 1.2.** Esquema de la caja de potencial

$$\Delta p = 2 |p| = 2m |v|.$$

Como, por otra parte, la partícula está obligada a moverse en un recinto  $0 < x < L$ ,

con  $L = 10 \text{ \AA}$ , tendremos una incertidumbre en su posición  $\Delta x \approx L$ .

En principio consideramos que estas partículas tienen un momento  $p = m \cdot v$ . La incertidumbre en el momento se relaciona con la incertidumbre en la velocidad por:

$$\Delta p = m \Delta v,$$

y como, según el principio de incertidumbre:

$$\Delta x \Delta p \geq h,$$

sustituyendo  $\Delta p_x$  e  $\Delta x$  por sus valores, se ve que debe ser:

$$L \cdot 2mv \geq h$$

o lo que es lo mismo  $v \geq \frac{h}{2mL}$ . Ahora ya podemos estimar el orden de magnitud de las velocidades mínimas del electrón y del protón sin más que sustituir las variables por su valor en cada caso:

$$v_{e^-} \geq \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{2 (10^{-9})(9.10 \times 10^{-31} \text{ Kg})} = 3.64 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$$

$$v_{p^+} \geq \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{2 (10^{-9})(1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg})} = 1.98 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$$

El cálculo de la energía mínima que puede poseer el electrón en la "caja" considerada es ahora sencillo. Si se supone que en la zona permitida

$0 < x < L$  no actúa ningún potencial, la energía será energía cinética,  $T = \frac{1}{2}mv^2$ .

Acaba de verse que el módulo de la velocidad no puede ser menor que  $3.64 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$  para el electrón y  $1.98 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$  para el protón, de manera que

sustituyendo  $v \geq v_0$ , siendo  $v_0$  la velocidad mínima calculada, en  $T \geq \frac{1}{2}mv_0^2$ :

$$T_{e^-} \geq \frac{1}{2}(9.10 \times 10^{-31} \text{ Kg})(3.64 \times 10^5 \text{ ms}^{-1})^2$$

$$T_{e^-} \geq 6.02 \times 10^{-20} \text{ Julios} \approx 0.37 \text{ eV} \approx 3030 \text{ cm}^{-1}$$

y, análogamente

$$T_{p^+} \geq 3.3 \times 10^{-21} \text{ Julios} \approx 0.0206 \text{ eV} \approx 166 \text{ cm}^{-1}$$

donde se ha aplicado que  $1 \text{ eV} = 1.6021892 \times 10^{-19} \text{ J} = 8065.48 \text{ cm}^{-1}$ . (Para medir la energía de los electrones o los núcleos de las moléculas no suele emplearse el julio, sino el electronvoltio eV o el  $\text{cm}^{-1}$ ).

Nótese que la energía que hemos calculado es la *mínima permitida por el principio de incertidumbre*, pero éste no prohíbe que el electrón pueda poseer energías más altas. A la energía mínima que hemos calculado se le

llama en muchos textos *energía residual* y es la que se conservaría en el cero absoluto de temperatura.

**Problema 1.7**


**Estimar, aplicando exclusivamente el Principio de Incertidumbre, cual puede ser el orden de magnitud (en eV), de la energía del estado fundamental de un electrón confinado en una caja cúbica de 5 Å de arista.**

Dado que la caja tiene un potencial nulo en su interior (recuerde el problema 1.6), podemos suponer que el electrón sólo posee energía cinética,

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Para la dirección x:

$$T_x = \frac{p_x^2}{2m}$$

El principio de incertidumbre indica que  $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$ , o lo que es lo mismo que  $\Delta p_x \geq \frac{h}{\Delta x}$ . Por analogía con el problema monodimensional 1.5, podemos suponer  $\Delta p_x \approx 2p_x$  luego  $p_x \geq \frac{h}{2\Delta x}$ , y por lo tanto:

$$T_x = \frac{p_x^2}{2m} \geq \frac{\left(\frac{h}{2\Delta x}\right)^2}{2m} = \frac{h^2}{8m(\Delta x)^2}$$

Para las otras direcciones pueden obtenerse expresiones similares:

$$T_y \geq \frac{h^2}{8m(\Delta y)^2}$$

$$T_z \geq \frac{h^2}{8m(\Delta z)^2}$$

Las incertidumbres en las coordenadas  $x, y, z$  pueden suponerse iguales a las dimensiones de la caja, esto es  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 5 \times 10^{-10}$ . Por consiguiente:

$$T \geq 3 \frac{h^2}{8m(\Delta x)^2} = \frac{3(6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{8(9.109534 \times 10^{-31} \text{ Kg})(5 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 0.723 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$T \geq 0.723 \times 10^{-18} \text{ J} = 4.5 \text{ eV}$$

Nótese que la *energía es del mismo orden que las energías de ionización atómicas*. Ello es debido a que éstas son, a su vez, del mismo orden que las energías cinéticas electrónicas.



## Capítulo II:

# Elementos de Mecánica Ondulatoria

---

---

- *Ondas clásicas*
- *Grupos de ondas*
- *Paquetes de ondas*
- *Ondas materiales*
- *Incertidumbre energía-tiempo*
- *Cuerda vibrante. Separación de variables*

---

### Teoría Básica

#### 2.1 Ondas clásicas

La ecuación de las ondas clásicas es una de las más importantes de la Física, por la gran cantidad de fenómenos que se encuentran relacionados con ella. Tiene la forma:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

en la cual  $\Psi(x,y,z,t)$  es la función de ondas,  $u$  es la velocidad de propagación de éstas, y  $\nabla^2$  es el operador laplaciano:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.2)$$

En general, se llama onda clásica a cualquier solución de la ecuación (2.1). Un caso particular importante es la onda simple:

$$\Psi(x, t) = A \cos(\omega t - \omega x/u) \quad (2.3)$$

A menudo se escribe la ecuación (2.3) en función de otros parámetros equivalentes a  $\omega$  y  $u$ , como:

- La frecuencia:  $\nu = \omega/2\pi$
- El periodo:  $T = 2\pi/\omega = 1/\nu$
- La longitud de onda:  $\lambda = uT = 2\pi u/\omega$
- El "vector" de ondas:  $k = \omega/u = 2\pi/\lambda$
- El número de ondas:  $\alpha = 1/\lambda$

Así, por ejemplo, podemos reescribir la onda simple (2.3) de otras formas:

$$\Psi(x, t) = A \cos(\omega t - kx) = A \cos\left(\frac{2\pi t}{T} - \frac{2\pi x}{\lambda}\right) = \dots \quad (2.4)$$

sin que ello signifique que sea una onda diferente.

## 2.2 Grupos y Paquetes de ondas.

Una forma de obtener ondas de forma más general que la (2.3), consiste en combinar varias ondas simples de distinta frecuencia:

$$\Psi(x, t) = \sum_n A_n \cos(\omega_n t - k_n x) \quad (2.5)$$

en las que  $k_n = \omega_n/u$ .

Cuando se combinan ondas simples con frecuencias infinitesimalmente próximas, la suma (2.5) queda sustituida por una integral:

$$\Psi(x, t) = \int A(\omega) \cos(\omega t - kx) d\omega \quad (2.6)$$

Las combinaciones (2.5) ó (2.6) se llaman *grupos de ondas* y su velocidad de propagación viene dada por:

$$u_g = \frac{\omega_g}{k_g} = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \quad (2.7)$$

Cuando las frecuencias son suficientemente próximas, la velocidad de grupo viene determinada por la derivada:

$$u_g = d\omega/dk \quad (2.8)$$

cuyo valor *puede resultar muy distinto del de la velocidad de las ondas componentes*, a cuyo promedio suele llamarse *velocidad de fase*.

La función  $\omega = f(k)$ , que permite calcular la velocidad de grupo, depende de la clase de ondas y del medio considerado y recibe el nombre de *relación de dispersión*. Un medio se llama *no dispersivo* cuando todas las ondas consideradas se propagan en él a igual velocidad ( $u_g = \text{constante} = u_0$ ) y por tanto la velocidad de grupo coincide con la de las ondas componentes. En este caso la relación de dispersión es

$$\omega = u_0 \cdot k \quad (2.9)$$

Los grupos de ondas se pueden expresar en términos del vector de ondas  $k$ , en vez de la frecuencia  $\omega$ :

$$\Psi(x, t) = \int A(\omega) \cos(\omega t - kx) d\omega = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) \cos(\omega t - kx) dk \quad (2.10)$$

El factor  $\sqrt{2\pi}$  que aparece en (2.10) puede englobarse en el espectro  $g(k)$ , pero resulta útil extraerlo de éste para que  $\Psi(x, t)$  y  $g(k)$  sean un par de transformadas de Fourier escritas en su forma estándar.

El aspecto de un grupo de ondas depende de la forma de su espectro  $g(k)$ , de manera que eligiendo adecuadamente éste, pueden conseguirse grupos que tengan toda la amplitud (y por tanto su energía) localizada en una pequeña región del espacio. Estos grupos son especialmente adecuados para representar a entes cuánticos y reciben el nombre de *paquetes de ondas*. Un tipo de paquete de ondas especialmente interesante es el de espectro gaussiano:

$$g(k) = A \exp\left(-\frac{k - k_0}{\sigma_k}\right)^2 \quad (2.11)$$

En un medio no dispersivo ( $\omega = u_0 \cdot k$ ) un paquete con espectro gaussiano tiene la forma:

$$\psi(x, t) = \text{cte} \cdot \exp\left[-\left(\frac{x - u_0 t}{\sigma_x}\right)^2\right] \cos(\omega_0 t - k_0 x) \quad (2.12)$$

en el que  $\omega_0 = u_0 \cdot k_0$  y  $\sigma_x = 2/\sigma_k$ .

### 2.3 Ondas Materiales

En la teoría de las ondas materiales de De Broglie se admite que debe ser:

$$u \cdot v = c^2 \quad (2.13)$$

siendo "u" la velocidad de fase de las ondas materiales, y "v" la velocidad "mecánica" observable cuando los entes cuánticos se comporten como corpúsculos. Admitiendo, además que las relaciones:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (2.14)$$

$$p = h/\lambda = \hbar k \quad (2.15)$$

sean válidas no sólo para los fotones sino también para los demás entes cuánticos, De Broglie dedujo que la velocidad de un ente cuántico cuando se comporta corpuscularmente, *debe coincidir con la velocidad de grupo de sus ondas materiales*:

$$u_g = v \quad (2.16)$$

Aplicando la expresión relativista del impulso:

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (2.17)$$

la fórmula (2.15) se convierte en:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - (v/c)^2} \quad (2.18)$$

o bien:

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{E^2 - m_0^2 c^4}} \quad (2.19)$$

Para velocidades pequeñas respecto a la de la luz no es necesario emplear la fórmula (2.19) sino que basta suponer  $p = m_0 v$  en vez de (2.17), con lo cual:

$$\lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} \quad (\text{partículas libres}) \quad (2.20)$$

## 2.4 Incertidumbre energía tiempo

A partir del concepto de "ondas materiales" es posible reinterpretar el Principio de Incertidumbre y generalizarlo al par de variables energía y tiempo:

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \hbar \quad (2.21)$$

El concepto de *incertidumbre en la energía* no presenta dificultades de interpretación. La *incertidumbre temporal*,  $\Delta t$ , suele relacionarse con el tiempo necesario para que alguna de las magnitudes medibles del sistema (sus "observables", como suele decirse en Mecánica Cuántica) cambie en una extensión mayor que su propia incertidumbre.

Una consecuencia de la expresión (2.21) es que implica la existencia de un límite para la precisión con que pueden determinarse las frecuencias espectroscópicas. Es lo que se ha llamado *anchura natural* de las rayas espectrales, cuyo origen se debe a que los estados excitados poseen una *vida media* característica,  $\tau_n$ . La relación (2.21) implica entonces que la energía  $E_n$  de cada estado excitado no puede determinarse con mayor precisión que:

$$\Delta E_n \approx \hbar / \tau_n \quad (2.22)$$

Como la frecuencia  $\nu$  que caracteriza cada raya de un espectro se obtiene a partir de la diferencia entre las energías de los niveles implicados en la transición:

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (2.23)$$

cuando  $E_m$  y  $E_n$  están afectadas por incertidumbres del tipo (2.22), la frecuencia de la transición queda afectada a su vez por una incertidumbre:

$$\Delta v \cong \frac{\Delta E_m + \Delta E_n}{h} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right) \quad (2.24)$$

que no puede ser evitada por mucho que se perfeccione el equipo experimental, ya que se trata de un efecto ligado a la naturaleza de la materia.

## 2.5 Cuerda vibrante

La ecuación del movimiento de una cuerda vibrante es un caso particular de la ecuación de ondas (2.1), en el que la velocidad  $u$  vale:

$$u = \sqrt{\frac{T}{\rho}} \quad (2.25)$$

Por consiguiente:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{\rho}{T} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (2.26)$$

siendo "y" el desplazamiento vertical de la cuerda correspondiente a la posición "x", en el instante t:  $y=y(x,t)$ .

Utilizando el *método de separación de variables* se deduce que las soluciones de esta ecuación tienen la forma:

$$y(x,t) = \sum_n C_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cos(\omega_n t) \quad (2.27)$$

con frecuencias:

$$\omega_n = \frac{n\pi}{L} \sqrt{\frac{T}{\rho}} \quad (2.28)$$

y coeficientes  $C_n$  dados por la expresión:

$$C_n = \frac{2}{L} \int_0^L f(x) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (2.29)$$

En resumen, los coeficientes se calculan mediante (2.29) a partir de la forma inicial de la cuerda  $y(x,0)=f(x)$  y luego se sustituyen en (2.27) para poder calcular la forma de la cuerda  $y(x,t_i)$  en cualquier instante  $t=t_i$ . El empleo de (2.29) para determinar los coeficientes del desarrollo en serie de senos de una función arbitraria de periodo  $L$ :

$$f(x) = \sum C_n \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad (2.30)$$

es un ejemplo de *desarrollo de Fourier*.

## Ejercicios Resueltos

### Problema 2.1

**Demostrar que la función  $\Psi(x,y,z,t) = A \operatorname{sen}(ax+by+cz-dt)$  es una onda plana, y hallar su longitud de onda y su velocidad en función de los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$ .**

La función  $\Psi(x,y,z,t)$  es "una onda" si cumple la ecuación:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

Para comprobarlo calculamos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = A \cdot a \cdot \cos(ax + by + cz - dt)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -A a^2 \text{ sen}(ax + by + cz - dt) = -a^2 \Psi$$

Análogamente,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -b^2 \Psi \quad ; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -c^2 \Psi \quad ; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -d^2 \Psi$$

de manera que:

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 \Psi &= -(a^2 + b^2 + c^2) \Psi \\ \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} &= -\frac{d^2}{u^2} \Psi \end{aligned} \right\} \quad \frac{c^2}{u^2} \Psi = (a^2 + b^2 + c^2) \Psi$$

luego  $\Psi$  es solución de la ecuación de ondas *mientras se cumpla que*:

$$u = \frac{d}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}$$

o, dicho de otro modo,  $\Psi$  es una onda con esta velocidad.

Por otra parte,  $\Psi$  es una función periódica (es una función seno) con superficies nodales  $\Psi=0$ , en un instante dado  $t=t_0$ , dadas por la condición

$$a x + b y + c z = d t_0$$

lo que representa un plano perpendicular a un vector  $k$  que tenga por componentes a los parámetros "a", "b" y "c":

$$k = a i + b j + c k$$

y que corta a los ejes de coordenadas en los puntos  $(\frac{d \cdot t_0}{a}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{d \cdot t_0}{b}, 0)$  y  $(0, 0, \frac{d \cdot t_0}{c})$ .

El periodo  $T$  será el tiempo necesario para que el argumento  $(a.x + b.y + c.z - d.t)$  de la función  $\Psi$  se incremente en  $2\pi$ , para un punto  $(x_0, y_0, z_0)$  cualquiera. Matemáticamente:

$$[ax_0 + by_0 + cz_0 - d(t_0 + T)] - [ax_0 + by_0 + cz_0 - d t_0] = 2\pi$$



luego  $2\pi = d \cdot T$ , esto es  $T = \frac{2\pi}{d}$ .

La longitud de onda,  $\lambda$ , será la distancia recorrida por la onda en un tiempo igual al periodo  $T$ :

$$\lambda = u \cdot T$$

Si ahora sustituimos el valor del periodo,  $T$ , y de la velocidad,  $u$ , obtenemos la longitud de onda en función de los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$ :

$$\lambda = u T = \frac{2\pi d}{d \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}$$

de manera que la onda propuesta pueda escribirse también en la forma:

$$\psi = A \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

siendo  $\omega = d$ , y  $\mathbf{k} = a\mathbf{i} + b\mathbf{j} + c\mathbf{k}$ .

### Problema 2.2

La velocidad de las olas en el océano es  $u = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}$ , siendo  $g$  la aceleración de la gravedad y  $\lambda$  la longitud de onda. Hallar la relación de dispersión y la velocidad de grupo.

La relación de dispersión no es más que una función del tipo  $\omega = \omega(k)$ , en la que la frecuencia se expresa en términos del vector de ondas  $\mathbf{k}$ . En general  $\omega = \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}$ , siendo "u" la *velocidad de fase*, relacionada con el vector de ondas y con la longitud de onda por las expresiones:

$$\lambda = u \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi}{k} \quad (1)$$

luego:

$$\omega = k u = k \frac{\sqrt{g\lambda}}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{g} k^{1/2}$$

Por tanto, la relación de dispersión es:

$$\omega = (g k)^{1/2}$$

La velocidad de grupo se obtiene derivando la relación de dispersión respecto al vector de ondas:

$$u_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{2} g^{1/2} k^{-1/2} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{g}}{\sqrt{k}}$$

Como, por la expresión (1) sabemos que  $k=2\pi/\lambda$ :

$$u_g = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{g\lambda}}{\sqrt{2\pi}} = \frac{u}{2}$$

la velocidad de grupo resulta, en este caso, *la mitad* de la velocidad de fase.

### Problema 2.3



Encontrar la forma  $\Psi(x,t)$  de un paquete de ondas clásicas de espectro rectangular centrado en  $k=k_0$ :

$$\begin{aligned} g(k) &= A_0 & \text{si } k \in (k_0 - \sigma; k_0 + \sigma) \\ g(k) &= 0 & \text{si } k \notin (k_0 - \sigma; k_0 + \sigma) \end{aligned}$$

en un medio no dispersivo.

Un paquete de ondas se puede expresar mediante la integral:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) \cos(\omega t - kx) dk$$

Sustituyendo en ella los datos del problema:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_0-\sigma}^{k_0+\sigma} A_0 \cos(\omega t - kx) dk$$

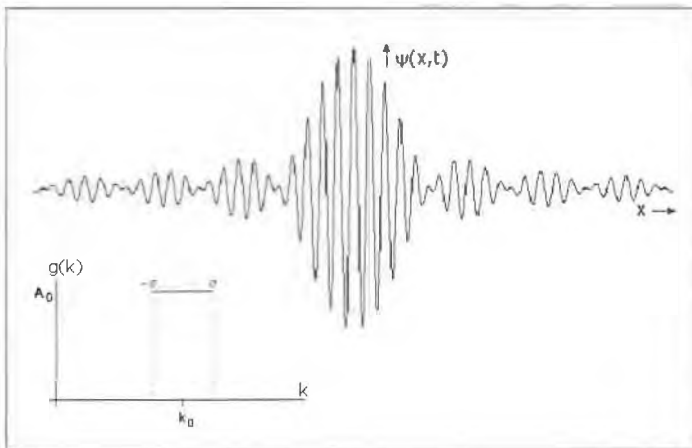
ya que la integral fuera del intervalo  $(k_0 - \sigma, k_0 + \sigma)$  vale cero.

Como el medio es no dispersivo, supondremos que es  $\omega = u_0 k$ .  
Introduciendo ésta en la expresión anterior se obtiene:

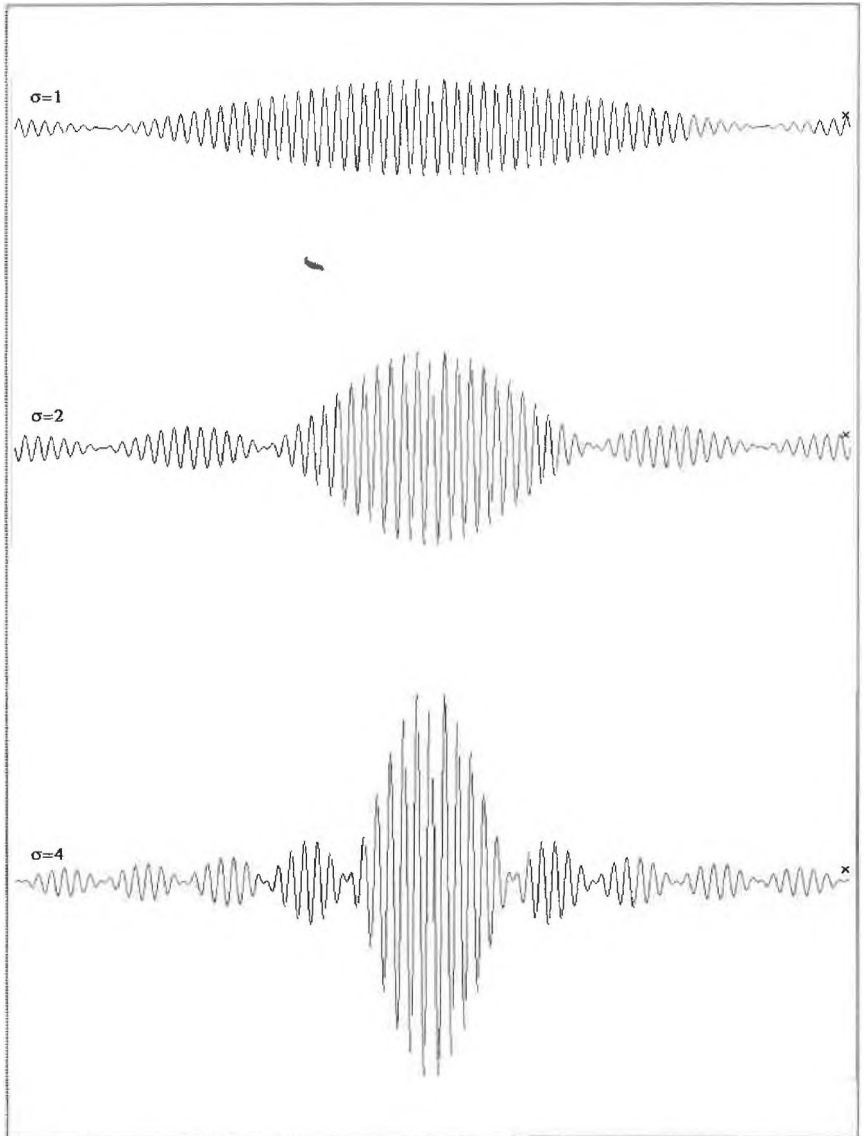
$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \frac{A_0}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_0-\sigma}^{k_0+\sigma} \cos k(u_0 t - x) dk \\ &= \frac{A_0}{\sqrt{2\pi}} \left[ \frac{\text{sen } k(u_0 t - x)}{u_0 t - x} \right]_{k_0-\sigma}^{k_0+\sigma} \end{aligned}$$

y definiendo  $\tilde{x} = u_0 t - x$ , tenemos:

$$\Psi(x, t) = \frac{A_0}{\tilde{x}\sqrt{2\pi}} [\text{sen } \tilde{x}(k_0 + \sigma) - \text{sen } \tilde{x}(k_0 - \sigma)]$$



**Figura 2.1.** Función de ondas de un paquete de ondas clásicas de espectro rectangular centrado en  $k=k_0$ .



**Figura 2.2.** Representación de  $\psi(x, t) = \frac{A_0}{x} \text{sen}(\sigma x) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos(k_0 x)$  para el mismo valor de  $k_0$  y diferentes valores de  $\sigma$ . Nótese que la anchura de la onda moduladora es inversamente proporcional a la anchura,  $\sigma$ , del espectro.

Aplicando la identidad trigonométrica:

$$\operatorname{sen} A - \operatorname{sen} B = 2 \cos \frac{A+B}{2} \operatorname{sen} \frac{A-B}{2}$$

tenemos:

$$\Psi(x, t) = \frac{2A_0}{x\sqrt{2\pi}} \cos(k_0 x) \operatorname{sen}(\sigma x)$$

o bien:

$$\Psi(x, t) = \underbrace{\frac{A_0}{x} \operatorname{sen}(\sigma x)}_{\text{onda moduladora}} \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \cos(k_0 x)}_{\text{onda portadora}}$$

Como el espectro rectangular se ha definido como:

$$g(k) = A_0 \quad \text{si} \quad k \in (k_0 - \sigma; k_0 + \sigma)$$

$$g(k) = 0 \quad \text{si} \quad k \notin (k_0 - \sigma; k_0 + \sigma)$$

se ve que  $A_0$  es el valor de  $g(k_1 < k < k_2)$  y que  $\sigma$  es la anchura del espectro ( $k_2 - k_1$ ). Obsérvese que el periodo (anchura) de la onda moduladora es inversamente proporcional a la anchura,  $\sigma$ , del espectro (Véase figura 2.2).

#### Problema 2.4



Escribir un programa, por ejemplo en lenguaje BASIC, que dibuje en la pantalla de un ordenador la combinación de varias ondas simples:

$$\Psi = \sum A_n \cos(\omega_n t - k_n x)$$

suministrándole los valores de los parámetros  $A_n$ ,  $\omega_n$ ,  $k_n$  y el instante  $t$  considerado. Aplicarlo en diversos casos, incluyendo el caso:  $A_1 = A_2 = 1$ ;  $A_3 = A_4 = \dots = 0$ .

El programa puede dividirse en tres partes:

- I. Introducción de datos
- II. Cálculo de los puntos que se van a dibujar.
- III. Dibujo de los puntos a la escala impuesta por el tipo de pantalla y adaptador empleados (CGA, VGA, ...)

**I)** Los datos serían:

- N: Número de ondas simples a combinar.
- A(j): Amplitud  $A_j$  de  $\psi_j$  en la combinación  $\sum A_j \psi_j$ .
- W(j): Frecuencia de  $\psi_j$  (en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ).
- k(j): Vector de ondas de  $\psi_j$ . En medios no dispersivos  $k=\omega/u$ .
- t: Instante considerado
- Xinf  
Xsup: Límites del intervalo en que se representará  $\psi$ .

Además, hay que definir algunos parámetros relacionados con la resolución y el tamaño del dibujo:

- ✓ NX: Número de puntos del dibujo respecto a la coordenada x (640 para VGA).
- ✓ NY: ídem respecto a la coordenada y (480 para VGA).
- ✓ FRED: factor de reducción vertical. Si FRED=1 el dibujo ocupará toda la pantalla, si FRED=0.8 el 80% de la pantalla.

**II)** El cálculo de los puntos  $(x_j, y_j)$  con los que se representará la función se hace para NX valores de la coordenada x, correspondientes a los centros de los NX subintervalos en que se divide el intervalo de dibujo  $X_{\text{inf}} < X < X_{\text{sup}}$  :

$$x_j = x_{inf} + \left( \frac{x_{sup} - x_{inf}}{NX} \right) j = \frac{1}{2} \left( \frac{x_{sup} - x_{inf}}{NX} \right)$$

$$y_j = \sum_{\lambda=1}^m A_{\lambda} \cos(w_{\lambda}t - k_{\lambda}x_j)$$

Así el cálculo de los puntos podría ser como sigue:

```

Y(j)=0
DELT = (Xsup - Xinf) / NX
FOR j=1 TO NX
X(j)=Xinf - DELT/2 + DELT*j
FOR L=1 TO N
UTY(L)= W(L)*t-K(L)*X(j)
Y(j)= Y(j)+ A(L) * COS UTY(L)
NEXT L
NEXT j

```

**III)** Se empieza por determinar los factores de escala adecuados. Con SCREEN=11 ó 12 la pantalla tiene 640x480 puntos, luego

```

FACX = 640/(Xsup - Xinf)
FACY= 480/(Ymax - Ymin)

```

Contrariamente a Xsup y Xinf que son datos que se suministran al programa, Ymax e Ymin deben determinarse comparando entre sí los datos y(j) para j=1, NY.

Por otro lado, como BASIC dibuja la pantalla de arriba hacia abajo, no basta con definir XX=X(j)\*FACX , YY=Y(j)\*FACY y ejecutar PSET (XX,YY) con j=1,NY. Hay que hacer además una traslación y un cambio (y → -y). Queda por tanto:

```

FOR j=1 TO NX
XX = (X(j) - Xinf) * FACX

```

```

YY = (NY- (Y(j) - Ymin)) * FACY
PSET (XX,YY)
NEXT j
    
```

El programa GRUPOS.BAS, que acompaña al libro de teoría, es análogo al que se propone aquí, pero contiene además algún pequeño perfeccionamiento.

### Problema 2.5



Escribir un programa, por ejemplo en lenguaje BASIC, que dibuje en la pantalla de un ordenador un *paquete de ondas* de espectro gaussiano:

$$g(k) = \exp \left[ - \left( \frac{k - k_0}{\sigma_k} \right)^2 \right]$$

suministrándole el intervalo de valores de  $x$  a tratar, la velocidad de fase  $u$ , los parámetros  $k_0$  y  $\sigma_k$  y el instante  $t$  considerado. Suponer que el medio es *no dispersivo* y aplicar el programa en varios casos, incluyendo el comentado en el texto *Elementos de Mecánica Cuántica Molecular* (figura 2.3).

Al igual que en el problema anterior, podemos dividir el programa en tres partes, esto es:

- I. Introducción de datos.
- II. Cálculo de los puntos que se van a dibujar.
- III. Dibujo de los puntos a la escala impuesta por el tipo de pantalla y adaptador empleados.

I) Los datos serían:

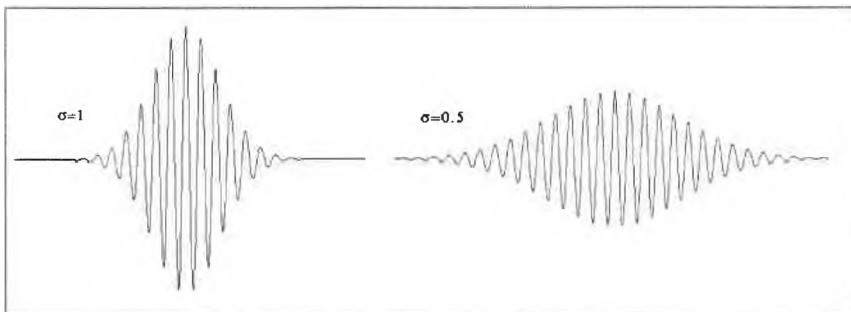
- U: La velocidad de fase



- Ak: Amplitud, que en este caso suponemos igual a la unidad.
- K0: Centro del espectro
- SK: Anchura gaussiana del espectro
- T: Instante considerado.
- Xinf y Xsup: Límites del intervalo en que se representará  $\psi$ .

Además, al igual que antes, hay que definir algunos parámetros relacionados con la resolución y el tamaño del dibujo:

- ✓ NX: Número de puntos del dibujo respecto a la coordenada x (640 para VGA).
- ✓ NY: ídem respecto a la coordenada y (480 para VGA).
- ✓ FRED: factor de reducción vertical. Si FRED=1 el dibujo ocupará toda la pantalla. Si FRED=0.8 el 80% de la pantalla.



**Figura 2.3.** Funciones de onda correspondientes a un paquete cuyo espectro es gaussiano:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \exp\left(-\frac{k-10}{\sigma}\right) \cos(t - x) dk = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \exp\left[-\left(\frac{\sigma x}{2}\right)^2\right] \cos(10x)$$

a) Cuando  $\sigma = 1$

b) Cuando  $\sigma = 0.5$

**II)** El cálculo de los puntos  $(x_j, y_j)$  con los que se representará la función se hace para  $NX$  valores de la coordenada  $x$ , correspondientes a los centros de los  $NX$  subintervalos en que se divide el intervalo de dibujo  $X_{inf} < X < X_{sup}$  :

$$x_j = x_{inf} + \left( \frac{x_{sup} - x_{inf}}{NX} \right) j - \frac{1}{2} \left( \frac{x_{sup} - x_{inf}}{NX} \right)$$

para calcular  $y_j$ , recordamos que un grupo de ondas puede expresarse en la forma:

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(k) \cos(\omega t - kx) dk$$

Sustituyendo nuestro valor de  $g(k)$ , obtenemos:

$$\Psi(x, t) = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{k - k_0}{\sigma_k} \right)^2 \right] \cos(\omega t - kx) dk$$

En nuestro caso, el medio se supone no dispersivo por lo que  $\omega = u \cdot k$  con  $u$  constante, luego:

$$\Psi(x, t) = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{k - k_0}{\sigma} \right)^2 \right] \cos[k(ut - x)] dk$$

Definiendo:

$$s = ut - x; \quad k = \sigma_k y + k_0;$$

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= A \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{k - k_0}{\sigma_k} \right)^2 \right] \cos(ks) dk \\ &= A \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) \cos(s\sigma_k y + sk_0) d(\sigma_k y) \end{aligned}$$

$$= A\sigma_k \int_0^{+\infty} e^{-y^2} \cdot [\cos(\sigma_k y) \cos(sk_0) - \operatorname{sen}(\sigma_k y) \operatorname{sen}(sk_0)] dy$$

y haciendo uso de la integral tabulada (tabla del apéndice):

$$\int_0^{+\infty} e^{-a^2 x^2} \cos b x dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\pi} \exp\left[-\left(\frac{b^2}{4a^2}\right)\right]$$

obtenemos:

$$\Psi(x, t) = A \sigma_k \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\left(\frac{\sigma_k^2}{4}\right)} \cos(sk_0)$$

ya que la parte de la integral relacionada con los senos es nula por paridad.

En el programa, lo descomponemos en diversos pasos, dentro de un bucle:

$$\begin{aligned} S &= U * T - X(j) \\ Ax &= Ak * SK * SQR(PI)/2 \\ Y(j) &= Y(j) + Ax * \cos(K0 * S) / \exp((SK * S / 2)^2) \end{aligned}$$

Así pues el cálculo de los puntos nos quedaría como sigue:

```
FOR j=1 TO NX
Y(j) = 0
X(j) = Xinf - DELT / 2 + DELT * j
S = U * T - X(j)
PI=3.1415926#
Ax = Ak * SK * SQR(PI)/2
Y(j) = Y(j) + Ax * cos(K0 * S) / EXP((SK * S / 2)^2)
NEXT j
```

donde previamente se ha definido DELT como:

$$\text{DELT} = (X_{\text{sup}} - X_{\text{inf}}) / \text{NX}$$

**III)** Se empieza por determinar los factores de escala adecuados. Con SCREEN=11 ó 12 la pantalla tiene 640x480 puntos, luego:

$$FACX = 640/(Xsup - Xinf)$$

$$FACY = 480/(Ymax - Ymin)$$

Contrariamente a Xsup y Xinf que son datos que se suministran al programa, Ymax e Ymin deben determinarse comparando entre sí los datos Y(j) para j=1,NY. Puede hacerse mediante las siguientes instrucciones:

```

MAXY = Y(1)
MINY = Y(1)
FOR j = 2 TO NX
IF Y(j) > MAXY THEN MAXY = Y(j)
IF Y(j) < MINY THEN MINY = Y(j)
NEXT j
    
```

Por último, para dibujar los puntos de la curva podemos usar:

```

FOR j=1 TO NX-1
X1 = (X(j) - Xinf) * FACX
Y1= 30 + FRED * (NY + (MINY - Y(j)) * FACY)
X2= (X(j+1)-Xinf)*FACX
Y2= 30 + FRED * (NY + (MINY - Y(j+1)) * FACY)
LINE (X1,Y1) - (X2,Y2)
NEXT j
    
```

Obsérvese que se ha empleado la orden LINE en vez de la orden PSET empleada en el problema precedente. Con ello sustituimos la curva real por una poligonal que la aproxima, obteniéndose una pequeña mejora en el aspecto del dibujo. El programa PAQUETES.BAS que acompaña al libro de teoría está realizado siguiendo estos pasos.

### Problema 2.6

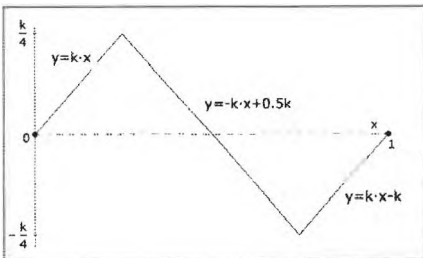


Una cuerda vibrante de extremos  $x=0$  y  $x=1$ , con densidad  $\rho=1$  y tensión  $T=1$ , tiene una forma inicial:

$$y(x,0) = \begin{cases} = kx, & \text{si } 0 < x < 0.25 \\ = -kx + 0.5k, & \text{si } 0.25 < x < 0.75 \\ = kx - k, & \text{si } 0.75 < x < 1 \end{cases}$$

y velocidad inicial nula en todos sus puntos, y  $y(x,0)=0$ . Determinar la forma de la cuerda al cabo de un tiempo  $t$ ,

- Aproximando el resultado con una sola función seno.
- De forma exacta.



**Figura 2.4.** Forma inicial de la cuerda vibrante de extremos  $x=0$  y  $x=1$ .

La forma de la cuerda vibrante es:

$$y(x,t) = \sum_n C_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cos(\omega_n t)$$

$$\text{con } \omega_n = \frac{n\pi}{L} \sqrt{\frac{T}{\rho}}$$

En este caso  $\rho$ ,  $T$  y  $L$  valen la unidad, por consiguiente:

$$y(x,t) = \sum_n C_n \operatorname{sen}(n\pi x) \cos(n\pi t)$$

Por otro lado, la forma inicial de la cuerda ( $t=0$ ) debe ajustarse a la serie:

$$y(x,0) = \sum_n C_n \operatorname{sen}(n\pi x) \quad (1)$$

- Por simple inspección de la forma inicial de la cuerda, se ve que es parecida a la función  $C \operatorname{sen}(2\pi x)$ . Si además se desea que cuando  $t=0$  las alturas sean  $k/4$  en  $x=1/4$  y  $-k/4$  en  $x=3/4$ , habrá que tomar:

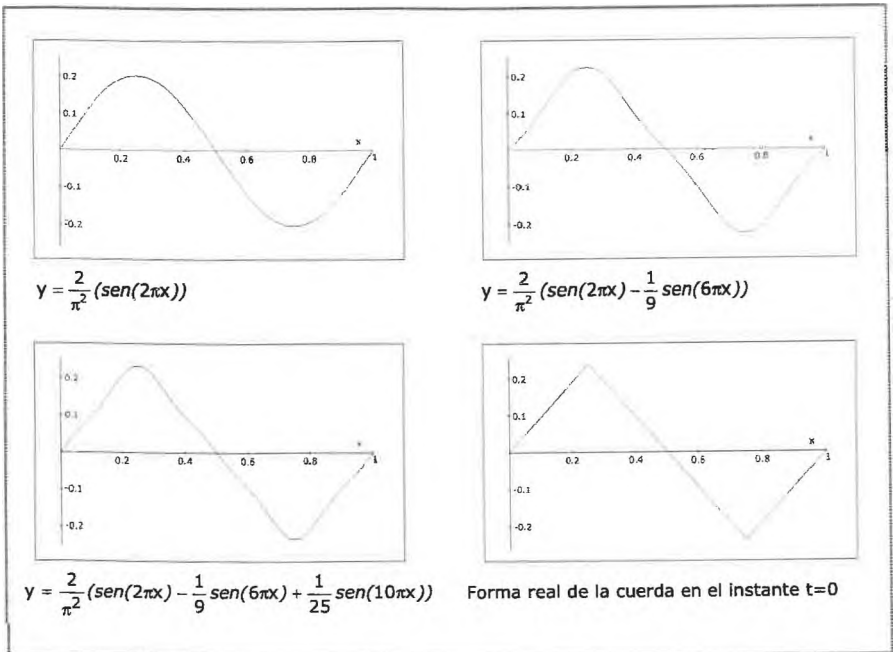
$$\frac{k}{4} = C \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right) \cos(0)$$

es decir  $C = \frac{k}{4}$ , de manera que la función:

$$y(x, t) = \frac{k}{4} \operatorname{sen}(2\pi x) \cos(2\pi t)$$

representa aproximadamente el movimiento de esa cuerda, aunque como puede verse en la figura 2.5, la precisión obtenida no es muy buena.

**b)** Para operar de forma más precisa hay que determinar los coeficientes  $C_n$  de la ecuación (1) mediante el *método de Fourier*:



**Figura 2.5.** Forma de la cuerda en el instante "t=0" obtenida mediante la serie:

$$y(x, t) = \frac{2}{\pi^2} \left[ \operatorname{sen}(2\pi x) \cos(2\pi t) - \frac{1}{9} \operatorname{sen}(6\pi x) \cos(6\pi t) + \dots \right]$$

$$\sum C_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = f(x) \Rightarrow C_n = \frac{2}{L} \int_0^L f(x) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

En nuestro caso ( $L=1$ ):

$$C_n = 2 \int_0^1 y(x,0) \operatorname{sen}(n\pi x) dx$$

y como  $y(x,0)$  está dividida en tres zonas independientes, la integral equivale a la suma de tres integrales parciales:

$$C_n = 2 \int_0^{1/4} y_1(x) \operatorname{sen}(n\pi x) dx + 2 \int_{1/4}^{3/4} y_2(x) \operatorname{sen}(n\pi x) dx + 2 \int_{3/4}^1 y_3(x) \operatorname{sen}(n\pi x) dx$$

con  $y_1(x) = kx$  ;  $y_2(x) = -kx + \frac{k}{2}$  ;  $y_3(x) = kx - k$

esto es:

$$C_n = 2k \int_0^{1/4} x \operatorname{sen}(n\pi x) dx - 2k \int_{1/4}^{3/4} x \operatorname{sen}(n\pi x) dx + k \int_{1/4}^{3/4} \operatorname{sen}(n\pi x) dx$$

$$+ 2k \int_{3/4}^1 x \operatorname{sen}(n\pi x) dx - 2k \int_{3/4}^1 \operatorname{sen}(n\pi x) dx$$

Para  $n=1$ :

$$C_1 = 2k \int_0^{1/4} x \operatorname{sen} \pi x dx - 2k \int_{1/4}^{3/4} x \operatorname{sen} \pi x dx + k \int_{1/4}^{3/4} \operatorname{sen} \pi x dx$$

$$+ 2k \int_{3/4}^1 x \operatorname{sen} \pi x dx - 2k \int_{3/4}^1 \operatorname{sen} \pi x dx$$

Ahora bien, como puede verse en la tabla de integrales:

$$\int x \operatorname{sen}(ax) dx = \frac{1}{a^2} \operatorname{sen}(ax) - \frac{x}{a} \cos(ax)$$

y con ello:

$$\begin{aligned} C_1 &= 2k \left[ \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} - \frac{1}{4\pi} \frac{\sqrt{2}}{2} \right] - 2k \left[ \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \right] + k \left[ \frac{\sqrt{2}}{\pi} \right] + 2k \left[ \frac{1}{\pi} - \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} - \frac{3}{4\pi} \frac{\sqrt{2}}{2} \right] - 2k \left[ \frac{1}{\pi} - \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \right] \\ &= \frac{k\sqrt{2}}{\pi^2} - \frac{k\sqrt{2}}{4\pi} - \frac{2k}{\pi} - \frac{k\sqrt{2}}{\pi^2} - \frac{3k\sqrt{2}}{4\pi} - \frac{2k}{\pi} + \frac{k\sqrt{2}}{\pi} - \frac{k\sqrt{2}}{\pi^2} = 0 \end{aligned}$$

Procediendo de la misma manera para  $n=2$ :

$$\begin{aligned} C_2 &= 2k \int_0^{1/4} x \operatorname{sen}(2\pi x) dx - 2k \int_{1/4}^{3/4} x \operatorname{sen}(2\pi x) dx + k \int_{1/4}^{3/4} \operatorname{sen}(2\pi x) dx \\ &\quad - 2k \int_{3/4}^1 x \operatorname{sen}(2\pi x) dx - 2k \int_{3/4}^1 \operatorname{sen}(2\pi x) dx \end{aligned}$$

y obtenemos:

$$\begin{aligned} C_2 &= 2k \left[ \frac{1}{4\pi^2} \right] - 2k \left[ -\frac{1}{2\pi^2} \right] + 2k \left[ -\frac{1}{2\pi} + \frac{1}{4\pi^2} \right] - 2k \left[ -\frac{1}{2\pi} \right] \\ &= 2k \left[ \frac{1}{4\pi^2} + \frac{1}{2\pi^2} - \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{4\pi^2} + \frac{1}{2\pi} \right] = \frac{2k}{\pi^2} \end{aligned}$$

y así sucesivamente.

Una vez calculados los coeficientes, la forma inicial de la cuerda la podemos escribir como:



$$\begin{aligned}
 y(x,0) &= \frac{2k}{\pi^2} \left( \frac{1}{1} \operatorname{sen}(2\pi x) - \frac{1}{3^2} \operatorname{sen}(6\pi x) + \frac{1}{5^2} \operatorname{sen}(10\pi x) - \dots \right) \\
 &= \frac{2k}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \operatorname{sen}[(4n+2)\pi x] \quad (2)
 \end{aligned}$$

y por lo tanto, la forma de la cuerda en cualquier instante "t" viene descrita por la expresión:

$$y(x,t) = \frac{2k}{\pi^2} \left( \operatorname{sen}(2\pi x) \cos(2\pi t) - \frac{1}{3^2} \operatorname{sen}(6\pi x) \cos(6\pi t) + \frac{1}{5^2} \operatorname{sen}(10\pi x) \dots \right)$$

Resulta muy adecuado comparar la forma inicial de la cuerda con la que suministra la serie (2) con 1, 2, 3... términos, tal como puede verse en la figura 2.5. El uso de un sólo término es una aproximación muy grosera, pero basta usar tres o cuatro términos para conseguir una aproximación bastante aceptable. También es interesante notar que la serie (2) equivale a tomar la inicial  $\sum_n C_n \operatorname{sen}(n\pi x)$  con *todos los coeficientes impares nulos*. Ello se debe a

la antisimetría de la función desarrollada respecto al punto  $x=1/2$ , que hace que solamente los senos "impares respecto a  $x=1/2$ " puedan participar en el desarrollo.

Incidentalmente, se puede citar que este tipo de problemas se ha aprovechado para hallar el valor de ciertos tipos -muy comunes- de sumas infinitas. Por ejemplo, si queremos hallar:

$$S_n = \frac{1}{1^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \dots$$

podemos aprovechar que:

$$\left( \frac{1}{4}, 0 \right) = \frac{k}{4} - \frac{2k}{\pi^2} \left( \frac{1}{1^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \dots \right)$$

de donde se deduce que:

$$S_n = \frac{\pi^2}{8}$$

**Problema 2.7**



**Encontrar la relación entre la velocidad de un electrón en la  $n$ -ésima órbita del átomo de hidrógeno de Bohr y la longitud de la órbita, y la relación entre ésta y la longitud de onda asociada al electrón.**

La velocidad y el radio de las órbitas de un electrón en el átomo de Bohr son:

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{n\hbar}, \quad r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{Ze^2 m}$$

siendo la longitud de la órbita  $2\pi r = L$ .

Si multiplicamos y dividimos la ecuación de la velocidad por  $m_e n \hbar$ , obtenemos:

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{n\hbar} \frac{m_e n \hbar}{m_e n \hbar} = \frac{Ze^2 m_e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{n^2 \hbar^2} \frac{n \hbar}{m_e} \frac{1}{r} \frac{n \hbar}{m_e}$$

sustituyendo  $\hbar$  por su valor,  $\frac{h}{2\pi}$ ,

$$v = \frac{nh}{m_e} \frac{1}{2\pi r} = \frac{nh}{m_e L}$$

que relaciona la longitud  $L$  de la  $n$ -ésima órbita de Bohr con la velocidad del electrón que la recorre. Para relacionar  $L$  con la longitud de onda asociada al electrón, basta notar que:

$$m_e v = \frac{nh}{L}$$

y como  $\lambda = \frac{h}{m_e v}$  tenemos que:

$$L = n\lambda.$$

*La longitud de cada órbita permitida es un número entero de veces la longitud de la onda asociada al electrón que la recorre.*

### Problema 2.8

La anchura natural de la transición  $m \rightarrow n$  de un sistema es  $10^{-2} \text{cm}^{-1}$ , y la de la transición del nivel  $n$  al fundamental es de  $10^3 \text{cm}^{-1}$ . Determinar, con estos datos, las vidas medias de los estados  $m$  y  $n$ .

Los estados excitados de cualquier átomo poseen una vida media característica,  $\tau_i$ , y debido al Principio de Incertidumbre energía-tiempo, la energía de cada estado no podrá determinarse con mayor precisión que:

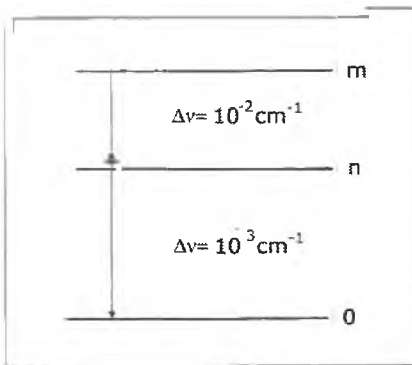


Figura 2.6.-Esquema de la anchura de las transiciones  $m \rightarrow n$  y  $n \rightarrow 0$

$$\Delta E_i \approx \frac{\hbar}{\tau_i}$$

por lo tanto, la frecuencia  $\nu = \frac{E_m - E_n}{h}$  de la transición  $m \rightarrow n$  también está afectada por una incertidumbre:

$$\Delta \nu_{m \rightarrow n} = \frac{\Delta E_m + \Delta E_n}{h} \approx \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right]$$

En el caso de la transición  $n \rightarrow 0$

$$\Delta \nu_{n \rightarrow 0} = \frac{\Delta E_n + \Delta E_0}{h}$$

pero  $\Delta E_0 \approx 0$  ya que el tiempo que el átomo puede residir en el estado fundamental es lo suficientemente grande como para que se pueda medir la energía con un error tan pequeño como se quiera. Así pues:

$$\Delta \nu_{n \rightarrow 0} \approx \frac{\Delta E_n}{h} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tau_n}$$

Resumiendo:

$$\bullet \quad \Delta \nu_{m \rightarrow n} = \frac{\Delta E_m + \Delta E_n}{h} \approx \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right]$$

$$\Delta v_{n \rightarrow 0} \approx \frac{\Delta E_n}{h} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tau_n}$$

Suponiendo que el error que se comete es del orden de la anchura natural:

$$\Delta v_{m \rightarrow n} \approx 10^{-2} \text{cm}^{-1} \cdot c = 2.9979 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta v_{n \rightarrow 0} \approx 10^{-3} \text{cm}^{-1} \cdot c = 2.9979 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

y por lo tanto:

$$\Delta v_{n \rightarrow 0} = 2.9979 \times 10^7 \text{ s}^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tau_n}$$

$$\Delta v_{m \rightarrow n} = 2.9979 \times 10^8 \text{ s}^{-1} = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{5.3 \times 10^{-9}} \right]$$

de donde obtenemos:

$$\tau_n = 5.3 \times 10^{-9} \text{ s} \quad \tau_m = 5.9 \times 10^{-10} \text{ s}$$

### Problema 2.9



Encontrar las soluciones aceptables de la ecuación de ondas

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

en una membrana vibrante limitada por un rectángulo de lados:

$$x=0 \quad x=L_x$$

$$y=0 \quad y=L_y$$

Basta aplicar dos veces sucesivas el método de separación de variables. En primer lugar, se separa la parte temporal suponiendo que

$$\Psi(x,y,t) = F(x,y) \cdot T(t)$$

entonces la ecuación de onda toma la forma:

$$\nabla^2 F T = \frac{1}{u^2} \frac{d^2 F}{dt^2} T$$

$$T \nabla^2 F = \frac{1}{u^2} F \frac{d^2 T}{dt^2}$$

La igualdad de dos expresiones que dependen de variables independientes implica que ambas sean iguales a una constante:

$$\frac{\nabla^2 F}{F} = \frac{1}{u^2} \frac{d^2 T}{dt^2} = \varepsilon$$

de donde obtenemos que,

$$\nabla^2 F = \varepsilon F \quad (1)$$

$$\frac{d^2 T}{dt^2} = \varepsilon u^2 T \quad (2)$$

La ecuación diferencial (2) es idéntica a la que aparece en la cuerda vibrante, de manera que su solución será:

$$T(t) = A e^{u\sqrt{\varepsilon}t} + B e^{-u\sqrt{\varepsilon}t}$$

Haciendo uso de las fórmulas de Euler:

$$e^{\pm i\omega} = \cos \omega \pm i \operatorname{sen} \omega$$

podemos describir  $T(t)$  en una forma más conveniente:

$$\begin{aligned} T(t) &= A \left[ \cos(u\sqrt{\varepsilon}t) + i \operatorname{sen}(u\sqrt{\varepsilon}t) \right] + B \left[ \cos(u\sqrt{\varepsilon}t) - i \operatorname{sen}(u\sqrt{\varepsilon}t) \right] \\ &= (A+B) \cos(u\sqrt{\varepsilon}t) + i(A-B) \operatorname{sen}(u\sqrt{\varepsilon}t) \end{aligned}$$

Sustituyendo:

$$A+B = C_a \operatorname{sen} \varphi_t$$

$$i(A-B) = C_b \cos \varphi_t$$

en la expresión de  $T(t)$ :

$$T(t) = C_a \operatorname{sen} \varphi_t \cos(u\sqrt{-\varepsilon} t) + C_b \cos \varphi_t \operatorname{sen}(u\sqrt{-\varepsilon} t)$$

y recordando que:

$$\operatorname{sen} \alpha \cos \beta + \cos \alpha \operatorname{sen} \beta = \operatorname{sen}(\alpha + \beta)$$

podemos expresar  $T(t)$  en la forma:

$$T(t) = C \operatorname{sen}(u\sqrt{-\varepsilon} t + \varphi_t)$$

con  $C$  y  $\varphi_t$  a determinar, aplicando condiciones iniciales. Así, si la velocidad inicial de los puntos de la membrana es nula, esto es:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = \left(\frac{dF}{dt} T\right)_{t=0} + \left(F \frac{dT}{dt}\right)_{t=0} = 0 \Rightarrow \left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0} = 0$$

y como  $T(t=0) = C \operatorname{sen} \varphi_t$ , entonces

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0} = C \cos \varphi_t = 0 \Rightarrow \cos \varphi_t = 0$$

entonces  $\varphi_t = \pi/2$  y,

$$T(t) = C \cos\left(u\sqrt{-\varepsilon} t + \frac{\pi}{2}\right)$$

pero  $\operatorname{sen}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) = \operatorname{sen} \alpha$ , y por consiguiente si la velocidad inicial es nula:

$$T(t) = C \cos(u\sqrt{-\varepsilon} t)$$

La ecuación  $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} = \varepsilon F$ , se resuelve también por separación de variables suponiendo que  $F(x, y) = f(x) \cdot g(y)$ , esto es:

$$g \frac{d^2 f}{dx^2} + f \frac{d^2 g}{dy^2} = \varepsilon \cdot f \cdot g$$

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2} = \epsilon$$

Ahora bien, la suma de funciones independientes  $\left( F(x) = \frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} \right)$  y

$G(y) = \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2}$  solo puede ser constante ( $\epsilon = \text{cte.}$ ) si lo es cada sumando,

luego:

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} = \epsilon_x \quad , \quad \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2} = \epsilon_y$$

pero cada una de estas dos ecuaciones es análoga a la de una cuerda vibrante, incluso en lo que respecta a las condiciones de contorno. Por consiguiente:

$$f(x) = C_x \operatorname{sen} \left[ \frac{n_x \pi x}{L_x} \right]$$

$$g(y) = C_y \operatorname{sen} \left[ \frac{n_y \pi y}{L_y} \right]$$

$$\text{con } \epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y = \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}$$

Las *soluciones particulares* son entonces:

$$\Psi_{n_x n_y}(x, y, t) = C_0 \operatorname{sen} \left( \frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \operatorname{sen} \left( \frac{n_y \pi y}{L_y} \right) \cos(\omega_{n_x n_y} t)$$

con  $C_0 = C_x C_y$  y:

$$\omega_{n_x n_y} = \pi u \sqrt{\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}}$$

siendo  $u = u_x u_y$  la velocidad de transmisión de las ondas por la membrana.

La solución general será una combinación lineal de las soluciones particulares:

$$\Psi(x, y, t) = \sum_{n_x} \sum_{n_y} C_{n_x n_y} \operatorname{sen} \left( \frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \operatorname{sen} \left( \frac{n_y \pi y}{L_y} \right) \cos(\omega_{n_x n_y} t)$$

cuyos coeficientes  $C_{n_x n_y}$  habrá que elegir de manera que  $\Psi(x, y, 0)$  reproduzca la forma inicial de la membrana.

**Problema 2.10**



Considérese la función "dientes de sierra", definida por las condiciones:

$$y(x) = L \cdot x \quad \text{si } 0 < x < L$$

$$y(x+L) = y(x)$$

a) Desarrollarla en serie de senos en el intervalo  $[0, L]$  tal como se ha explicado en el texto.

b) Comprobar que el desarrollo obtenido *sólo es válido en el intervalo*  $[0, L]$ . Explicar porqué ocurre esto.

c) Desarrollar la función en el intervalo  $[-L, L]$  como combinación de senos y *cosenos*. Explicar porqué son necesarios los cosenos para obtener un desarrollo válido fuera del intervalo  $[0, L]$

a) Las series de senos son de la forma:

$$f(x) = \sum_n C_n \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi x}{L} \right)$$

con  $C_n = \frac{2}{L} \int_0^L f(x) \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx$ , válidas en  $[0, L]$ .



Como para  $0 < x < L$ , la función  $f(x)$  es  $f(x) = Lx$ , entonces:

$$C_n = \frac{2}{L} \int_0^L Lx \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 2L^2 \int_0^1 w \operatorname{sen}(n\pi w) dw$$

siendo  $w = x/L$ .

Como  $\int x \operatorname{sen}(ax) dx = \frac{\operatorname{sen}(ax)}{a^2} - \frac{x \cos(ax)}{a}$ , obtenemos:

$$C_n = 2L^2 \left[ \frac{\operatorname{sen}(n\pi w)}{n^2 \pi^2} \right]_0^1 - 2L^2 \left[ \frac{w \cos(n\pi w)}{n\pi} \right]_0^1 = \frac{2L^2}{n\pi} [\cos(n\pi)]$$

ya que  $\operatorname{sen}(n\pi) = 0$  para cualquier valor de  $n$ . Por otro lado, como  $\cos(0) = 1$  y  $\cos(n\pi) = \pm 1$ , según sea  $n$  par o impar, resulta que:

$$C_n = -\frac{2L^2}{n\pi} \quad \text{para } n = 2, 4, 6, \dots$$

$$C_n = +\frac{2L^2}{n\pi} \quad \text{para } n = 1, 3, 5, \dots$$

y en consecuencia:

$$f(x) = \frac{2L^2}{\pi} \left( \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} - \frac{1}{2} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} + \frac{1}{3} \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} - \dots \right)$$

Es interesante observar que este resultado permite sumar series del tipo:

$$1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \dots$$

ya que basta evaluar  $f\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{L^2}{2}$ ,

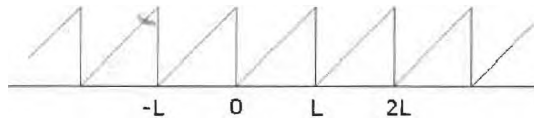
es decir:

$$\frac{2L^2}{\pi} \left( \operatorname{sen} \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{sen} \pi + \dots \right),$$

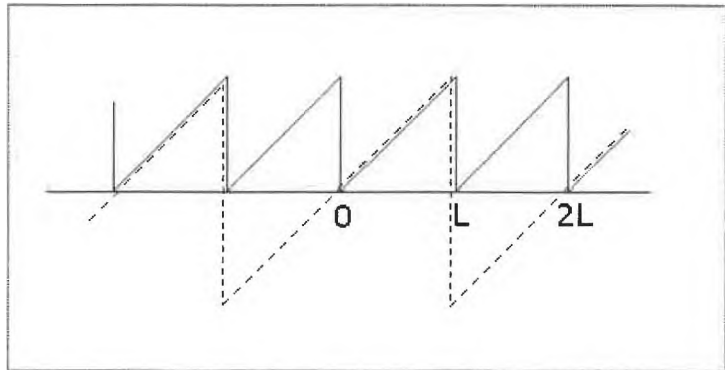
con lo cual:

$$1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \dots \approx \frac{\pi}{4}$$

b) Si lo que se quiere representar es la función *dientes de sierra* del dibujo,



es evidente que el desarrollo obtenido en el apartado (a) *no es válido*, pues al ser todas las funciones  $\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$  funciones impares ( $f(-x) = -f(x)$ ), daría un desarrollo como el de línea de trazos de la figura 2.7, y tendría un periodo  $2L$ .



**Figura 2.7.** Comparación de la función dientes de sierra y su desarrollo en senos.

c) En el intervalo  $[-L, L]$ , y dado que la función a desarrollar sería:

$$f(x) = \begin{cases} Lx & \text{si } 0 < x < L \\ Lx + L^2 & \text{si } -L < x < 0 \end{cases}$$

que no es par ni impar, hay que emplear un desarrollo completo, en senos y cosenos:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_n a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) + \sum_n b_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

donde:

$$a_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$b_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Si sustituimos  $f(x)$ , obtenemos:

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{1}{L} \int_{-L}^0 (Lx + L^2) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx + \frac{1}{L} \int_0^L Lx \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\ &= \underbrace{\frac{1}{L} \int_{-L}^L Lx \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx}_{=0 \text{ por simetría}} + \frac{1}{L} \int_{-L}^L L^2 \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = L^2 \int_{-1}^1 \cos(n\pi w) dw \end{aligned}$$

es decir:

$$a_n = L^2 \left[ \frac{\operatorname{sen} n\pi w}{n\pi} \right]_{-1}^1 = -L^2 \left[ \frac{\operatorname{sen}(-n\pi)}{n\pi} \right]$$

Cuando  $n=0$ , como  $\lim_{n \rightarrow 0} \left\{ \frac{\operatorname{sen} n\pi}{n\pi} \right\} = 1$ , obtenemos  $a_0 = L^2$ . En cambio para  $n \neq 0$  obtenemos  $a_n = 0$ . En resumen:

$$a_n = \begin{cases} L^2 & \text{si } n = 0 \\ 0 & \text{si } n \neq 0 \end{cases}$$

Para calcular los coeficientes  $b_n$  que corresponden a los senos, debemos aplicar:

$$b_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^0 (Lx + L^2) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx + \frac{1}{L} \int_0^L Lx \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

$$= \frac{1}{L} \int_{-L}^L Lx \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx + \frac{1}{L} \int_{-L}^0 L^2 \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

por tanto,

$$b_n = L^2 \int_{-1}^1 w \operatorname{sen}(n\pi w) dw + L^2 \int_{-1}^0 \operatorname{sen}(n\pi w) dw$$

y como:

$$\int_{-1}^1 w \operatorname{sen}(n\pi w) dw = \begin{cases} \frac{2}{n\pi} & \text{si } n \text{ es impar} \\ -\frac{2}{n\pi} & \text{si } n \text{ es par} \end{cases}$$

$$\int_{-1}^0 \operatorname{sen}(n\pi w) dw = \left[ -\frac{\cos(n\pi w)}{n\pi} \right]_{-1}^0 = \begin{cases} 0 & \text{si } n \text{ es par} \\ \frac{2}{n\pi} & \text{si } n \text{ es impar} \end{cases}$$

obtenemos:

$$b_n = \begin{cases} \frac{2L^2}{n\pi} & \text{para } n = 2, 4, 6, \dots \\ -\frac{2L^2}{n\pi} + \frac{2L^2}{n\pi} = 0 & \text{para } n = 1, 3, 5, \dots \end{cases}$$

Por tanto, la función  $f(x)$  en este caso será:

$$f(x) = \frac{L^2}{2} - \frac{2L^2}{\pi} \left( \frac{1}{2} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} + \frac{1}{4} \operatorname{sen} \frac{4\pi x}{L} + \frac{1}{6} \operatorname{sen} \frac{6\pi x}{L} + \dots \right)$$

El único coseno que aparece es el de  $n=0$  pero resulta esencial para tener en cuenta que  $f(x)$  no tiene paridad. Una representación gráfica del desarrollo permite ver que ésta tiende a la función deseada (la del trazo lleno de la figura 2.7).



## Capítulo III:

# La ecuación de Schrödinger

- *Ecuación de las ondas materiales*
- *Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*
- *Valores medios e incertidumbres*
- *La partícula libre. Estados degenerados*
- *Partícula en una caja. Niveles de energía*
- *El oscilador armónico monodimensional*

## Teoría Básica

### 3.1 Ondas materiales

#### 3.1.1 Introducción

La onda material simple monodimensional correspondiente a un ente cuántico de energía  $E$ , e impulso  $p$  es:

$$\psi(x, t) = A \exp i \left( \frac{px - Et}{\hbar} \right) \quad (3.1)$$

De forma análoga, una onda material simple *tridimensional* de energía  $E$  e impulso  $p$ , puede expresarse en la forma:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \exp i \left( \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et}{\hbar} \right) \quad (3.2)$$

siendo:

$$\vec{r} = x \cdot \vec{e}_x + y \cdot \vec{e}_y + z \cdot \vec{e}_z$$

$$\vec{p} = p_x \cdot \vec{e}_x + p_y \cdot \vec{e}_y + p_z \cdot \vec{e}_z$$

Los entes cuánticos con incertidumbre en su energía o impulso pueden ser descritos mediante combinaciones de funciones del tipo (3.1) ó (3.2) con distintos valores de p y E.

### 3.1.2 Operador Laplaciano

Este operador forma parte del operador hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger. Su expresión matemática en coordenadas cartesianas es:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.3)$$

y en coordenadas polares:

$$\nabla_{\text{pol}}^2 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \text{sen } \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \text{sen } \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \text{sen}^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3.4)$$

### 3.1.3 Operador Hamiltoniano.

Es el operador de la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Su expresión matemática, en coordenadas cartesianas o polares, respectivamente, viene dada por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\text{pol}}^2 + V(r, \theta, \varphi) \quad (3.5)$$

### 3.1.4 Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

En forma monodimensional, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \cdot \Psi \quad (3.6)$$



o en forma abreviada, usando el operador hamiltoniano:

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (3.7)$$

Cuando el operador hamiltoniano se reescribe de forma adecuada, la ecuación (3.7) resulta válida para tratar sistemas de varias dimensiones.

### 3.2 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

#### 3.2.1 Definición

Si el potencial es independiente del tiempo, (cosa que ocurre en la mayoría de los problemas relacionados con átomos o moléculas), la resolución de la ecuación de Schrödinger se puede abordar por el *método de separación de variables*. Éste consiste en buscar soluciones particulares del tipo:

$$\psi(x, t) = \phi(x) g(t) \quad (3.8)$$

y construir la solución general de la ecuación (3.7) por combinación lineal de las soluciones particulares (3.8) que sean aceptables.

Introduciendo (3.8) en la ecuación (3.7) se comprueba que las funciones  $g(t)$  y  $\phi(x)$  están determinadas por las ecuaciones monodimensionales:

$$\frac{i\hbar}{g(t)} \frac{dg}{dt} = E \quad (3.9)$$

$$\frac{\hat{H}\phi}{\phi(x)} = E \quad (3.10)$$

en las cuales  $E$  es una constante de separación con dimensiones de energía.

La ecuación (3.9) es lineal y homogénea y su solución es simplemente:

$$g(t) = \exp(-i Et / \hbar) \quad (3.11)$$

La ecuación (3.10) es una ecuación de valores propios que se puede escribir como:

$$\hat{H}\phi = E \phi \quad (3.12)$$

y se conoce como la *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*. Sólo posee soluciones aceptables cuando el parámetro  $E$  toma ciertos valores  $E_1, E_2, E_3, \dots$  que son los *valores propios* de la ecuación y coinciden con las únicas energías válidas para el sistema estudiado.

### 3.2.2 Funciones propias del Hamiltoniano.

Son las soluciones  $\phi_i$  de (3.12) correspondientes a sus valores propios:

$$\phi_1 \rightarrow E_1, \quad \phi_2 \rightarrow E_2, \quad \dots, \quad \phi_i \rightarrow E_i = \frac{H\phi_i}{\phi_i}$$

### 3.2.3 Funciones de onda estacionarias.

Las funciones de onda del tipo:

$$\psi_K(x, t) = \phi_K(x) \cdot \exp(-i E_K t / \hbar) \quad (3.13)$$

con  $\phi_k(x)$  solución de (3.12) de energía  $E_k$  son soluciones de (3.7) y se llaman *estacionarias* porque sus distribuciones de probabilidad  $\psi^* \psi$  son independientes del tiempo:

$$\psi_K^* \psi_K(x, t) = \phi_K^*(x) \cdot \exp(i E_K t / \hbar) \cdot \phi_K(x) \cdot \exp(-i E_K t / \hbar) = \phi_K^* \phi_K(x) \quad (3.14)$$

Estas funciones describen al sistema cuando su energía está perfectamente conocida, y el movimiento de un electrón descrito por dicha función estacionaria no produce radiación electromagnética.

### 3.2.4 Funciones de onda no estacionarias.

Las funciones de onda estacionarias no son las únicas soluciones de la ecuación de Schrödinger completa (3.7), sino que también lo son cualquier combinación lineal de funciones estacionarias con coeficientes independientes del tiempo:

$$\psi_K(x, t) = \sum_n C_n \psi_n(x, t) = \sum_n C_n \phi_n(x) \cdot \exp(-i E_n t / \hbar) \quad (3.15)$$

Las funciones no estacionarias más interesantes son las correspondientes a

estados de transición, que se obtienen combinando sólo dos estados estacionarios, y representan al sistema mientras pasa de un estado estacionario al otro:

$$\Psi_{mn}(x,t) = C_m \phi_m(x) \exp(-iE_m t / \hbar) + C_n \phi_n(x) \exp(-iE_n t / \hbar) \quad (3.16)$$

**3.2.5 Valor medio de un observable.**

En Mecánica cuántica se llaman *observables* de un sistema a sus magnitudes medibles, como la posición, la energía, etc, y a cada observable le corresponde un *operador* adecuado. El valor medio de cualquier observable F viene dado por la expresión:

$$\langle F \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{F} \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx} \quad (3.17)$$

en la que F es el operador correspondiente al observable considerado. Algunos operadores mecanocuánticos se recogen en la tabla 3.1.

<b>Función</b>	<b>Operador</b>
Posición $\equiv x$	$x$
Potencial $\equiv V(x)$	$V(x)$
Impulso $\equiv p$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
$p^2$	$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
Energía $\equiv E$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$

**Tabla 3.1.** Algunas magnitudes físicas y sus correspondientes operadores mecanocuánticos.

Cuando un estado es estacionario el valor medio de la energía total del sistema:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi dx}{\int \phi^* \phi dx} \quad (3.18)$$

coincide con el valor propio de la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\phi = E \cdot \phi$  que corresponda a la función considerada.

La utilización de valores medios permite definir con precisión el concepto de incertidumbre mediante la expresión:

$$|\Delta f|^2 = \int \Psi^* \left( F - \langle F \rangle \right)^2 \Psi dx = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 \quad (3.19)$$

en la cual  $\Delta f$  representa la incertidumbre en el observable "f" asociado con el operador F. Como consecuencia, en los estados estacionarios la incertidumbre de  $\Delta E$  es nula, es decir se puede conocer la energía con exactitud, mientras que en los estados no estacionarios no lo es.

### 3.2.6 Degeneración.

Cuando a una misma energía le corresponden *varias* funciones estacionarias independientes, se dice que existe *degeneración* y el número de funciones de onda independientes implicadas se llama el *orden de la degeneración*.

En general, los estados degenerados se diferencian entre sí por el valor que toma algún observable distinto de la energía, como, por ejemplo, el impulso lineal, el momento angular, o la simetría.

### 3.2.7 Cuantización de la energía.

La cuantización de la energía no surge sólo de la resolución puramente matemática de la ecuación de Schrödinger, sino que está muy determinada por la aplicación de las *condiciones de contorno*, que resultan de

consideraciones físicas acerca de las condiciones que deben cumplir las funciones de onda para que sean válidas.

Cuando el potencial de la ecuación de Schrödinger es discontinuo, la ecuación debe resolverse independientemente en cada zona de potencial continuo y seleccionar aquellas soluciones que, además de cumplir la ecuación de cada zona, cumplan las siguientes *condiciones de continuidad*:

1. En los puntos en que el potencial  $V(x)$  sea continuo, las soluciones  $\phi(x)$ , así como sus derivadas  $\frac{d\phi}{dx}$  y  $\frac{d^2\phi}{dx^2}$  deben ser también continuas.
2. En los puntos de *discontinuidad finita* de  $V(x)$ , sólo necesitan ser continuas  $\phi(x)$  y  $\frac{d\phi}{dx}$ .
3. En los puntos de *discontinuidad infinita* de  $V(x)$ , debe ser continua  $\phi(x)$  pero sus derivadas no necesitan ser continuas.

### 3.3 La partícula libre. Estados degenerados.

Una *partícula libre* es aquella sobre la que no actúa ninguna fuerza, por lo que el potencial de su ecuación de Schrödinger es constante,  $V_0$ . La solución general de la ecuación de Schrödinger en este caso es del tipo:

$$\phi(x) = A \exp(i kx) + B \exp(-i kx) = A \cdot \phi_1(x) + B \cdot \phi_2(x) \quad (3.20)$$

con el parámetro  $k$  definido por:

$$k = \hbar^{-1} \sqrt{2m(E - V_0)} \quad (3.21)$$

A cada función  $\phi(x)$  le corresponde una energía:

$$E = V_0 + \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (3.22)$$

En la partícula libre no aparece ninguna cuantización de la energía, pero existe cierta limitación para los valores que ésta pueda tomar, ya que la diferencia  $(E - V_0)$  *debe ser positiva* para que el parámetro  $k$  sea real. La degeneración de las funciones propias de la partícula libre es de orden dos, ya que las  $\phi_1$  y  $\phi_2$  de (3.20) son independientes y tienen la misma energía.

### 3.4 Partícula en una caja. Niveles de energía.

Una partícula obligada a moverse sólo en el intervalo  $0 < x < L$ , se dice que se encuentra "en una caja monodimensional de longitud  $L$ ". Si dentro de la caja no actúa ninguna fuerza, la solución general de la ecuación de Schrödinger es idéntica a la de la partícula libre:

$$\phi(x) = A \cdot \exp(i kx) + B \cdot \exp(-i kx) \quad 0 < x < L \quad (3.23)$$

con el parámetro  $k$  dado por la ecuación (3.20).

Pero en una caja, la función  $\phi(x)$  tiene que anularse en sus extremos,  $\phi(0) = \phi(L) = 0$ , y estas condiciones de contorno provocan que las funciones estacionarias sólo puedan ser:

$$\phi_n(x) = C \cdot \text{sen}(k_n x) \quad (3.24)$$

con el parámetro  $k_n$  dado por:

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.25)$$

A cada estado estacionario, determinado por cada función  $\phi_n(x)$ , le corresponde una energía:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (3.26)$$

con "n" entero positivo. Estos son los *niveles de energía* del sistema; a cada uno de los cuales corresponde una función de onda normalizada:

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (3.27)$$

### 3.5 Oscilador Armónico Monodimensional.

Tanto en la mecánica clásica como en la mecánica cuántica, se llama *oscilador armónico monodimensional* a una partícula que se mueve sobre el eje OX, bajo la acción del potencial:

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.28)$$

en donde el parámetro  $k$  se llama *constante de fuerza*.

Las funciones propias de la ecuación de Schrödinger del oscilador son:

$$\phi_v(\xi) = N_v H_v(\xi) \exp(-\xi^2/2) \quad (3.29)$$

con:

$$\xi = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2} \cdot x \quad (3.30)$$

$$N_v = \left[ \frac{(4mk)^{1/4}}{\hbar^{1/2} v! 2^v} \right]^{1/2} \quad (3.31)$$

En las funciones propias del oscilador  $H_v(\xi)$  son los *polinomios de Hermite* obtenidos, por ejemplo, mediante la fórmula:

$$H_v(\xi) = (-1)^v \exp(\xi^2) \frac{d^v [\exp(-\xi^2)]}{d\xi^v} = \sum_{n=0}^v a_n \xi^n \quad (3.32)$$

Los coeficientes  $a_n$  pueden obtenerse también, más fácilmente, aplicando la relación de recurrencia:

$$a_{n+2} = \frac{2n+1-\varepsilon}{(n+2)(n+1)} a_n \quad (3.33)$$

en la que  $a_{n+1}=0$  si  $a_n \neq 0$ , y:

$$\varepsilon = 2v + 1 \quad (3.34)$$

A cada función de onda aceptable le corresponde un valor de energía:

$$E_v = \frac{\varepsilon \hbar}{2} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.35)$$

de manera que los niveles de energía están uniformemente espaciados, separados por diferencias  $\Delta E = \hbar \sqrt{k/m}$  y el estado fundamental posee una

energía residual  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$ .

## Ejercicios Resueltos

### Problema 3.1

Demostrar que los paquetes de ondas materiales:

$$\Psi(x, t) = \int g(p) \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] dp$$

cumplen la ecuación de Schrödinger.

Basta comparar las derivadas  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$  y  $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$  para comprobar que:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi$$

El cálculo de las derivadas puede hacerse como sigue:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \int p \cdot g(p) \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] dp$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{\hbar^2} \int p^2 \cdot g(p) \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] dp$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} \int E \cdot g(p) \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] dp$$

Ahora bien, si se admite que  $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ , entonces:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-i}{2m\hbar} \int p^2 g(p) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] dp + \frac{-i}{\hbar} V(x) \int g(p) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] dp$$



ya que  $V(x)$  sale fuera de la integral por no depender de  $p$ . Identificando la primera integral con el valor obtenido para  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$  y la última integral con la propia función  $\Psi(x,t)$ :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-i}{2m\hbar} \left( -\hbar^2 \right) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{-i}{\hbar} V(x) \Psi,$$

Multiplicando, finalmente, por  $i\hbar$  obtenemos:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi$$

con lo cual queda demostrado el enunciado.

### Problema 3.2



Escribir la ecuación de Schrödinger de una partícula en coordenadas polares planas:

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

$$\varphi = \text{arctg}(y / x)$$

y en coordenadas polares esféricas:

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

$$\vartheta = \text{arccos}(z / r)$$

$$\varphi = \text{arctg}(y / x)$$

a) La ecuación de Schrödinger es

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V \Psi,$$

de manera que cuando  $V=V(x,y)$ , lo primero será escribir  $V=V(r,\varphi)$  mediante las relaciones inversas a las dadas:

$$x = r \cos \varphi \quad , \quad y = r \operatorname{sen} \varphi$$

Normalmente, este primer paso es innecesario, pues el potencial ya viene expresado en las coordenadas que se van a emplear (por ejemplo en el átomo

de hidrógeno  $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ).

La principal dificultad para expresar la ecuación de Schrödinger en coordenadas no cartesianas se centra entonces en la transformación del operador  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  a las coordenadas que se quiere emplear.

Una forma de operar consiste en aplicar la *regla de la cadena* al cálculo de

$\frac{\partial}{\partial x}$  y  $\frac{\partial}{\partial y}$ , y construir después  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$  a partir de los resultados:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Así pues,

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (\sqrt{x^2 + y^2}) = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{x}{r} \cos \varphi$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} (\sqrt{x^2 + y^2}) = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{y}{r} \operatorname{sen} \varphi$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \operatorname{arctg} \frac{y}{x} \right) = \frac{1}{1 + \left(\frac{y}{x}\right)^2} \frac{d}{dx} \left( \frac{y}{x} \right) = \frac{-y}{x^2 + y^2} = -\frac{\operatorname{sen} \varphi}{r}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \operatorname{arctg} \frac{y}{x} \right) = \frac{1}{1 + \left(\frac{y}{x}\right)^2} \frac{d}{dy} \left( \frac{y}{x} \right) = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{\cos \varphi}{r}$$

de donde,

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left( -\frac{\operatorname{sen} \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \right) \cdot \left( -\frac{\operatorname{sen} \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \right),$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \left( \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial r} \right) \left( \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

desarrollando los productos (Atención: ¡son operadores!),

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\operatorname{sen}^2 \varphi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2 \cos \varphi \operatorname{sen} \varphi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \frac{\operatorname{sen}^2 \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2 \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \varphi}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\cos^2 \varphi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \operatorname{sen}^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2 \cos \varphi \operatorname{sen} \varphi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\cos^2 \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2 \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \varphi}$$

y sumando los dos desarrollos:

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

Por consiguiente, la ecuación de Schrödinger de una partícula en coordenadas polares planas es:

$$-\hbar^2 \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right) + V(r, \varphi) \Psi(r, \varphi, t)$$

**b)** Este método empleado en el apartado anterior también es aplicable al caso tridimensional, y conduce a:

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

pero las probabilidades de equivocarse al aplicarlo son considerables. Afortunadamente, la mayoría de las coordenadas no cartesianas que se emplean en Mecánica Cuántica son *coordenadas ortogonales*, lo que significa que cumplen la condición:

$$\frac{\partial r}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial r}{\partial q_j} = \frac{\partial x}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial x}{\partial q_j} + \frac{\partial y}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial q_j} + \frac{\partial z}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial z}{\partial q_j} = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

Para este tipo de coordenadas se cumple que:

$$\nabla^2 = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[ \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{h_1 h_2 h_3}{h_i^2} \frac{\partial}{\partial q_i} \right) \right]$$

siendo:

$$h_i = \left| \frac{\partial \mathbf{r}^{-1}}{\partial q_i} \right| = \sqrt{\left( \frac{\partial x}{\partial q_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial q_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial q_i} \right)^2}$$

y también, dicho sea de paso, se cumple que el elemento de volumen para la integración vale:

$$dV = h_1 h_2 h_3 dq_1 dq_2 dq_3$$

La aplicación de estas fórmulas para obtener  $\nabla^2$  es muy fácil, pues a partir de las relaciones inversas a las dadas en el enunciado del problema:

$$x = r \cos \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$z = r \sin \theta$$

obtenemos:

$$\left. \begin{aligned} h_r &= \sqrt{\left( \frac{\partial x}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial r} \right)^2} = 1 \\ h_\theta &= \sqrt{\left( \frac{\partial x}{\partial \theta} \right)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial \theta} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial \theta} \right)^2} = r \\ h_\varphi &= \sqrt{\left( \frac{\partial x}{\partial \varphi} \right)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial \varphi} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right)^2} = r \sin \theta \end{aligned} \right\} h_1 h_2 h_3 = r^2 \sin \theta$$

Por otra parte:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{h_r h_\theta h_\varphi}{h_r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{h_r h_\theta h_\varphi}{h_\theta^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{h_r h_\theta h_\varphi}{h_\varphi^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

y por lo tanto:

$$\frac{1}{h_1 h_2 h_3} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{h_1 h_2 h_3}{h_i^2} \frac{\partial}{\partial q_i} \right) = \nabla^2$$

Sustituyendo, finalmente, los valores de  $h_i$  obtenemos:

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

En el caso de que las coordenadas no sean ortogonales puede usarse:

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sqrt{g}} \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial q_i} \left[ (G^{-1})_{ij} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial q_j} \right]$$

siendo  $G^{-1}$  la matriz inversa de la  $G$  formada por los elementos  $g_{ij}$ , y  $g$  el determinante de  $G$ :

$$g_{ij} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_j} = \frac{\partial x}{\partial q_i} \frac{\partial x}{\partial q_j} + \frac{\partial y}{\partial q_i} \frac{\partial y}{\partial q_j} + \frac{\partial z}{\partial q_i} \frac{\partial z}{\partial q_j}$$

$$g = \det | g_{ij} |$$

### Problema 3.3



Encontrar las funciones de onda estacionarias de una partícula obligada a moverse:

- a) Únicamente sobre la parte positiva del eje OX.
- b) En el intervalo  $-L/2 < x < L/2$  (caja simétrica).

a) Las funciones estacionarias deben ser de la forma:

$$\Psi(x, t) = f_E(x) \cdot \exp(-iEt / \hbar)$$

con  $f_E(x)$  solución *aceptable* de  $Hf(x) = Ef(x)$ . En este problema

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \text{ con lo cual:}$$

$$\left. \begin{array}{l} f(x) = A \exp(i k x) + B \exp(-i k x) \quad \text{si } x > 0 \\ f(x) = 0 \quad \quad \quad \text{si } x < 0 \end{array} \right\} \text{ siendo } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

En el punto  $x=0$  la función debe ser continua, luego debe cumplirse:

$$A \exp(i k \cdot 0) + B \exp(-i k \cdot 0) = 0 \Rightarrow A = -B$$

y, por lo tanto, podemos escribir la función en forma de seno:

$$f(x) = A (e^{i k x} - e^{-i k x}) = C \operatorname{sen} k x$$

Las funciones estacionarias son, por consiguiente:

$$\Psi(x, t) = C \operatorname{sen} \left( \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \right) \exp \left( \frac{-i E t}{\hbar} \right)$$

No hay cuantización de la energía, pero es necesario que sea positiva para obtener una función aceptable.

**b)** Las funciones estacionarias siguen siendo del tipo:

$$\Psi(x, t) = f_E(x) \exp(-i E t / \hbar) = [A \exp(i k x) + B \exp(-i k x)] \exp(-i E t / \hbar)$$

pero las condiciones de contorno son ahora que  $f(L/2) = f(-L/2) = 0$ , es decir:

$$A \exp(i k L / 2) + B \exp(-i k L / 2) = 0$$

$$A \exp(-i k L / 2) + B \exp(i k L / 2) = 0$$

Este es un sistema de ecuaciones homogéneas que sólo tiene solución (distinta de  $A=B=0$ ) cuando,

$$\begin{vmatrix} \exp(i k L / 2) & \exp(-i k L / 2) \\ \exp(-i k L / 2) & \exp(i k L / 2) \end{vmatrix} = 0$$

Despejando  $kL$ :

$$\exp(ikL) - \exp(-ikL) = 0 \quad ; \quad \text{sen } kL = 0 \quad ; \quad kL = n\pi$$

y por consiguiente, los niveles de energía, teniendo en cuenta que  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ , son:

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

Obviamente resultan iguales que los de una caja " $0 < x < L$ ", pues los niveles de energía no pueden depender del lugar donde se decida colocar el origen de coordenadas.

Las soluciones aceptables cumplirán además:

$$A \exp(ikL/2) + B \exp(-ikL/2) = 0$$

es decir  $B = -A \exp(ikL)$ , y como  $kL = n\pi$ , entonces:

$$B = -A \exp(in\pi) = -A \left[ \cos n\pi + i \frac{\text{sen } n\pi}{=0} \right] = -A \cos n\pi$$

Por lo tanto:

$$B = A \quad \text{para } n = 1,3,5... \text{ (impar)} \Rightarrow f(x) = C \cos \frac{n\pi x}{L}$$

$$B = -A \quad \text{para } n = 2,4,6... \text{ (par)} \Rightarrow f(x) = C \text{sen} \frac{n\pi x}{L}$$

Las soluciones quedan clasificadas en simétricas (cosenos) y antisimétricas (senos) respecto al origen  $x = 0$ , como corresponde a un potencial simétrico respecto al origen. Obsérvese, sin embargo, que las funciones pares (simétricas) corresponden a  $n$  impar y las funciones impares (antisimétricas) a  $n$  par.

**Problema 3.4**



En primera aproximación, la rotación del hidroxilo de la molécula de fenol ( $C_6H_5OH$ ) alrededor del enlace C-O puede asimilarse al movimiento de un átomo de hidrógeno en una circunferencia de radio adecuado. Mediante este modelo, estimar el orden de magnitud de las frecuencias del espectro de rotación interna del fenol. (Suponer  $R_{OH} = 1 \text{ \AA}$  y  $\theta_{COH} = 109^\circ$ )

El orden de magnitud de la frecuencia vendrá determinado por  $\nu = \frac{\Delta E}{h}$  siendo  $\Delta E$  la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primero excitado de la *partícula en una circunferencia* de radio:

$$R = d_{OH} \text{ sen } \theta_{OCH} = 0.95 \text{ \AA}$$

Los niveles de energía para una partícula en una circunferencia de longitud  $L=2\pi R$  pueden obtenerse resolviendo la ecuación:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f(q)}{dq^2} = E \cdot f(q)$$

siendo  $q$  una coordenada que mide la posición del átomo en la circunferencia

y con las condiciones de contorno

$$\begin{cases} f(L) = f(0) \\ \left(\frac{df}{dq}\right)_L = \left(\frac{df}{dq}\right)_0 \end{cases}$$

Las soluciones serán del tipo:

$$f(q) = A \cdot \exp(ikq) + B \cdot \exp(-ikq) \quad \text{con} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

de manera que:

$$f(L) = f(0) \Rightarrow A \cdot \exp(ikL) + B \cdot \exp(-ikL) = A + B \quad (1)$$

por otra parte,



$$\frac{df}{dx} = ikA \exp(ikx) - ikB \exp(-ikx)$$

como  $\left(\frac{df}{dq}\right)_L = \left(\frac{df}{dq}\right)_b$ , entonces:

$$ikA \cdot \exp(ikL) - ikB \cdot \exp(-ikL) = ikA - ikB$$

por lo tanto,

$$A \cdot \exp(ikL) - B \cdot \exp(-ikL) = A - B \quad (2)$$

Las ecuaciones (1) y (2) equivalen al sistema:

$$\left. \begin{aligned} (e^{ikL} - 1)A + (e^{-ikL} - 1)B &= 0 \\ (e^{ikL} - 1)A - (e^{-ikL} - 1)B &= 0 \end{aligned} \right\}$$

que es homogéneo y posee tres clases de soluciones:

✓ **solución tipo 1:** Si  $e^{ikL} = e^{-ikL} = 1$ , quedan A y B arbitrarios, entonces:

$$ikL = -ikL = 0$$

$$k = 0 \quad \Rightarrow \quad E = 0$$

Es decir, para  $E = 0$ ,  $\psi = A + B = \text{cte}$ . A diferencia de lo que ocurría en la partícula en una caja, esta solución resulta válida pues no necesita valer cero en ninguna parte. Si se quiere puede normalizarse aplicando la condición:

$$\int_0^{2\pi R} \psi^2(q) dq = 1 \quad ; \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}}$$

✓ **solución tipo 2:** Si  $B = 0$  y  $e^{ikL} = 1$ , entonces:

$$kL = n\pi \quad ; \quad E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

$$\psi = \exp\left(\frac{i n \pi x}{L}\right) \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots$$

✓ **solución tipo 3:** Si  $A=0$  y  $e^{-i k L} = 1$ , entonces:

$$-kL = n\pi \quad ; \quad E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

$$\psi = \exp\left(\frac{-i n \pi}{L}\right)$$

Como se ve  $E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mR^2}$  con  $n = 0, +1, \pm 2, +3, \dots$ , es decir, los niveles excitados de la partícula en un anillo *son degenerados* pero el fundamental no lo es.

La primera transición  $n = 0 \rightarrow n = \pm 1$  implicará una energía:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} = \frac{\hbar^2}{8mR^2}$$

$$\Delta E = \frac{(1.0 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{8(1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg})(5 \times 10^{-11} \text{ m})^2} = 3.0 \times 10^{-22} \text{ J}$$

a la que corresponde una frecuencia:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{h} = 4.6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

o bien, en términos de número de ondas:

$$\nu \approx 15 \text{ cm}^{-1}$$

lo que indica que estas transiciones deben aparecer en el infrarrojo lejano, como realmente ocurre.

También puede plantearse el problema en coordenadas polares planas. En este caso la función será  $\psi = \psi(r, \varphi)$  y, al igual que antes, habrá que resolver la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\psi = E\psi$ , expresando el hamiltoniano en las coordenadas  $r$  y  $\varphi$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + V$$

Si el radio es constante puede suponerse  $\psi$  independiente del mismo, con lo que

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0$$

y el potencial  $V$  nulo cuando  $r=R$ , en cuyo caso  $\hat{H}\psi = E\psi$  equivale a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = E \psi$$

o definiendo:

$$\epsilon = \frac{2mR^2}{\hbar^2} E$$

entonces:

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = \epsilon \cdot \psi$$

Evidentemente las soluciones son de la forma:

$$\psi = A \cdot \exp(i\tilde{k}\phi) + B \cdot \exp(-i\tilde{k}\phi)$$

siendo  $\tilde{k} = \sqrt{\epsilon} = \frac{R}{\hbar} \sqrt{2mE}$ .

Aplicando las condiciones de contorno:

$$\begin{cases} \psi(2\pi) = \psi(0) \\ \left( \frac{d\psi}{d\phi} \right)_{2\pi} = \left( \frac{d\psi}{d\phi} \right)_0 \end{cases}$$

obtenemos:

$$\psi(2\pi) = \psi(0) \Rightarrow A \cdot \exp(i\tilde{k}2\pi) + B \cdot \exp(-i\tilde{k}2\pi) = A + B$$

$$\left( \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right)_{2\pi} = \left( \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right)_0 \Rightarrow i\tilde{k}A \cdot \exp(i\tilde{k}2\pi) - i\tilde{k}B \cdot \exp(-i\tilde{k}2\pi) = i\tilde{k}A - i\tilde{k}B,$$

por lo tanto,

$$A \cdot \exp(i\tilde{k}2\pi) - B \cdot \exp(-i\tilde{k}2\pi) = A - B$$

y obtenemos:

$$\left. \begin{aligned} (e^{i\tilde{k}2\pi} - 1)A + (e^{-i\tilde{k}2\pi} - 1)B &= 0 \\ (e^{i\tilde{k}2\pi} - 1)A - (e^{-i\tilde{k}2\pi} - 1)B &= 0 \end{aligned} \right\}$$

que son casi las mismas ecuaciones que las obtenidas al emplear la coordenada "pseudocartesiana"  $q$ . Operando igual que con ésta obtenemos, obviamente, los mismos resultados finales (aunque expresados en términos del ángulo  $\varphi$  en vez de la coordenada  $q$ ).

### Problema 3.5



**a) Hallar la longitud de onda correspondiente a una transición entre el estado fundamental y el primero excitado de una caja monodimensional. b) ¿De qué orden tiene que ser el tamaño de la caja para que un electrón situado en ella pueda absorber luz visible?.**

a) Los niveles de energía de la caja son  $E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$ . Dado que al estado fundamental le corresponde  $n=1$ , y al primer estado excitado  $n=2$ , la diferencia de energía entre ambos es:

$$\Delta E = (2^2 - 1^2) \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{3h^2}{8mL^2}$$

La longitud de onda  $\lambda$  y el cambio de energía  $\Delta E$  se relacionan mediante la expresión:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mc}{3h} L^2$$

de manera que, sustituyendo las constantes por sus valores:

$$m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg} \quad ; \quad c = 3.0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} \quad ; \quad h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

obtenemos:

$$\lambda = 1.1 \times 10^{12} \text{ L}^2$$

para  $\lambda$  en metros si L se expresa también en metros. Normalmente  $\lambda$  y L se expresan en Angstroms de manera que:

$$\lambda(\text{Å}) = 110 \text{ L}^2 \quad (\text{con L en Angstroms})$$

b) La luz visible se extiende de  $4000 \text{ Å} \leq \lambda_{\text{vis}} \leq 8000 \text{ Å}$ , tomando  $\lambda = 6000 \text{ Å} = 6 \times 10^{-7} \text{ m}$  como valor representativo:

$$L = \sqrt{\frac{6 \times 10^{-7} \text{ m}}{1.1 \times 10^{12}}} \approx 7.4 \times 10^{-10} \text{ m}$$

es decir, el orden de magnitud de la caja debe ser de  $10^{-10} \text{ m}$  que es, precisamente, el orden de magnitud del tamaño atómico.

**Problema 3.6**



Cuál es el valor medio del impulso, y el de su cuadrado  $\langle p^2 \rangle$ , en una caja monodimensional ( $0 < x < L$ ), a) si la función de onda es

$\Psi_1 = \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$  y b) si es  $\Psi_2 = x(L - x)$ .

En ninguno de los dos casos del problema las funciones de onda están normalizadas, luego hay que calcular los valores medios con las definiciones:

$$\langle p \rangle = \frac{\int_0^L \Psi^* (-i\hbar) \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx}{\int_0^L \Psi^* \Psi dx}$$

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\int_0^L \Psi^* (-\hbar^2) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx}{\int_0^L \Psi^* \Psi dx}$$

a) Calculamos las derivadas parciales de  $\Psi_1$ :

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial x} = \frac{\pi}{L} \cos \frac{\pi x}{L}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} = -\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \text{sen} \frac{\pi x}{L} = -\frac{\pi^2}{L^2} \Psi_1$$

sustituimos en la expresión de  $\langle p \rangle$ ,

$$\langle p \rangle = \frac{-i\hbar \frac{\pi}{L} \int_0^L \text{sen} \frac{\pi x}{L} \cos \frac{\pi x}{L} dx}{\int_0^L \text{sen}^2 \frac{\pi x}{L} dx} = 0$$

No hace falta calcular las integrales, pues  $\cos \frac{\pi x}{L}$  es una función simétrica respecto al punto  $x=L/2$ , mientras que  $\text{sen} \frac{\pi x}{L}$  es una función antisimétrica respecto al mismo punto, de manera que su producto es una función antisimétrica y la integral es nula.

Sustituyendo en la expresión de  $\langle p^2 \rangle$ , obtenemos:

$$\langle p^2 \rangle = \frac{-\hbar^2 \left(-\frac{\pi^2}{L^2}\right) \int_0^L \Psi^* \Psi dx}{\int_0^L \Psi^* \Psi dx} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{L^2} = \frac{h^2}{4L^2}$$

Obsérvese que la función  $\sin \frac{\pi x}{L}$  es propia del operador  $\hat{H}$  con energía,

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} = \langle E \rangle$$

y que  $\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$ .

Luego el valor medio de  $\langle p^2 \rangle$  cumple la fórmula clásica:

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \langle T \rangle (= \langle E \rangle, \text{ ya que } V = 0)$$

**b)** Repetimos el procedimiento para  $\Psi_2 = x(L-x) = Lx - x^2$

$$\frac{\partial \Psi_2}{\partial x} = L - 2x$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_2}{\partial x^2} = -2$$

sustituimos en la expresión de  $\langle p \rangle$  y  $\langle p^2 \rangle$ ,

$$\langle p \rangle = \frac{\int_0^L (Lx - x^2)(-i\hbar)(L - 2x) dx}{\int_0^L (Lx - x^2)^2 dx} = \frac{-i\hbar \int_0^L (2x^3 - 3Lx^2 + L^2x) dx}{\int_0^L (Lx - x^2)^2 dx} = 0$$

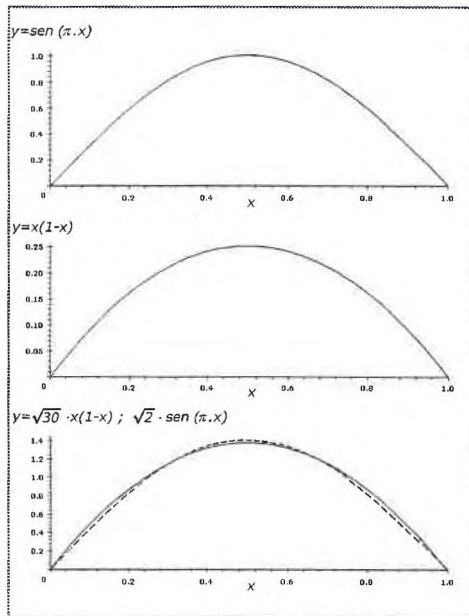
$$\langle p^2 \rangle = \frac{\int_0^L (Lx - x^2)(-\hbar^2)(-2) dx}{\int_0^L (Lx - x^2)^2 dx} = \frac{2\hbar^2 \int_0^L (Lx - x^2) dx}{\int_0^L (x^4 - 2Lx^3 + L^2x^2) dx} = \frac{10\hbar^2}{L^2} = \left(\frac{10}{\pi^2}\right) \frac{\hbar^2}{4L^2}$$

Nótese el parecido entre los resultados obtenidos con las dos funciones. Ello se debe a que son muy similares. El parecido entre funciones se puede comprobar gráficamente, pero existe una forma mucho mejor (pues evita los efectos de normalización). Consiste en calcular el ángulo entre ambas funciones *consideradas como vectores*. Para dos vectores sería:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| |\vec{b}| \cos \theta_{ab}$$

Para dos funciones:

$$\cos \theta_{f,g} = \frac{\langle f | g \rangle}{|f| \cdot |g|} = \frac{\int_0^L f \cdot g dx}{\left( \int_0^L f^2 dx \int_0^L g^2 dx \right)^{1/2}}$$



**Figura 3.1.** Representación de las funciones originales (sin normalizar) y superponiéndolas después de normalizadas. Nótese la diferencia de escala en las dos primeras figuras.



entonces,

$$\cos \theta_{\psi_a \psi_b} = \frac{\int_0^L (Lx - x^2) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx}{\sqrt{\frac{L}{2} \frac{L^5}{30}}} = \frac{4L^3 / \pi^3}{\left(\frac{L^6}{60}\right)^{1/2}} = \frac{4}{\pi^3} \sqrt{60} = 0.99928$$

lo que indica un ángulo  $\theta$  de unos  $2^\circ$ . Es decir, las funciones son prácticamente equivalentes, ya que como las soluciones de las ecuaciones de valores propios no necesitan estar normalizadas, lo que importa es el ángulo entre las funciones, no sus "longitudes".

**Problema 3.7**



Suponiendo que la función de onda de una partícula en una caja  $0 < x < \pi$ , en el instante  $t=0$  sea  $\Psi(x,0) = Nx(\pi - x)$ .

- a) ¿Cuanto vale la constante de normalización?
- b) ¿Es estacionaria esta función de onda?
- c) ¿Es ortogonal al estado fundamental de la caja? ¿Y al primer estado excitado?
- d) ¿Cuál es la probabilidad de que al medir la energía se obtenga el valor propio mas bajo  $E = \hbar^2 / (8mL^2)$ ?
- e) ¿Cuál será la función de onda en el instante  $t=1$ ?

Dato:  $x(\pi - x) = \frac{8}{\pi} \left( \operatorname{sen} x + \frac{\operatorname{sen} 3x}{3^3} + \frac{\operatorname{sen} 5x}{5^3} + \frac{\operatorname{sen} 7x}{7^3} + \dots \right)$

a) Aplicamos la condición de normalización  $\int \Psi^2 dx = 1$ :

$$\int_0^\pi N^2 x^2 (\pi - x)^2 dx = N^2 \int_0^\pi x^2 (\pi^2 + x^2 - 2\pi x) dx = N^2 \int_0^\pi (x^4 - 2\pi x^3 + \pi^2 x^2) dx = 1$$

$$N^2 \left[ \frac{x^5}{5} - \frac{2\pi x^4}{4} + \frac{\pi^2 x^3}{3} \right]_0^\pi = 1$$

$$N^2 \left( \frac{\pi^5}{5} - \frac{2\pi^5}{4} + \frac{\pi^5}{3} \right) = N^2 \pi^5 \left( \frac{1}{5} - \frac{2}{4} + \frac{1}{3} \right) = 1$$

Despejando el valor de la constante N obtenemos:

$$N = \sqrt{\frac{30}{\pi^5}}$$

**b)** Evidentemente *no es estacionaria*, ya que no es solución de  $\hat{H}\psi = E\psi$ .  
Comprobémoslo:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} (N\pi x - Nx^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} (N\pi - 2Nx) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} (-2N) = \frac{\hbar^2 N}{m} \end{aligned}$$

que no es, obviamente, proporcional a  $\psi$ .

**c)** Las funciones de onda normalizadas para la partícula en una caja son:

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi x}{a} \right)$$

dado que la dimensión de la caja es  $\pi$ , esto es  $a = \pi$ , obtenemos

$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \operatorname{sen}(n\pi)$ . Por otro lado, la condición de ortogonalidad entre  $\phi_n$  y  $\psi$  es:

$$\int \phi_n \Psi dx = 0$$

• Para el estado fundamental ( $n=1$ )

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{30}{\pi^5}} \int_0^\pi (\pi x - x^2) \operatorname{sen} x dx = 4 \sqrt{\frac{60}{\pi^6}}$$

• Para el primer estado excitado ( $n=2$ )

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{30}{\pi^5}} \int_0^{\pi} (\pi x - x^2) \sin 2x \, dx = 0$$

La función es, por consiguiente, ortogonal al primer estado excitado pero no al estado fundamental.

d) La probabilidad de obtener  $E_n$  es el cuadrado del coeficiente  $C_n$  en el desarrollo  $\Psi = \sum C_n \psi_n$ . Al corresponder  $E = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$  a  $n=1$ , se tiene:

$$P(E_1) = |C_1|^2 = \left| \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\pi} \Psi \sin x \, dx \right|^2$$

ya que para que sea  $P(E_n) = |C_n|^2$  las funciones  $\phi_n$  y  $\psi$  deben estar normalizadas. Como:

$$\int x \sin nx \, dx = \frac{\sin nx}{n^2} - \frac{x \cos nx}{n}$$

$$\int x^2 \sin nx \, dx = \frac{2x \sin nx}{n^2} + \left( \frac{2}{n^3} - \frac{x^2}{n} \right) \cos nx$$

se demuestra que:

$$\int_0^{\pi} (\pi x - x^2) \sin(nx) \, dx \begin{cases} = 0 & \text{si } n \text{ es par} \\ = \frac{4}{n^3} & \text{si } n \text{ es impar} \end{cases}$$

luego,

$$C_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{30}{\pi^5}} \int_0^{\pi} (\pi x - x^2) \sin x \, dx = 4 \sqrt{\frac{60}{\pi^6}}$$

y  $P(E_1) = |C_1|^2 = \frac{960}{\pi^6} = 0.9985550$

e) En general,  $\Psi(x, t_0) = \sum_n C_n \exp(-i E_n t_0 / \hbar) \cdot \phi_n(x)$ , y como en este caso

$$\bullet C_n = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{30}{\pi^5}} \int_0^{\pi} (\pi x - x^2) \text{sen}(nx) dx = \frac{8\sqrt{15}}{\pi^5 n^5} \quad (n \text{ impar})$$

$$\bullet E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{2m}, \text{ ya que } L = \pi$$

$$\bullet \phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \text{sen}(nx)$$

sustituyendo en la expresión general:

$$\Psi(x, t_0) = \sum_n \frac{8\sqrt{15}}{n^5 \pi^5} \exp\left(-\frac{i n^2 \hbar}{2m} t_0\right) \text{sen}(nx)$$

y para  $t=1$ , obtenemos:

$$\Psi(x, t=1) = \sum_n \frac{8\sqrt{15}}{n^5 \pi^5} \exp\left(-\frac{i n^2 \hbar}{2m}\right) \text{sen}(nx)$$

### Problema 3.8



Encontrar las funciones estacionarias de una partícula de masa  $m$  sometida a un potencial:

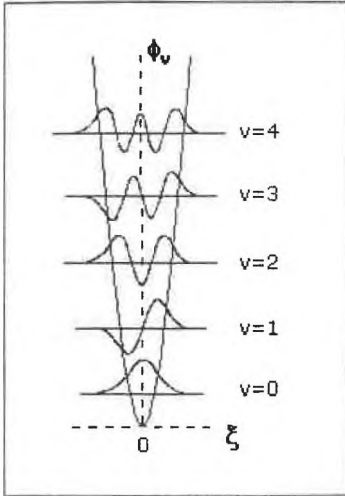
$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad \text{si } x > 0$$

$$V(x) = \infty \quad \text{si } x \leq 0$$

La ecuación de ondas a resolver en este caso es idéntica a la del oscilador armónico,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \phi(x) = E \cdot \phi(x) \quad \text{para } x > 0.$$

La diferencia consiste en que en este caso las condiciones de contorno son más restrictivas. Por lo tanto, las funciones estacionarias buscadas *estarán entre las del oscilador*,



**Figura 3.2.** Funciones de onda del oscilador armónico.

$$\phi_v(x) = N_v H_v(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

donde:

$$\xi = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2} x$$

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$H_v(\xi)$  = polinomios de Hermite

Estas cumplen las condiciones de integrabilidad y se anulan para  $x = \pm\infty$ . Ahora bien, en el sistema propuesto en este problema  $\phi(x)$  debe anularse también en  $x = 0$ , y esto sólo lo cumplen las funciones propias  $\phi_v(x)$  que tienen  $v$  impar. La solución es, por tanto:

$$\phi(x) = \tilde{N}_v H_v(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad \text{con } v = 1, 3, 5, \dots$$

La constante de normalización también cambia respecto a la del oscilador armónico  $N_v$ . Para aquella se aplicaba que:

$$N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{N_v^2}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \frac{N_v^2 v! 2^v \sqrt{\pi}}{\alpha} = 1$$

donde

$$\begin{cases} \alpha = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2} \\ \xi = \alpha \cdot x \end{cases}$$

En este caso:

$$\tilde{N}_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(\alpha, x) e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{\tilde{N}_v^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx = 1$$

$$\tilde{N}_v = \sqrt{2} N_v$$

Los niveles de energía son:

$$E_v = \sqrt{\frac{k}{m}} \hbar \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{con } v = 1, 3, 5, \dots$$

mientras que en el oscilador armónico ordinario el número cuántico "v" podía valer 0, 1, 2, 3, 4...

### Problema 3.9



**Encontrar los valores medios de la energía cinética y de la energía potencial de un oscilador armónico monodimensional, en un estado estacionario cualquiera.**

Lo más cómodo es hallar  $\langle V \rangle$  y luego aplicar que, por ser  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  entonces,

$$\langle T \rangle = \langle H \rangle - \langle V \rangle$$

Como en un estado estacionario  $\phi_v(x)$ ,

$$\langle H \rangle_{\phi_v} = E_v = \sqrt{\frac{k}{m}} \hbar \left( v + \frac{1}{2} \right),$$

entonces  $\langle T \rangle_v = E_v - \langle V \rangle$ . Basta calcular  $\langle V \rangle$  para tener también  $\langle T \rangle$ .

Para calcular el valor medio del potencial:

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_v(x) \cdot \left( \frac{1}{2} kx^2 \right) \cdot \phi_v(x) dx$$

se puede aplicar la propiedad de las funciones propias del oscilador armónico:

$$x^2 \phi_n = \frac{1}{2\alpha^2} (\sqrt{n(n-1)} \phi_{n-2} + (2n+1) \phi_n + \sqrt{(n+1)(n+2)} \phi_{n+2})$$

$$\alpha = (\sqrt{mk} / \hbar)^{1/2}$$

y la ortogonalidad de las funciones  $\{\phi_n\}$ , según la cual,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_m \phi_n dx = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & \text{para } m \neq n \\ 1 & \text{para } m = n \end{cases}$$

luego,

$$\int \phi_n x^2 \phi_n dx = \frac{1}{2\alpha^2} \left( 0 + (2n+1) \int \phi_n^2 dx + 0 \right) = \frac{2n+1}{2\alpha^2}$$

y por tanto:

$$\langle V \rangle = \frac{k}{2} \cdot \frac{2n+1}{2\alpha^2} = \frac{k}{2} \cdot \left( n + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} = \frac{1}{2} \cdot \left( n + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} E_n$$

$$\langle V \rangle_{\phi_n} = \frac{E_n}{2}$$

$$\langle T \rangle_{\phi_n} = \frac{E_n}{2}$$

También se podría haber aplicado que:

$$\frac{d^2 \phi_n}{dx^2} = \alpha^2 (\sqrt{n(n-1)} \phi_{n-2} - (2n+1) \phi_n + \sqrt{(n+1)(n+2)} \phi_{n+2})$$

para obtener el valor medio de la energía cinética:

$$\langle T \rangle_{\phi_n} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_n \frac{\partial^2 \phi_n}{\partial x^2} = \frac{1}{2m} \left( n + \frac{1}{2} \right) \alpha^2 \hbar^2 = \frac{1}{2m} \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \hbar^2$$

$$= \frac{1}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{E_v}{2}$$

y a posteriori, comprobar que  $\langle T \rangle + \langle V \rangle = \langle H \rangle = E_v$ .

El resultado  $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ , para el oscilador armónico, es una consecuencia del teorema del virial, según el cual si el potencial  $V$  es una función homogénea de grado  $n$ , entonces:

$$\langle T \rangle = \frac{n}{2} \langle V \rangle,$$

Cuando se aplica este teorema a los átomos, en los cuales el potencial es homogéneo de grado  $-1$ , se obtiene la conocida relación:

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle.$$

### Problema 3.10



Encontrar la probabilidad de que un oscilador armónico de constante de fuerza  $k$  y masa  $m$ , en su estado fundamental  $\left( E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{k/m} \right)$  se encuentre fuera de sus límites de vibración clásicos  $|x| < \sqrt{2E/k}$ .

La probabilidad pedida está determinada por la integral:

$$P = \int_{-\infty}^{-\sqrt{2E/k}} \phi_{v=0}^2(x) dx + \int_{\sqrt{2E/k}}^{\infty} \phi_{v=0}^2(x) dx$$

Llamando  $x_0$  al límite clásico  $\sqrt{2E/k}$  y recordando que la integral de  $-\infty$  a  $+\infty$  debe valer la unidad:

$$P = 2 \int_{x_0}^{\infty} \phi_{v=0}^2(x) dx = 1 - 2 \int_0^{x_0} N_0^2 e^{-\xi^2} dx$$



siendo:

$$N_0 = \left( \frac{4mk}{\hbar^2} \right)^{1/8}$$

$$\xi = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2} \cdot x$$

El motivo de calcular  $\int_{x_0}^{\infty}$  a partir de  $\int_0^{x_0}$  es que de esta manera los cálculos se reducen al de la *función de error*:

$$fer(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

La función de error se usa muy frecuentemente en estadística y está tabulada en la mayoría de los manuales de tablas matemáticas. Además su valor puede obtenerse muy bien por métodos numéricos, como la regla de Simpson:

$$\int_a^b y(t) dt = \frac{h}{3} (y_0 + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + \dots + 2y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_n)$$

donde  $n$ , que debe ser par, es el número de subintervalos iguales en que se divide  $a < x < b$ .

Los resultados de aplicar el método de Simpson al cálculo de  $fer(1)$  son los siguientes:

- Simpson con 3 puntos,  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-t^2} dt \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{6} (1 + 4e^{-1/4} + e^{-1}) = 0.8431$
- " 9 puntos,  $\cong 0.842703$
- " 17 puntos,  $\cong 0.8427009$
- " 81 puntos,  $\cong 0.842700795$

Las tablas (M.Abramowitz y J. Stegun. Handbook of Math. Functions, Dover, NY) dan  $fer(1) = 0.8427007929$

Como  $\xi = \alpha x$ , entonces:

$$\int_0^{x_0} e^{-\xi^2} dx = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\alpha x_0} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \operatorname{fer}(\alpha x_0)$$

pero,

$$\alpha x_0 = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2} \left( \frac{2E_0}{k} \right) = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2} \left( \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \right)^{1/2} = 1$$

luego:

$$P = 1 - N_0^2 \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \operatorname{fer}(1)$$

$$\frac{N_0^2}{\alpha} = \left( \frac{4mk}{\hbar^2} \right)^{1/4} \left( \frac{\hbar}{2\pi\sqrt{mk}} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

con lo que,

$$P = 1 - \operatorname{fer}(1) = 0.1573$$

por lo tanto la probabilidad será  $P \sim 16\%$  cualquiera que sea la masa  $m$  o la constante de fuerza  $k$ .

### Problema 3.11



**Demostrar, aplicando las condiciones de continuidad indicadas en la sección 5 del Tema 3 del libro *Mecánica Cuántica Molecular*, que la condición que determina los niveles de energía del pozo de potencial:**

$$\begin{aligned} V(x) &= \infty & \text{si } x < 0 \\ V(x) &= 0 & \text{si } 0 < x < L \\ V(x) &= V_0 & \text{si } x > L \end{aligned}$$

**cuando la energía está comprendida entre 0 y  $V_0$  es:**

$$\operatorname{tg}(kL) = -\frac{k}{\omega}$$

siendo  $k = \sqrt{2mE}$ , y  $\omega = \sqrt{2m(V_0 - E)}$ . (Esta ecuación no posee solución analítica, pero se resuelve eficientemente por métodos numéricos).

**Demostrar también, que cuando  $E > V_0$  la energía de este sistema no está cuantizada.**

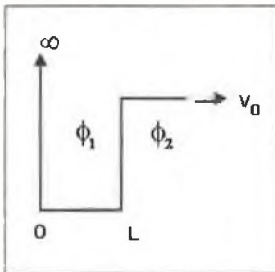


Figura 3.3. Esquema del pozo de potencial.

La ecuación de Schrödinger, para una sola dimensión, tiene la forma general:

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

que debemos particularizar para cada zona del pozo. En su interior (zona "1") debe ser:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi_1}{dx^2} - E \cdot \phi_1 = 0$$

ya que  $V(x) = 0$  para  $0 < x < L$ . Reordenando:

$$\frac{d^2\phi_1}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \phi_1 = 0$$

cuya solución es, como ya se ha visto en otros casos:

$$\phi_1 = A_1 e^{k_1 x} + B_1 e^{-k_1 x}$$

con  $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ .

En el exterior del pozo (zona "2"), en cambio, es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi_2}{dx^2} + V_0 \cdot \phi_2 = E \cdot \phi_2$$

ya que  $V(x) = V_0$  para  $x > L$ . Reordenando:

$$\frac{d^2\phi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\phi_2 = 0$$

cuya solución será:

$$\phi_2 = A_2 e^{i k_2 x} + B_2 e^{-i k_2 x}$$

$$\text{con } k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

Las condiciones de contorno a aplicar en esta clase de pozo son las siguientes:

1. Para  $x < 0$  debe ser  $\phi(x < 0) = 0$
2. Para  $x = 0$  debe ser  $\phi(x = 0) = 0$ . Aplicando esta condición:

$$A_1 e^0 + B_1 e^0 = A_1 + B_1 = 0$$

$$A_1 = -B_1$$

Por tanto, la función de onda en la zona "1",  $0 < x < L$  será:

$$\phi_1 = A_1 (e^{i k_1 x} - e^{-i k_1 x}) = 2A_1 \operatorname{sen}(k_1 x)$$

3.  $\phi_2(x \rightarrow \infty)$  debe ser finita.

Cuando  $x > L$  la función de ondas  $\phi_2 = A_2 e^{i k_2 x} + B_2 e^{-i k_2 x}$ . Como en esta zona  $E < V_0$ , resulta que  $k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$  es imaginaria. Conviene entonces definir:

$$\omega_2 = i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = i k_2$$

con lo que:

$$\phi_2 = A_2 e^{\omega_2 x} + B_2 e^{-\omega_2 x}$$

y se ve que  $\phi_2(x \rightarrow \infty) = A_2 e^{\omega_2 \infty} + B_2 e^{-\omega_2 \infty}$  sólo puede ser aceptable si  $A_2 = 0$  ya que el primer término tiende a infinito. Por lo tanto:

$$\phi_2 = B_2 e^{-\omega_2 x}$$

4. Para  $x=L$  debe ser  $\phi_1(L) = \phi_2(L)$ , así pues:

$$2A_1 i \operatorname{sen}(k_1 L) = B_2 e^{-\omega_2 L} \quad (1)$$

5. Para  $x=L$  debe ser también  $\left(\frac{d\phi_1}{dx}\right)_{x=L} = \left(\frac{d\phi_2}{dx}\right)_{x=L}$

$$\frac{d\phi_1}{dx} = 2A_1 i k_1 \cos(k_1 x)$$

$$\frac{d\phi_2}{dx} = -B_2 \omega_2 e^{-\omega_2 x}$$

igualando ambas derivadas cuando  $x=L$ :

$$2A_1 i k_1 \cos(k_1 L) = -B_2 \omega_2 e^{-\omega_2 L} \quad (2)$$

De manera que (1) y (2) forman un sistema de ecuaciones, lineal y homogéneo cuyas incógnitas son los coeficientes  $A_1$  y  $B_2$ .

Dividiendo (1) y (2):

$$\frac{2A_1 i \operatorname{sen} k_1 L}{2A_1 i k_1 \cos k_1 L} = \frac{B_2 e^{-\omega_2 L}}{-B_2 \omega_2 e^{-\omega_2 L}}$$

simplificando:

$$\operatorname{tg}(k_1 L) = \frac{k_1}{-\omega_2}$$

sustituyendo  $k_1$  y  $\omega_2$  por sus valores en función de  $E$ :

$$\operatorname{tg}(k_1 L) = \operatorname{tg}\left(\frac{L}{\hbar} \sqrt{2mE}\right) = \frac{\sqrt{2mE}/\hbar}{(-i)\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\sqrt{i^2} 2m(E-V_0)} = \frac{\sqrt{2mE}}{\sqrt{2m(V_0-E)}}$$

Cuando se representan las funciones  $y_1 = \tan\left(\frac{L}{\hbar}\sqrt{2mE}\right)$  e  $y_2 = -\frac{\sqrt{2mE}}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$

frente a  $E$ , se ve que se cruzan para ciertos valores de  $E$ , que son los únicos que conducen a funciones  $\phi_1$  y  $\phi_2$  adecuadas.

Ahora bien, esta condición respecto de  $E$  equivale a la condición:

$$\tan(k_1L) = -\frac{k_1}{\omega_2}$$

como queríamos demostrar.

Cuando  $E > V_0$  la situación es muy diferente. Entonces:

1. Para  $x=0$ ,  $\phi(x) = 0$ , la función sigue siendo:

$$\phi_1 = A_1(e^{i k_1 x} - e^{-i k_1 x}) = 2A_1 i \sin(k_1 x)$$

2.  $\phi_2(x \rightarrow \infty)$  debe ser finita. Cuando  $x \rightarrow \infty$ ,  $\phi_2 = A_2 e^{i k_2 x} + B_2 e^{-i k_2 x}$ . Cuando  $E > V_0$  entonces  $k_2$  es real y el exponente  $i k_2 x$  es imaginario, por lo que la función permanece siempre finita, luego:

$$\phi_2 = A_2 e^{i k_2 x} + B_2 e^{-i k_2 x}$$

en vez de  $\phi_2 = B_2 e^{-\omega_2 x}$  que sólo es válida si  $E < V_0$ .

- 3 Para  $x=L$ ,  $\phi_1(L) = \phi_2(L)$ , así pues:

$$2 A_1 i \sin(k_1 L) = A_2 e^{i k_2 L} + B_2 e^{-i k_2 L} \quad (1)$$

4. Para  $x=L$ ,  $\left(\frac{d\phi_1}{dx}\right)_{x=L} = \left(\frac{d\phi_2}{dx}\right)_{x=L}$

$$\frac{d\phi_1}{dx} = 2 A_1 i k_1 \cos(k_1 x)$$

$$\frac{d\phi_2}{dx} = A_2 i k_2 e^{i k_2 x} - B_2 i k_2 e^{-i k_2 x}$$

igualando para  $x=L$

$$2 A_1 i k_1 \cos(k_1 L) = A_2 i k_2 e^{i k_2 L} - B_2 i k_2 e^{-i k_2 L} \quad (2)$$

En este caso tenemos un sistema de ecuaciones (1) y (2) que *no* es homogéneo:

$$2 A_1 i \operatorname{sen}(k_1 L) = A_2 e^{i k_2 L} + B_2 e^{-i k_2 L}$$

$$2 A_1 i k_1 \cos(k_1 L) = A_2 i k_2 e^{i k_2 L} - B_2 i k_2 e^{-i k_2 L}$$

como el producto  $2A_1 i$  es una constante lo designaremos por la letra C. Reordenando las expresiones anteriores:

$$e^{i k_2 L} A_2 + e^{-i k_2 L} B_2 = C \operatorname{sen}(k_1 L)$$

$$e^{i k_2 L} A_2 - e^{-i k_2 L} B_2 = -i C \frac{k_1}{k_2} \cos(k_1 L)$$

Si ahora sumamos las ecuaciones se obtiene:

$$A_2 = e^{-i k_2 L} \left( \operatorname{sen} k_1 L - i \frac{k_1}{k_2} \cos k_1 L \right) \frac{C}{2}$$

y si se restan:

$$B_2 = e^{i k_2 L} \left( \operatorname{sen} k_1 L - i \frac{k_1}{k_2} \cos k_1 L \right) \frac{C}{2}$$

Obsérvese que  $\bar{A}_2 A_2 = \bar{B}_2 B_2$  lo que significa que, para los estados estacionarios la probabilidad de movimiento en cada sentido es la misma. En este caso, para  $E > V_0$ , *no hay cuantización*, pues el resultado depende de un solo coeficiente arbitrario, C, determinable por normalización.

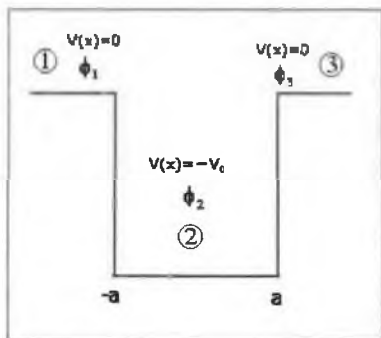
**Problema 3.12**


Obtener las ecuaciones  $f(E)=0$  que determinan las energías propias de la partícula en un pozo *simétrico* de potencial:

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & \text{si } x \notin [-a, a] \\ V(x) &= -V_0 & \text{si } x \in [-a, a] \end{aligned}$$

- Aplicando directamente las cuatro condiciones de continuidad exigibles.
- Haciendo uso de la simetría de este problema.

La ecuación de Schrödinger, para una sola dimensión, tiene la forma general:



**Figura 3.4.** Esquema del pozo de potencial del problema 3.12.

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

al igual que en el problema anterior, vamos a particularizarla según las zonas de nuestro pozo.

*Zona 1:* para  $x < -a$ ,  $V(x) = 0$ . Por lo tanto:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi_1}{dx^2} + E\phi_1 = 0$$

y su solución es:

$$\phi_1 = A_1 e^{-k_1 x} + B_1 e^{+k_1 x}$$

donde  $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  puesto que en general es  $k_1 = \frac{\sqrt{2m(E - V_1)}}{\hbar}$ . Sin embargo, como estamos buscando los estados ligados, la energía es negativa,  $E < 0$ , por lo tanto  $k_1$  no es un número real. Para evitar confusiones podemos sustituir  $k_1 = i\omega$ , y escribir la función en la forma:



$$\phi_1 = A_1 e^{\omega x} + B_1 e^{-\omega x} \quad \text{donde} \quad \omega = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$$

aunque también se puede definir  $\omega = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$ , en ambos casos  $\omega$  es un número real (recuerde que  $E$  tiene valor negativo).

- Zona 2: para  $-a < x < a$ ,  $V(x) = -V_0$ . En este caso:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_2}{dx^2} + (E + V_0) \phi_2 = 0$$

y su solución será:

$$\phi_2 = A_2 e^{kx} + B_2 e^{-kx} \quad \text{donde} \quad k = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar}$$

o bien  $k = \frac{\sqrt{2m(|V_0| - |E|)}}{\hbar}$

- Zona 3: para  $x > a$ ,  $V(x) = 0$ . En este caso:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_3}{dx^2} - E \phi_3 = 0$$

y su solución será:

$$\phi_3 = A_3 e^{\omega x} + B_3 e^{-\omega x} \quad \text{donde} \quad \omega = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$$

Las condiciones de contorno para este caso en particular son las de continuidad de  $\phi(x)$  y de su primera derivada en  $x=a$  y en  $x=-a$ , y que la función de onda no tienda a infinito en  $x = \pm\infty$ :

1.  $\phi_1(-a) = \phi_2(-a)$
2.  $\left. \frac{d\phi_1}{dx} \right|_{x=-a} = \left. \frac{d\phi_2}{dx} \right|_{x=-a}$
3.  $\phi_2(a) = \phi_3(a)$

$$4. \left( \frac{d\phi_2}{dx} \right)_{x=a} = \left( \frac{d\phi_3}{dx} \right)_{x=a}$$

5.  $\phi_1(x \rightarrow -\infty)$  debe ser finita.

6.  $\phi_3(x \rightarrow \infty)$  debe ser finita.

Cuando  $x \rightarrow -\infty$   $\phi_1 = A_1 e^{\omega x} + B_1 e^{-\omega x}$ , el segundo término tiende a  $\infty$ , sin embargo según la quinta condición de contorno  $\phi_1(x \rightarrow -\infty)$  debe ser finita, lo que obliga a que  $B_1=0$  para que la función sea finita. Por lo tanto:

$$\phi_1 = A_1 e^{\omega x}$$

Por otro lado, cuando  $x \rightarrow +\infty$   $\phi_3 = A_3 e^{\omega x} + B_3 e^{-\omega x}$ . En este caso es el primer término el que tiende a infinito en contra de la sexta condición de contorno. Por lo tanto este término debe anularse y por lo tanto  $A_3=0$ . La función será en este caso:

$$\phi_3 = B_3 e^{-\omega x}$$

Si aplicamos ahora la primera de las condiciones de contorno, esto es  $\phi_1(-a) = \phi_2(-a)$ , obtenemos:

$$\phi_1(-a) = A_1 e^{\omega a}$$

$$\phi_2(-a) = A_2 e^{-\epsilon ka} + B_2 e^{\epsilon ka}$$

igualando ambos valores de la función:

$$A_1 e^{\omega a} = A_2 e^{-\epsilon ka} + B_2 e^{\epsilon ka}$$

De la segunda de las condiciones,  $\left( \frac{d\phi_1}{dx} \right)_{x=-a} = \left( \frac{d\phi_2}{dx} \right)_{x=-a}$  obtenemos:

$$\frac{d\phi_1}{dx}(x = -a) = A_1 \omega e^{\omega a}$$

$$\frac{d\phi_2}{dx}(x = -a) = A_2 \epsilon k e^{-\epsilon ka} - B_2 \epsilon k e^{\epsilon ka}$$

e igualando ambos valores de la derivada:

$$A_1 \omega e^{\omega a} = A_2 i k e^{-i ka} - B_2 i k e^{i ka}$$

De la tercera,  $\phi_2(a) = \phi_3(a)$ , obtenemos:

$$A_2 e^{i ka} + B_2 e^{-i ka} = B_3 e^{-\omega a}$$

Y por último, de aplicar la cuarta, esto es  $\left(\frac{d\phi_2}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{d\phi_3}{dx}\right)_{x=a}$ , obtenemos:

$$A_2 i k e^{i ka} - B_2 i k e^{-i ka} = -B_3 \omega e^{-\omega a}$$

Así pues obtenemos el siguiente sistema de cuatro ecuaciones *homogéneas* con cuatro incógnitas  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  y  $B_3$ :

$$e^{-\omega a} A_1 - e^{-i ka} A_2 - e^{i ka} B_2 = 0 \quad (1)$$

$$\omega e^{-\omega a} A_1 - i k e^{-i ka} A_2 + i k e^{i ka} B_2 = 0 \quad (2)$$

$$e^{i ka} A_2 + e^{-i ka} B_2 - e^{-\omega a} B_3 = 0 \quad (3)$$

$$i k e^{i ka} A_2 - i k e^{-i ka} B_2 + \omega e^{-\omega a} B_3 = 0 \quad (4)$$

Este sistema sólo tiene soluciones distintas de la trivial  $A_1=A_2=B_2=B_3=0$  cuando vale cero el determinante:

$$f(k, \omega) = \begin{vmatrix} e^{-\omega a} & -e^{-i ka} & -e^{i ka} & 0 \\ \omega e^{-\omega a} & -i k e^{-i ka} & i k e^{i ka} & 0 \\ 0 & e^{i ka} & e^{-i ka} & -e^{-\omega a} \\ 0 & i k e^{i ka} & -i k e^{-i ka} & \omega e^{-\omega a} \end{vmatrix} = 0$$

Ahora bien, como  $k$  y  $\omega$  son funciones de la energía  $E$ , esta condición equivale a una del tipo:

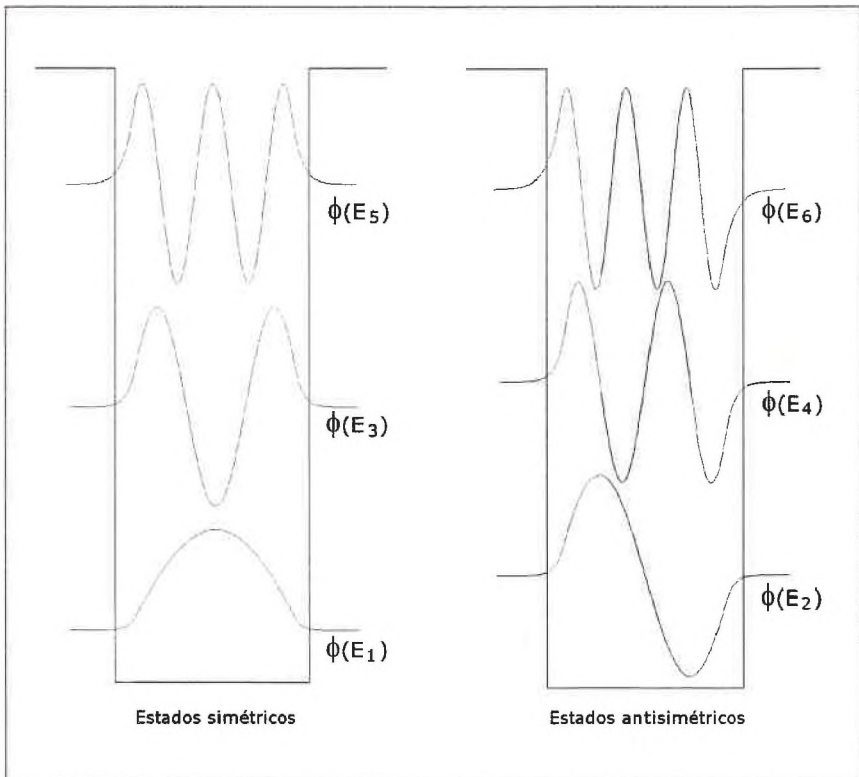
$$f(E) = 0$$

de la que se obtienen los valores posibles de  $E$ . No obstante, aunque este procedimiento para obtener las energías propias es perfectamente válido, resulta mucho más fácil obtenerlas aplicando la simetría (y, además, implica mucho menos error numérico en los cálculos).

**b)** Como ya hemos mencionado, existe una forma de simplificar este problema que consiste en aprovechar las propiedades de simetría del pozo. Respecto al origen  $x=0$  se cumple que  $V(-x) = V(x)$  de manera que puede aplicarse una propiedad de uso muy común:

*Cuando  $V(x)$  es una función par ( $V(-x)=V(x)$ ), las soluciones de  $\hat{H}\psi = E\psi$  pueden clasificarse en simétricas, esto es  $\psi(-x) = \psi(x)$ , y antisimétricas  $\psi(-x) = -\psi(x)$ .*

Veamos como se aplica esta propiedad en nuestro caso. Según hemos visto antes, si  $E < V_0$  y debido a las condiciones de contorno obtenemos:



**Figura 3.5.** Representación de las funciones de ondas simétricas y antisimétricas. Obsérvese que existe cierta probabilidad fuera de los límites clásicos.

$$\phi_1 = A_1 e^{i\omega x}$$

$$\phi_2 = A_2 e^{i k x} + B_2 e^{-i k x}$$

$$\phi_3 = B_3 e^{-\omega x}$$

donde  $\omega = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$  y  $k_2 = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$ .

Para las soluciones SIMÉTRICAS debe ser  $\phi(x) = \phi(-x)$  y por lo tanto debe ser  $B_2=A_2$  y  $B_3=A_1$ , esto es:

$$\phi_1 = A_1 e^{i\omega x} = A e^{i\omega x}$$

$$\phi_2 = A_2 e^{i k x} + B_2 e^{-i k x} = A_2 (e^{i k x} + e^{-i k x}) = C \cos(kx)$$

$$\phi_3 = B_3 e^{-\omega x} = A e^{-\omega x}$$

Las condiciones de continuidad de las funciones y sus derivadas en  $x=a$  nos conducen a las condiciones:

$$C \cos(ka) = A e^{-\omega a}$$

$$-Ck \sin(ka) = -\omega A e^{-\omega a}$$

De la primera relación obtenemos:

$$A = (e^{\omega a} \cos ka) \cdot C$$

Por otro lado, dividiendo la segunda expresión entre la primera, obtenemos:

$$k \operatorname{tg}(ka) = \omega$$

o bien:

$$k \operatorname{sen}(ka) - \omega \cos(ka) = 0$$

expresión que conduce a la mitad de los niveles de energía, los que corresponden a funciones pares. Obsérvese que tanto  $k$  como  $\omega$  dependen de la energía por lo que la expresión anterior puede representarse como:

$$f_+(E) = 0$$

Análogamente se encuentran las energías y funciones de onda de los estados ANTISIMÉTRICOS, para los cuales  $\phi(x) = -\phi(x)$  y por tanto  $A_2 = -B_2$  y  $B_3 = -A_3$ . Por consiguiente, en este caso:

$$\phi_1 = A e^{\omega x}$$

$$\phi_2 = C \text{sen}(kx)$$

$$\phi_3 = -A e^{-\omega x}$$

Las condiciones de continuidad en  $x = a$  permiten deducir las condiciones:

$$\phi_2(a) = \phi_3(a) \Rightarrow C \text{sen}(ka) = -A e^{-\omega a}$$

$$\phi_2'(a) = \phi_3'(a) \Rightarrow k C \cos(ka) = A \omega e^{-\omega a}$$

luego en este caso:

$$A = -(e^{\omega a} \text{sen}ka) C$$

y dividiendo las dos condiciones, análogamente a como se hizo en el caso simétrico, obtenemos:

$$\omega \text{tg}(ka) = -k$$

o bien:

$$\omega \text{sen}(ka) + k \cos(ka) = 0$$

que designamos como  $f.(E)=0$  y que conduce a la otra mitad de los niveles de energía

### Problema 3.13



Un pozo de potencial, simétrico respecto al origen:

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 && \text{si } x < -a \\ V(x) &= -V_0 && \text{si } -a < x < a \\ V(x) &= 0 && \text{si } x > a \end{aligned}$$

con  $L = 2a = 2 \text{ \AA}$ , y  $V_0 = 20 \text{ eV}$ , puede representar (grosso modo) la situación de un electrón de un átomo. Este pozo posee sólo dos estados estacionarios "ligados" (es decir, con función de onda localizada en las proximidades del pozo), con energías  $E_1 = -15.56 \text{ eV}$  y  $E_2 = -4.12 \text{ eV}$ . Escribir las funciones de onda correspondientes a los dos niveles y calcular el *momento de transición*  $|M^x|$  entre ambos. Comparar el resultado con el que corresponde a los dos primeros niveles de un electrón en una "caja" de igual anchura que el pozo.

Sustituyendo los datos del problema, expresados en unidades atómicas, en los resultados del problema 3.12:

$$L = 2a = 3.78 \text{ u.a.} \Rightarrow a = 1.89 \text{ u.a.}$$

$$V_0 = 0.735 \text{ u.a.}$$

$$E_1 = -0.5717 \text{ u.a.}$$

$$\hbar = 1 \text{ u.a.} \quad \text{y} \quad m_e = 1 \text{ u.a.}$$

obtenemos:

$$\omega = 1.07$$

$$k = 0.57$$

$$A = 3.58 \text{ C}$$

Por tanto las funciones tienen la forma:

$$\phi_1 = 3.58 \text{ C} e^{1.07x}$$

$$\phi_2 = \text{C} \cos(0.57x)$$

$$\phi_3 = 3.58 \text{ C} e^{-1.07x}$$

Ahora hay que aplicar la condición de normalización para obtener el valor del coeficiente C. Sabemos que la condición de normalización es:

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

En nuestro caso la integral ha de descomponerse en tres tramos:

$$\int_{-\infty}^{-a} \phi_1^* \phi_1 dx + \int_{-a}^a \phi_2^* \phi_2 dx + \int_a^{\infty} \phi_3^* \phi_3 dx = 1$$

Sustituyendo tenemos:

$$(3.58)^2 C^2 \int_{-\infty}^{-1.89} e^{2(1.07x)} dx + C^2 \int_{-1.89}^{1.89} \cos^2(0.57x) dx + (3.58)^2 C^2 \int_{1.89}^{\infty} e^{-2(1.07x)} dx = 1$$

Operando, preferentemente con algún programa de cálculo, como por ejemplo DERIVE:

$$(3.58)^2 C^2 (0.008185) + C^2 (2.621906) + (3.58)^2 C^2 (0.008185) = 1$$

$$2.832 C^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad C = 0.594$$

Si ahora sustituimos en las funciones de onda, obtenemos para el primer estado:

$$\phi_1 = 2.13 e^{1.07x}$$

$$\phi_2 = 0.594 \cos(0.57x)$$

$$\phi_3 = 2.13 e^{-1.07x}$$

Siguiendo un procedimiento análogo para el segundo estado ( $E = -4.12 \text{ eV} = -0.1514 \text{ u.a.}$ ), las funciones de onda para las tres zonas son:

$$\phi'_1 = -0.0668 e^{0.55x}$$

$$\phi'_2 = 0.663 \text{ sen}(1.08x)$$

$$\phi'_3 = 0.0668 e^{-0.55x}$$

El momento de transición entre dos estados se define (para una dimensión) mediante la expresión:

$$M_{ab}^x = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_a^* x \phi_b dx$$



En este caso tendremos:

$$M^x = \int_{-\infty}^{-a} \phi_1^* \times \phi_1' dx + \int_{-a}^a \phi_2^* \times \phi_2' dx + \int_a^{\infty} \phi_3^* \times \phi_3' dx$$

Sustituimos por sus expresiones:

$$\begin{aligned} M^x &= \int_{-\infty}^{-1.89} (2.13 e^{1.07x}) \times (-0.0668 e^{0.55x}) dx \\ &+ \int_{-1.89}^{1.89} (0.594 \cos 0.57x) \times (0.663 \operatorname{sen} 1.08x) dx \\ &+ \int_{1.89}^{\infty} (2.13 e^{-1.07x}) \times (-0.0668 e^{-0.55x}) dx \end{aligned}$$

Operando y calculando las integrales (haciendo uso de la tabla de integrales o, preferentemente, con el programa DERIVE u otro análogo), se obtiene:

$$M^x = 0.0103 + 0.8654 + 0.0103$$

Por lo tanto, el momento de transición entre los dos estados vale:

$$M^x = 0.886 \text{ u.a.}$$

En el caso de la "caja" de igual anchura (3.78 u.a.) las funciones de onda son cero fuera de la caja y  $\sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$  con  $n=1,2$  en el interior.

Luego el momento de transición sería:

$$M^x(\text{caja}) = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) \cdot x \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx$$

$$= \frac{2}{3.78} \int_0^{3.78} x \operatorname{sen}(0.831x) \operatorname{sen}(1.662x) dx$$

de donde:

$$M^x(\text{caja}) = -0.681 \text{ u.a.}$$

El signo obtenido es *irrelevante*, pues las funciones propias  $\phi_n(x)$  pueden tomarse con el signo que se quiera. A efectos de comparación con el caso del "pozo" conviene tomar el valor positivo:

$$M^x(\text{pozo}) = 0.886 \text{ u.a.}$$

$$M^x(\text{caja}) = 0.681 \text{ u.a.}$$

Como se ve, el momento de transición es mayor para el pozo que para la caja, lo que implica que la intensidad de las transiciones espectroscópicas entre los dos estados (que es proporcional al cuadrado del momento de transición) sea netamente mayor para el pozo que para la caja:

$$|M^x|_{\text{pozo}}^2 = 0.785 \quad |M^x|_{\text{caja}}^2 = 0.464$$

### Problema 3.14



Emplear el programa **POZO.BAS** para determinar los niveles de energía y las funciones de onda de un electrón en un pozo de potencial **ASIMÉTRICO**:

$$V(x) = \infty \quad \text{si } x < 0$$

$$V(x) = 0 \quad \text{si } 0 < x < L$$

$$V(x) = V_0 \quad \text{si } x > L$$

Tomando, por ejemplo,  $V_0 = 20\text{eV}$  y  $L = 10$  Angstroms, que son valores bastante representativos de los que afectan a los electrones de las moléculas, y comparar los resultados con los de aplicar un modelo de "caja" de la misma anchura.

Este programa requiere como datos la anchura del pozo, su profundidad y la masa de la partícula en unidades atómicas, luego el primer paso para utilizar este programa es transformar los datos del problema (mirar equivalencias en el apéndice):

- Anchura del pozo =  $10 \text{ \AA} = 18.897 \text{ u.a.}$
- Profundidad =  $20 \text{ eV} = 0.735 \text{ u.a.}$
- Masa  $e^- = 1 \text{ u.a.}$

A continuación nos pregunta los límites del intervalo de búsqueda. Nos interesa buscar a lo largo de todo el pozo por lo que definimos:

- Límite inferior del intervalo de búsqueda = 0
- Límite superior del intervalo de búsqueda = 0.735

El programa utiliza un método numérico iterativo para resolver la ecuación implicada en la obtención de los niveles. Esta ecuación tiene la forma:

$$f(E) = \omega \operatorname{sen}(ka) + k \operatorname{cos}(ka)$$

El programa POZO.BAS permite acotar la precisión de los cálculos al preguntarnos:

- ¿Número de subintervalos ( $100 V_0$ )?

Aceptando su sugerencia, podemos introducir :

- ¿Número de subintervalos ( $100 V_0$ )?=100

Con objeto de verificar que no hay errores numéricos, podemos repetir con 1000 subintervalos. Encontraremos que apenas hay diferencia con emplear 100, por lo que aceptamos el resultado.

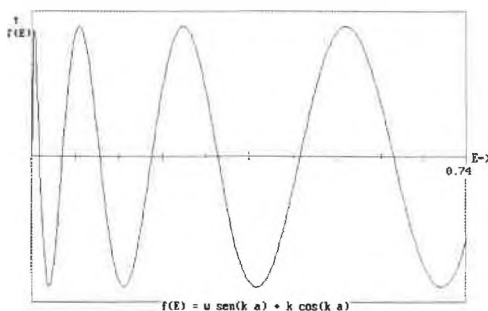
Una vez realizados los cálculos obtenemos como resultado los siguientes valores:

Raíces Aproximadas			
	Energía	$k = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar}$	$\omega = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$
1	0.0128	0.1600	1.2018
2	0.0507	0.3185	1.1699
3	0.1140	0.4774	1.1145
4	0.2021	0.6358	1.0324
5	0.3148	0.7935	0.9167
6	0.4511	0.9499	0.7535
7	0.6086	1.1032	0.5028

El programa nos da la opción de ver una representación gráfica de la función:

$$f(E) = \omega \cdot \text{sen}(ka) + k \cdot \text{cos}(ka)$$

Para este problema en concreto se obtiene la gráfica de la figura 3.6,



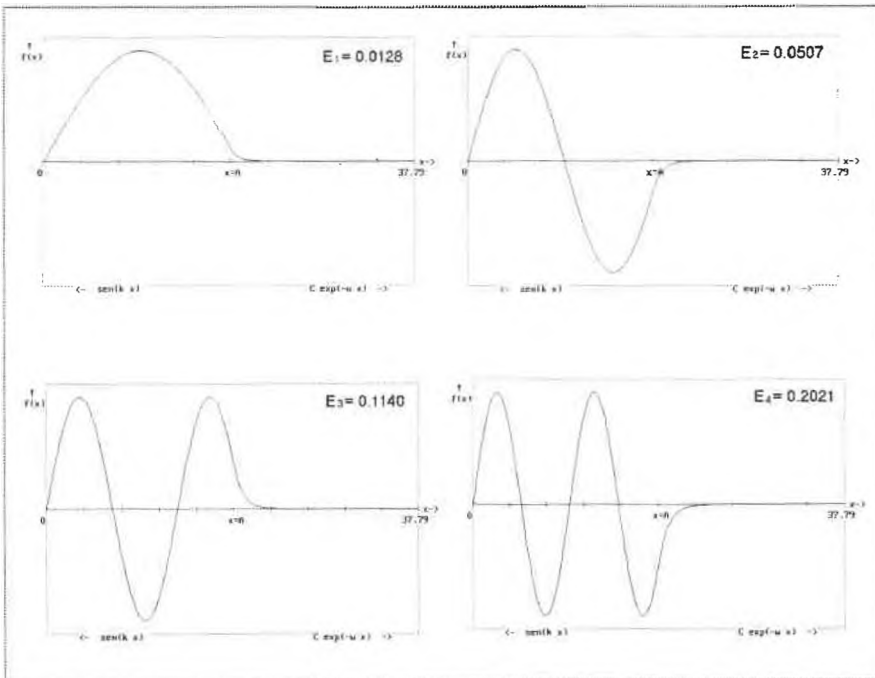
**Figura 3.6.** Representación de la función  $f(E)$  frente a  $E$ .

Así como de las distintas funciones de onda (véase figura 3.7).

Si hubiéramos empleado un modelo de "caja", las energías hubieran sido:

$$E_n(\text{caja}) = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

y en nuestro caso:



**Figura 3.7.** Representación de las funciones de onda para los cuatro primeros niveles de un pozo de potencial asimétrico:

$$V(x) = \infty \text{ si } x < 0$$

$$V(x) = 0 \text{ si } 0 < x < L$$

$$V(x) = V_0 \text{ si } x > L$$

$$E_n(L = 18.897 \text{ u.a.}, m = 1) = 0.01382 n^2 \text{ u.a.}$$

esto es:

$$E_n(\text{caja}) = 0.0138 ; 0.0553 ; 0.124 ; 0.221 ; 0.345 ; 0.497 ; 0.677 ; \text{etc.}$$

en vez de:

$$E_n(\text{pozo}) = 0.0128 ; 0.0507 ; 0.114 ; 0.202 ; 0.315 ; 0.451 ; 0.607 ; \text{etc.}$$

## Capítulo IV:

# Funciones de Onda con varias Variables

- *Caja tridimensional y degeneración*
- *Modelo de caja de las moléculas conjugadas*
- *Degeneración de canje y antisimetría de las funciones de onda electrónicas*
- *Determinante de Slater y principio de exclusión*
- *Cálculo de valores medios con funciones de onda determinantes*
- *Ortonormalización de funciones*

## Teoría Básica

### 4.1 Caja Tridimensional y Degeneración.

El hamiltoniano de una partícula obligada a moverse dentro de un paralelepípedo de aristas  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (4.1)$$

con el potencial  $V(x, y, z)$  definido por las condiciones:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x < L_x ; 0 < y < L_y ; 0 < z < L_z \\ \infty & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (4.2)$$

Su ecuación de Schrödinger se puede resolver por el método de separación de variables,

$$\Psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \quad (4.3)$$

$$E = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (4.4)$$

con:

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \operatorname{sen} \left( \frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_x = \frac{n_x^2 h^2}{8mL_x^2} \quad (n_x = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.6)$$

y expresiones análogas para  $Y(y)$  y  $Z(z)$ . Las funciones estacionarias y las energías propias de la caja tridimensional dependen, por tanto, de tres números cuánticos, uno por cada grado de libertad:

$$\Psi(n_x, n_y, n_z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \cdot \operatorname{sen} \left( \frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \cdot \operatorname{sen} \left( \frac{n_y \pi y}{L_y} \right) \cdot \operatorname{sen} \left( \frac{n_z \pi z}{L_z} \right) \quad (4.7)$$

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (4.8)$$

Cuando la caja tiene lados iguales se produce un fenómeno de gran importancia en la descripción de los entes cuánticos: la *degeneración*. Esta consiste en la existencia de funciones que, siendo independientes, corresponden a una misma energía. La propiedad más importante de las funciones de ondas degeneradas es que sus combinaciones lineales son también funciones propias de la energía, con el mismo valor propio. Esta propiedad es muy útil, ya que deja abierta la posibilidad de seleccionar entre todas las soluciones posibles de una ecuación de Schrödinger con degeneración, aquellas que tengan las propiedades más adecuadas. Así ocurre por ejemplo, cuando se definen los orbitales atómicos híbridos, o los orbitales moleculares localizados.



## 4.2 Modelo de caja de las moléculas conjugadas.

Las moléculas conjugadas son moléculas planas que tienen electrones descritos por funciones simétricas (electrones sigma) y electrones descritos por funciones antisimétricas (electrones pi). Parte del comportamiento de estas moléculas puede interpretarse estudiando exclusivamente el de sus electrones pi, tal como hacemos en este epígrafe o en el capítulo XI.

Los electrones pi de un polieno lineal con  $n_{CC}$  enlaces alternados, se pueden estudiar, aproximadamente, como si estuvieran encerrados en una caja monodimensional, de longitud relacionada con el número de dobles enlaces conjugados de la molécula. Se puede usar:

$$L = a \cdot n_{CC} + b \quad (4.9)$$

dando a los parámetros "a" y "b" valores adecuados. El parámetro "a" puede interpretarse como una distancia de enlace efectiva, algo más corta que la distancia C-C, para tener en cuenta el "plegado" de la cadena carbonada, y el "b" como una forma de reflejar que los electrones se pueden alejar más allá de las posiciones de los núcleos extremos de la cadena.

Si se supone que los  $(n_{CC}+1=v)$  electrones pi que contiene la molécula se mueven de forma independiente, dentro de una caja de longitud L, la energía del conjunto sería:

$$E = \sum_{i=1}^v \epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_v^2) \quad (4.10)$$

y cada nivel de energía quedaría caracterizado por v números cuánticos cuyos valores se pueden indicar en un ket  $|n_1, n_2, \dots, n_v\rangle$ . En principio, el estado fundamental sería el identificado por  $|1, 1, \dots, 1\rangle$ . Sin embargo, al comparar los datos obtenidos con este modelo y los experimentales, se observa que no puede ser válido. No obstante, para obtener unos resultados comparables con los experimentales basta tener en cuenta la *regla (empírica) de Stoner: En un sistema polieletrónico sólo puede haber un máximo de dos electrones en el mismo estado.*

### 4.3 Degeneración de canje y antisimetría de las funciones de onda electrónicas.

El operador hamiltoniano de un conjunto de partículas independientes con coordenadas  $x_1, x_2, \dots, x_v$  es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^v \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (4.11)$$

Aplicando el método de separación de variables a la resolución de la correspondiente ecuación de Schrödinger, cuando todas las partículas se encuentran en una caja de anchura  $L$ , se obtienen soluciones:

$$\psi(x_i) = \varphi_1(x_1) \cdot \varphi_2(x_2) \dots \varphi_v(x_v) = \text{sen}\left(\frac{n_1 \pi x_1}{L}\right) \text{sen}\left(\frac{n_2 \pi x_2}{L}\right) \dots \text{sen}\left(\frac{n_v \pi x_v}{L}\right) \quad (4.12)$$

con energías:

$$E_{n_1, \dots, n_v} = \frac{\hbar^2}{8L^2} \left( \frac{n_1^2}{m_1} + \frac{n_2^2}{m_2} + \dots + \frac{n_v^2}{m_v} \right) \quad (4.13)$$

Cuando las masas  $m_i$  son diferentes, las soluciones (4.12) son las únicas posibles y cuando las masas son iguales aparece la *degeneración de canje*.

Si  $\psi(1,2)$  es una función propia de la energía de un sistema de partículas idénticas, y  $\psi(2,1)$  es la función que resulta de intercambiar las coordenadas, la degeneración de canje permitiría tomar como función de onda general:

$$\psi_{ab} = a \cdot \psi(1,2) + b \cdot \psi(2,1) \quad (4.14)$$

Sin embargo, cuando las partículas son electrones, la repulsión entre ellos hace que la única combinación válida sea la antisimétrica:

$$\psi_{el.} = N(\psi(1,2) - \psi(2,1)) \quad (4.15)$$

pues garantiza que la probabilidad de encontrar los dos electrones en el mismo lugar del espacio sea nula.

#### 4.4 Determinantes de Slater y principio de exclusión.

Si, debido a la degeneración de canje, cualquier función polielectrónica  $\psi(1, 2, \dots, \nu)$  puede sustituirse por otra  $\hat{P}_i \psi(1, 2, \dots, \nu)$ , en la que  $\hat{P}_i$  representa un *operador de permutación* de las coordenadas de dos electrones cualesquiera, entonces la función de onda polielectrónica más general sería:

$$\psi_C = \sum_{i=1}^{\nu!} C_i \hat{P}_i \psi(1, 2, \dots, \nu) \quad (4.16)$$

con coeficientes  $C_i$  arbitrarios. Ahora bien, si la función de ondas debe ser antisimétrica respecto al intercambio de cualquier pareja de electrones entonces  $C_i = (-1)^{\pi_i}$  siendo  $\pi_i$  la paridad de cada permutación  $\hat{P}_i$  considerada:

$$\psi_A = \sum_{i=1}^{\nu!} (-1)^{\pi_i} \hat{P}_i \psi(1, 2, \dots, \nu) \quad (4.17)$$

Cuando la función original  $\psi$  es un producto de funciones monoeléctricas,  $\psi(1, 2, \dots, \nu) = \phi(1) \cdot \phi(2) \cdots \phi(\nu)$ , la expresión (4.17) coincide con el desarrollo de un determinante, llamado *Determinante de Slater*. Éste constituye, una vez normalizado, la función de onda más empleada en el estudio de los sistemas polielectrónicos:

$$D_N(\phi(1)\phi(2)\cdots\phi(\nu)) = \mathcal{N} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) & \cdots & \phi_\nu(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) & \cdots & \phi_\nu(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(\nu) & \phi_2(\nu) & \phi_3(\nu) & \cdots & \phi_\nu(\nu) \end{vmatrix} \quad (4.18)$$

donde  $\mathcal{N}$  es una constante de normalización, que vale  $1/\sqrt{\nu!}$  si las funciones monoeléctricas  $\phi_i$  son ortonormales. En caso contrario, la expresión de  $\mathcal{N}$  resulta más complicada.

## 4.5 Cálculo de valores medios con funciones de onda determinantaes

El cálculo del valor medio de un operador  $\hat{A}$  con funciones de onda determinantaes depende de que el operador sea monoeléctrico o bielectrónico. Si  $\hat{h}_\mu$  sólo actúa sobre las coordenadas del  $\mu$ -ésimo electrón, si los orbitales  $\phi_i$  son ortonormales, y si los determinantes  $D_N$  están normalizados, es:

$$\int D_N^* \hat{h}_\mu D_N d\tau = \frac{1}{n_e} \cdot \sum_{i=1}^{n_e} \int \phi_i^*(\mu) \hat{h}_\mu \phi_i(\mu) d\tau \quad (4.19)$$

y si  $\hat{g}_{\mu\nu}$  es un operador *bielectrónico*:

$$\int D_N^* \hat{g}_{\mu\nu} D_N d\tau = \frac{1}{n_e(n_e - 1)} \sum_i \sum_{j < i} (\lambda_{ij} - K_{ij}) \quad (4.20)$$

siendo:

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_j(\nu) \hat{g}_{\mu\nu} \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu \quad (4.21)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_j(\nu) \hat{g}_{\mu\nu} \phi_j(\mu) \phi_i(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu \quad (4.22)$$

Las integrales (4.21) y (4.22) incluyen la variable de espín  $\sigma_i$ , de manera que extrayéndola de ellas también podemos escribir:

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_j(\nu) \hat{g}_{\mu\nu} \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (4.23)$$

$$K_{ij} = \begin{cases} \iint \phi_i^*(\mu) \phi_j(\nu) \hat{g}_{\mu\nu} \phi_j(\mu) \phi_i(\nu) dV_\mu dV_\nu & , \text{ si } \sigma(i) = \sigma(j) \\ = \text{CERO} & , \text{ si } \sigma(i) \neq \sigma(j) \end{cases} \quad (4.24)$$

En las ecuaciones (4.21) y (4.22) se emplea  $d\tau$  para indicar la integración sobre toda clase de coordenadas, incluidas las de espín. En las (4.23) y (4.24) se emplea  $dV$ , lo que indica que la integración se refiere sólo a las coordenadas ordinarias.

## 4.6 Ortonormalización de funciones

### 4.6.1 Producto escalar de funciones.

El producto escalar de funciones complejas es:

$$\langle f(\mu) | g(\mu) \rangle = \int f^*(\mu) \cdot g(\mu) d\tau_{\mu} \quad (4.25)$$

### 4.6.2 Módulo de una función.

Es la raíz cuadrada de su producto escalar por sí misma:

$$|f(\mu)| = (\langle f(\mu) | f(\mu) \rangle)^{1/2} \quad (4.26)$$

### 4.6.3 Ángulo entre dos funciones.

Se puede calcular mediante la relación:

$$\cos \theta = \frac{\langle f(\mu) | g(\mu) \rangle}{|f(\mu)| \cdot |g(\mu)|} \quad (4.27)$$

### 4.6.4 Proyección de una función sobre otra.

La proyección de una función  $f(\mu)$  sobre otra  $g(\mu)$ ,  $f(\mu) \rightarrow g(\mu)$ , es la función:

$$f_g(\mu) = \left[ \frac{\langle g(\mu) | f(\mu) \rangle}{\langle g(\mu) | g(\mu) \rangle} \right] \cdot g(\mu) \quad (4.28)$$

**4.6.5 Método de Ortonormalización de funciones de Schmidt.**

Es el que se lleva a cabo mediante el siguiente cálculo recurrente:

1. Dado el conjunto no ortonormal  $\{f_i(\mu)\}$ , se elige una de las funciones y se normaliza, obteniéndose  $\phi_1$ :

$$g_1(\mu) = f_1(\mu)$$

$$\phi_1(\mu) = N_1 \cdot g_1(\mu)$$

2. Se resta, a una segunda función del conjunto  $\{f_i(\mu)\}$ , su proyección sobre  $\phi_1$  y se normaliza el resultado, obteniéndose  $\phi_2$ :

$$g_2(\mu) = f_2(\mu) - \langle \phi_1 | f_2 \rangle \cdot \phi_1(\mu)$$

$$\phi_2(\mu) = N_2 \cdot g_2(\mu)$$

3. Se restan, a una tercera función, sus proyecciones sobre  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , y se normaliza el resultado, que constituye la tercera función  $\phi_3$  de la base ortonormal:

$$g_3(\mu) = f_3(\mu) - \langle \phi_1 | f_3 \rangle \cdot \phi_1(\mu) - \langle \phi_2 | f_3 \rangle \cdot \phi_2(\mu)$$

$$\phi_3(\mu) = N_3 \cdot g_3(\mu)$$

...  
...  
...

- n. Se repite el paso tercero, restando a la función n-sima sus proyecciones sobre las n-1 funciones ortonormales ya obtenidas, y se normaliza el resultado, obteniéndose  $\phi_n$ :

$$g_n(\mu) = f_n(\mu) - \sum_{i=1}^{n-1} \langle \phi_i | f_n \rangle \cdot \phi_i(\mu) \tag{4.29}$$

$$\phi_n(\mu) = N_n \cdot g_n(\mu) \tag{4.30}$$

$$N_n = (\langle g_n | g_n \rangle)^{-1/2} \tag{4.31}$$

**4.6.6 Método de Ortonormalización de Löwdin.**

Tiene algunas ventajas sobre el método de Schmidt. Si se llaman  $f_i$  a las funciones de la base original, las de la base ortogonal,  $\phi_p$ , son las combinaciones:

$$\phi_p(\mu) = \sum_{i=1}^n T_{ip} \cdot f_i(\mu) \tag{4.32}$$

en las que  $T_{ip}$  son los elementos de la potencia  $(-1/2)$  de la matriz  $\mathbf{S}$  formada por los productos escalares entre todas las funciones  $f_i$ . A la matriz  $\mathbf{S}$  se le suele llamar *matriz de solapamiento*:

$$T_{ip} = \left( \mathbf{S}^{-1/2} \right)_{ip} \tag{4.33}$$

$$S_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* \cdot f_j \, d\tau \tag{4.34}$$

**Ejercicios Resueltos**

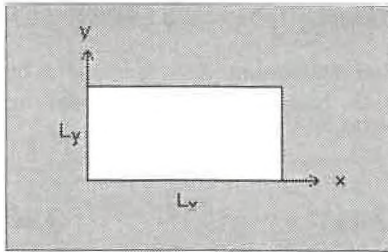
**Problema 4.1**



**Encontrar los estados estacionarios y los niveles de energía de una partícula en una caja bidimensional rectangular, y estudiar cualitativamente las funciones de onda de los cuatro estados de energía más baja cuando  $L_x$  sea un poco mayor que  $L_y$ .**

El potencial es:

$$V(x, y) = 0 \quad \begin{cases} 0 < x < L_x \\ 0 < y < L_y \end{cases}$$



**Figura 4.1.** Esquema de una caja bidimensional rectangular.

de manera que el Hamiltoniano en el interior de la caja es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \hat{h}_x + \hat{h}_y$$

Las funciones propias se determinan por separación de variables, esto es, escribiendo la función  $\Psi$  como producto de una función de  $x$  por una función de  $y$ :

$$\Psi(x,y) = X(x) Y(y)$$

de manera que:

$$\hat{H}\Psi = (\hat{h}_x + \hat{h}_y)X(x)Y(y) = Y(y)\hat{h}_x X(x) + X(x)\hat{h}_y Y(y) \quad (1)$$

$$E \cdot \Psi = E \cdot X(x)Y(y) \quad (2)$$

igualando (1) y (2):

$$Y(y)\hat{h}_x X + X(x)\hat{h}_y Y = E \cdot X(x)Y(y)$$

dividiendo por el producto  $X(x)Y(y)$ :

$$\frac{\hat{h}_x X}{X} + \frac{\hat{h}_y Y}{Y} = E,$$

Como ambos sumandos dependen de variables independientes, pueden igualarse a constantes cuya suma sea igual a  $E$ :

$$\frac{\hat{h}_x X}{X} = E_x \quad ; \quad \frac{\hat{h}_y Y}{Y} = E_y \quad ; \quad E_x + E_y = E$$

Cada una de las ecuaciones obtenidas es análoga a la de una caja monodimensional:

$$\hat{h}_x X = E_x \cdot X(x) \quad \text{con} \quad \hat{h}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$



$$\hat{h}_y Y = E_y Y(y) \quad \text{con} \quad \hat{h}_y = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2}$$

de manera que las soluciones son:

$$\begin{aligned} X(x) &= A_x e^{i k_x x} + B_x e^{-i k_x x} & \text{con} \quad k_x &= \frac{\sqrt{2mE_x}}{\hbar} \\ Y(y) &= A_y e^{i k_y y} + B_y e^{-i k_y y} & \text{con} \quad k_y &= \frac{\sqrt{2mE_y}}{\hbar} \end{aligned}$$

Por otra parte, la función  $\Psi(x,y)=X(x)Y(y)$  debe anularse sobre las cuatro rectas  $x=0$  ;  $x=L_x$  ;  $y=0$  ;  $y=L_y$  . Ahora bien:

- Si  $\Psi(x,y)=X(x)Y(y)$  debe anularse en  $x=0$  para cualquier valor de  $y$ , entonces deberá ser  $X(x)=0$  para  $x=0$  .
- Si  $\Psi(x,y)=X(x)Y(y)$  debe anularse en  $x=L_x$  para cualquier valor de  $y$ , entonces deberá ser  $X(x)=0$  para  $x=L_x$ .

Estas dos condiciones son exactamente iguales a las aplicadas en la caja monodimensional. Por consiguiente, debe ser:

$$X(x) = \text{sen}(k_x x) \quad \text{con} \quad k_x = \frac{n_x \pi}{L_x},$$

$$X(x) = \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \quad (n_x = 1, 2, 3 \dots)$$

y operando de forma análoga para  $Y(y)$ :

$$Y(y) = \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \quad (n_y = 1, 2, 3 \dots)$$

Por lo tanto, las funciones propias de la partícula en una caja rectangular son:

$$\Psi(x, y) = N \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right)$$

La constante de normalización puede obtenerse aplicando la condición:

$$\iint \psi^2(x, y) dx dy = N^2 \int_0^{L_x} \text{sen}^2\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) dx \int_0^{L_y} \text{sen}^2\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) dy = 1$$

de donde:

$$N = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}}$$

De las condiciones de continuidad aplicadas a X(x) e Y(y) se deduce también que, al ser:

$$k_x = \frac{\sqrt{2mE_x}}{\hbar} = \frac{n_x \pi}{L_x} \quad \text{entonces:} \quad E_x = \frac{h^2 n_x^2}{8mL_x^2}$$

y al ser:

$$k_y = \frac{\sqrt{2mE_y}}{\hbar} = \frac{n_y \pi}{L_y} \quad \text{entonces:} \quad E_y = \frac{h^2 n_y^2}{8mL_y^2}$$

como además  $E = E_x + E_y$ , obtenemos las energías propias de la partícula en una caja rectangular:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

En general, los niveles de energía que obtenemos no son degenerados, salvo si  $L_x = L_y$ , o si uno de los lados es un número entero de veces el otro, v.g.  $L_y = v \cdot L_x$  ( $v=2,3,4\dots$ ). En estos casos incrementar  $n_y$  en  $v$  unidades equivale -en cuanto al valor de la energía- a incrementar  $n_x$  en una unidad:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) = \frac{h^2}{8mL_x^2} \left( n_x^2 + \frac{n_y^2}{v^2} \right)$$

en cuyo caso algunos niveles resultan degenerados, y las funciones propias pueden tener otras estructuras además de X(x).Y(y). Por ejemplo, en una caja cuadrada ( $L_x=L_y=L$ ) la energía será:

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (\eta_x^2 + \eta_y^2) \quad \Rightarrow \quad E_{1,2} = E_{2,1} = \frac{5\hbar^2}{8mL^2}$$

$$\Psi_{E=\frac{5\hbar^2}{8mL^2}} = A \left( \frac{2}{L} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} \operatorname{sen} \frac{\pi y}{L} \right) + B \left( \frac{2}{L} \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} \operatorname{sen} \frac{2\pi y}{L} \right),$$

con A y B arbitrarios. Si se quiere que la función de ondas esté normalizada:

$$\iint \Psi^2 dx dy = A^2 \underbrace{\iint \Psi_{2,1}^2 dx dy}_{=1} + B^2 \underbrace{\iint \Psi_{1,2}^2 dx dy}_{=1} = 1$$

esto es:

$$A^2 + B^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad B = \sqrt{1 - A^2}$$

Por lo tanto las funciones propias correspondientes al nivel considerado pueden ser:

$$\Psi_{E=\frac{5\hbar^2}{8mL^2}} = A \Psi_{2,1} + \sqrt{1 - A^2} \Psi_{1,2}$$

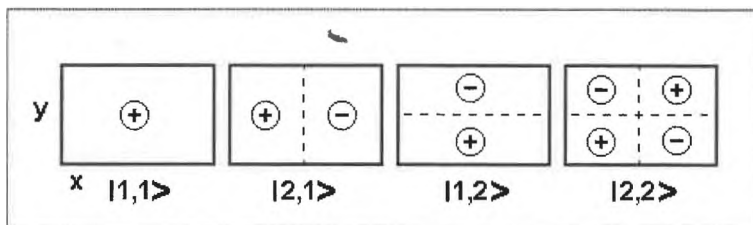
Los estados de energía más baja, cuando  $L_x > L_y$  serán los correspondientes a los menores valores de la suma  $(\eta_x^2/L_x^2 + \eta_y^2/L_y^2)$ , esto es:

$$|n_1, n_2\rangle = |1,1\rangle ; |2,1\rangle ; |1,2\rangle ; |2,2\rangle$$

El cuarto estado será el  $|2,2\rangle$  si  $L_x$  es sólo un poco mayor que  $L_y$ . En caso de que la diferencia sea muy grande, es decir si  $L_x \gg L_y$ , el tercer nivel excitado puede pasar a ser el  $|3,1\rangle$ .

En la figura 4.1 se representa cualitativamente el aspecto de los cuatro estados de energía más baja. En ella se han representado los máximos de  $\Psi$  con el signo +, los mínimos con el signo - y las líneas nodales mediante líneas discontinuas. Obsérvese que para el estado de menor energía, esto es para el  $|1,1\rangle$  el máximo se encuentra en el centro de la caja y no hay líneas

nodales. En los estados degenerados  $|1,2\rangle$  y  $|2,1\rangle$  hay una línea nodal, y en el estado  $|2,2\rangle$  dos líneas nodales perpendiculares. No obstante, como  $|1,2\rangle$  y  $|2,1\rangle$  son degenerados, pueden construirse combinaciones lineales igualmente válidas con forma muy distinta a la de las funciones representadas en el dibujo.



**Figura 4.2.** Representación de los cuatro estados de energía más baja. Se han representado los máximos de  $\Psi$  con el signo +, los mínimos con el signo - y las líneas nodales mediante líneas discontinuas.

### Problema 4.2



**a) Demostrar que, en general, dos funciones estacionarias degeneradas independientes pueden no ser ortogonales. b) Poner algún ejemplo escogido entre las funciones propias de la caja tridimensional.**

**a)** Si encontramos dos funciones  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ , propias de  $\hat{H}$  y degeneradas, que fueran *no ortogonales* lo que queremos probar estaría demostrado. Empecemos por considerar dos funciones propias degeneradas y normalizadas  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  que *si sean ortogonales*. Entonces:

$$\int \Psi_1 \Psi_2 d\tau = 0$$

Cualquier combinación lineal de funciones propias de  $\hat{H}$  degeneradas, también es propia de  $\hat{H}$ , luego podemos encontrar una función como:

$$\Psi = a\Psi_1 + b\Psi_2$$

que también es propia de  $\hat{H}$  con igual valor propio que  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ . Si consideramos ahora las funciones  $\Psi$  y  $\Psi_1$ , éstas ya no pueden ser ortogonales pues:

$$\int \Psi^* \Psi_1 d\tau = \int (a\Psi_1 + b\Psi_2)^* \Psi_1 d\tau = a \underbrace{\int \Psi_1^* \Psi_1 d\tau}_{\neq 0} + b \underbrace{\int \Psi_2^* \Psi_1 d\tau}_{=0}$$

Si  $\Psi_1$  está normalizada,  $\int \Psi_1^* \Psi_1 d\tau = 1$ , entonces  $\int \Psi^* \Psi_1 d\tau = a \neq 0$  con lo cual queda demostrado que hay funciones propias degeneradas *no ortogonales*.

**b)** En la caja tridimensional  $E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$ . Cuando  $L_x=L_y=L_z$

(caja cúbica) la energía es:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

y el primer estado excitado resulta degenerado ( $E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2}$ ). Casualmente las tres funciones  $\Psi_{2,1,1}$ ,  $\Psi_{1,2,1}$  y  $\Psi_{1,1,2}$  del tipo habitual:

$$\Psi_{n_x n_y n_z} = \left( \frac{2}{L} \right)^{3/2} \text{sen} \frac{n_x \pi x}{L} \text{sen} \frac{n_y \pi y}{L} \text{sen} \frac{n_z \pi z}{L}$$

son ortogonales, pues en general:

$$\begin{aligned} & \int \text{sen} \frac{n_x \pi x}{L} \text{sen} \frac{n_y \pi y}{L} \text{sen} \frac{n_z \pi z}{L} \text{sen} \frac{n'_x \pi x}{L} \text{sen} \frac{n'_y \pi y}{L} \text{sen} \frac{n'_z \pi z}{L} dx dy dz = \\ & = \int \text{sen} \frac{n_x \pi x}{L} \text{sen} \frac{n'_x \pi x}{L} dx \int \text{sen} \frac{n_y \pi y}{L} \text{sen} \frac{n'_y \pi y}{L} dy \int \text{sen} \frac{n_z \pi z}{L} \text{sen} \frac{n'_z \pi z}{L} dz \\ & = \left( \delta_{n'_x n_x} \frac{L}{2} \right) \left( \delta_{n'_y n_y} \frac{L}{2} \right) \left( \delta_{n'_z n_z} \frac{L}{2} \right) \end{aligned}$$

En consecuencia, un ejemplo de par de funciones *no ortogonales* (pero normalizadas) podría ser  $\Psi_{2,1,1}$  y  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2,1,1} + \Psi_{1,1,2})$ , o bien  $\Psi_{2,1,1}$  y  $\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_{2,1,1} + \Psi_{1,2,1} + \Psi_{1,1,2})$ . Pueden elegirse infinitos ejemplos, y además ni siquiera es necesario considerar solamente a las funciones normalizadas.

**Problema 4.3**



El sistema de electrones pi de un hidrocarburo conjugado se puede estudiar como si fueran partículas en una caja monodimensional. Suponiendo que la longitud de la caja es  $L = \alpha + \beta n_c$ , siendo  $n_c$  el número de átomos de carbono conjugados, determine los valores óptimos de  $\alpha$  y  $\beta$  para reproducir la longitud de onda de la primera transición electrónica permitida en las moléculas de etileno, butadieno, hexatrieno y octatetraeno. Los valores experimentales de  $\lambda$  en Angstroms son, respectivamente, 1625, 2100, 2470 y 2860.

Los niveles de energía de una caja monodimensional ( $0 < x < L$ ) con  $p$  partículas son:

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_p^2)$$

Según la *regla de Stoner* (dos electrones por orbital), en el estado fundamental estarán ocupados los  $p/2$  primeros orbitales, de manera que la energía de ese estado será:

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \left[ 1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 + \dots + \left(\frac{p}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{2}\right)^2 \right]$$

y para el primer estado excitado,

$$E^* = \frac{h^2}{8mL^2} \left[ 1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 + \dots + \left(\frac{p}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{2} + 1\right)^2 \right]$$

de forma que la energía de excitación prevista por este modelo resulta ser:

$$\Delta E = E^* - E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \left[ \left( \frac{p}{2} + 1 \right)^2 - \left( \frac{p}{2} \right)^2 \right] = \frac{h^2(p+1)}{8mL^2}$$

y como  $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ , la correspondiente longitud de onda será:

$$\lambda = \frac{8mcl^2}{h(p+1)}$$

Despejando L:

$$L = \left( \frac{\lambda h (p+1)}{8mc} \right)^{1/2} = \alpha + \beta n_c$$

Como en los hidrocarburos conjugados cada átomo de carbono contribuye con un electrón a la estructura  $\pi$ , se tiene que  $p=n_c$ , por tanto llamando  $x_i$  al número de átomos de carbono de cada molécula, e  $y_i$  a su longitud:

$$\underbrace{\left( \frac{h}{8mc} \right)^{1/2} \sqrt{\lambda(1+n_c)}}_{=y_i} = \alpha + \beta \underbrace{n_c}_{=x_i}$$

Si el modelo es correcto una representación de  $y_i$  frente a  $x_i$  debe ajustarse a una recta de pendiente  $\beta$  y ordenada en el origen  $\alpha$ .

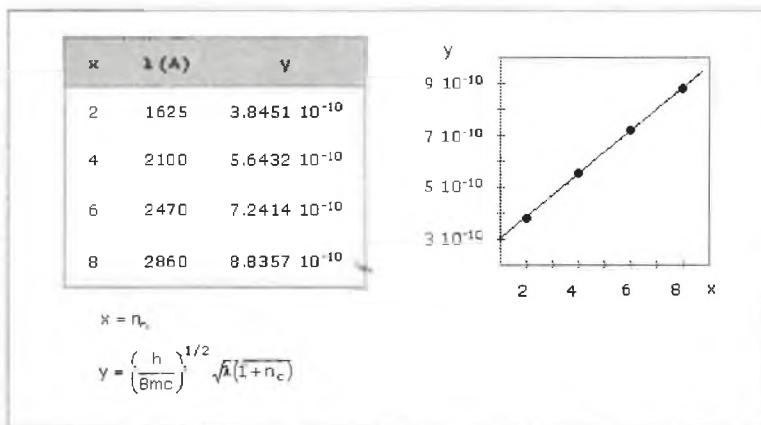
En la figura 4.3 pueden verse los datos necesarios para realizar el ajuste por mínimos cuadrados, que puede realizarse mediante el programa REGRE.BAS. Se obtienen los siguientes valores para  $\alpha$  y  $\beta$ :

$$\alpha = 2.248848 \cdot 10^{-10}$$

$$\beta = 0.828500 \cdot 10^{-10}$$

Recordando que, como se vio en el problema 1.3, el error esperado para los coeficientes obtenidos es:

$$\varepsilon_{a_1} = r_e \sqrt{\frac{n}{D}} \qquad \varepsilon_{a_0} = r_e \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{D}}$$



**Figura 4.3.** Datos empleados y aspecto gráfico del ajuste usado.

donde:

$$r_e \approx 0.6745 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-2}}$$

$$D = n \sum x_i^2 - \left( \sum x_i \right)^2$$

siendo  $d_i = y_i^{cal} - y_i$ , la desviación de cada medida. Podemos, por tanto, estimar los errores en el cálculo de  $\alpha$  y  $\beta$ , para ello calculamos las  $y_{calculadas}$  y las desviaciones, tal y como aparecen en la tabla 4.1, y escribir:

x	$y_{cal}$	$d = y_i^{cal} - y_i$	$d^2$
2	$3.90584874 \cdot 10^{-10}$	0.0607488	$3.690 \cdot 10^{-3}$
4	$5.56284952 \cdot 10^{-10}$	-0.0803504	$6.456 \cdot 10^{-3}$
6	$7.21985054 \cdot 10^{-10}$	-0.0215492	$0.464 \cdot 10^{-3}$
8	$8.87685108 \cdot 10^{-10}$	0.0411510	$1.693 \cdot 10^{-3}$

**Tabla 4.1.** Datos para el cálculo del error esperado de los coeficientes. Con ellos se obtiene:  $\varepsilon(\alpha)=0.07$ ,  $\varepsilon(\beta)=0.01$ .



Finalmente, se obtiene:

$$\alpha = (2.25 \pm 0.07) 10^{10} \text{ m}$$

$$\beta = (0.83 \pm 0.01) 10^{10} \text{ m}$$

**Problema 4.4**



La función de onda pi-electrónica de la molécula de benceno no puede hallarse mediante el modelo de electrones en una caja monodimensional empleado para los polienos lineales, y tampoco resulta válido un modelo de caja cuadrada. Razone las causas de que ambas formas de tratar el benceno sean erróneas e intente proponer una versión del modelo de electrón libre que resulte más adecuada que las desechadas.

Los electrones pi del benceno están obligados a moverse en las proximidades de sus seis enlaces conjugados, pero al formar éstos un ciclo en lugar de una cadena abierta, no tiene sentido aplicar condiciones de contorno del tipo  $\Psi(x_0)=0$ , como las aplicadas en la caja monodimensional. No existe ningún punto en el que la función tenga, necesariamente, que valer cero.

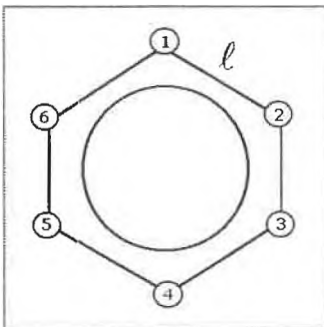


Figura 4.4. Esquema de la molécula de benceno.

Tampoco tiene sentido modelizar el sistema mediante una caja cuadrada, pues en ésta el valor de  $\Psi$  sería grande en el centro del cuadrado (recuérdese los resultados obtenidos en el problema 4.1), cosa que no debe ocurrir con el hexágono del benceno.

Lo más adecuado es considerar un modelo monodimensional (para tener en cuenta que una de las dimensiones reales es mucho mayor que las otras dos), pero aplicar condiciones de continuidad de  $\Psi$  y de su derivada, en lugar de condiciones de anulación. Esto es:

$$\varphi(6\ell) = \varphi(0) \quad ; \quad \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=6\ell} = \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}$$

siendo  $\ell$  la longitud del enlace C-C. Estas condiciones se limitan a traducir la continuidad del potencial que puede suponerse, en primera aproximación, como constante y se pueden aplicar como se estudia en el problema 4.5.

### Problema 4.5



Encontrar los niveles de energía de los electrones pi de una molécula de benceno, y la longitud de onda  $\lambda$  prevista para su primera transición electrónica mediante un modelo de caja monodimensional empleando las condiciones de contorno:

$$\varphi(6\ell) = \varphi(0) \quad ; \quad \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=6\ell} = \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}$$

siendo  $\ell$  la longitud del enlace C-C,  $\ell = 1.4 \text{ \AA}$ . ¿Por qué hay que emplear estas condiciones en vez de las de partícula en una caja?.

El hecho de que el modelo de caja monodimensional proporcione buenos resultados en las moléculas conjugadas de cadena lineal, aunque la cadena no forme realmente una línea recta (es una línea quebrada), sugiere mantener la misma estructura de  $\varphi$  para describir los electrones pi de la molécula de benceno, esto es:

$$\varphi = A e^{ikq} + B \cdot e^{-ikq} \quad \text{con} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

siendo  $q$  una especie de *coordenada efectiva* que señala la posición del electrón en el anillo y puede tomar valores entre 0 y  $6\ell = 8.4 \text{ \AA}$ .

La relación entre los coeficientes  $A$  y  $B$  y los valores permitidos de  $k$  (y por consiguiente de  $E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$ ) habrán de obtenerse de las condiciones de contorno indicadas en el enunciado. Éstas conducen a las ecuaciones:

$$\varphi(0) = \varphi(6\ell = L) \quad \Rightarrow \quad A + B = A e^{i k L} + B e^{-i k L} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} &= i k(A - B) \\ \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=6l} &= i kAe^{i kL} - i kB e^{-i kL} \end{aligned} \right\} A - B = Ae^{i kL} - B e^{-i kL} \quad (2)$$

Las condiciones (1) y (2) equivalen a un sistema de ecuaciones lineal y homogéneo:

$$\left. \begin{aligned} (e^{i kL} - 1)A + (e^{-i kL} - 1)B &= 0 \\ (e^{i kL} - 1)A - (e^{-i kL} - 1)B &= 0 \end{aligned} \right\}$$

que tendrá solución (distinta de  $A=B=0$ ) si el determinante del sistema vale cero:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} (e^{i kL} - 1) & (e^{-i kL} - 1) \\ (e^{i kL} - 1) & -(e^{-i kL} - 1) \end{vmatrix} &= -(e^{-i kL} - 1)(e^{i kL} - 1) - (e^{i kL} - 1)(e^{-i kL} - 1) \\ &= -2(e^{-i kL} - 1)(e^{i kL} - 1) = 0 \end{aligned}$$

Esta condición se cumple cuando:

a)  $e^{i kL} = \cos kL + i \sin kL = 1$

o cuando:

b)  $e^{-i kL} = \cos kL - i \sin kL = 1$

y ambas condiciones equivalen a:

$$kL = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots$$

Luego,

$$k = \frac{2n\pi}{L} \quad \text{con } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Si sustituimos estos valores de  $k$  en las ecuaciones originales se obtiene:

$$(e^{i kL} - 1)A + (e^{-i kL} - 1)B = 0 \Rightarrow 0.A + 0.B = 0$$

esto es, mientras sea  $k = \frac{2n\pi}{L}$  los valores de A y B resultan completamente arbitrarios. Hay por consiguiente una *degeneración* (de orden dos), *excepto en el caso n=0* en el que se obtiene:

$$\varphi(n=0) = A + B = \text{cte} \quad (\forall A, B)$$

con energía:

$$E_0 = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = 0$$

Cuando  $n=1$  ó cuando  $n=-1$  se obtiene:

$$\varphi_{\pm 1}(q) = A e^{i(2\pi q/L)} + B e^{-i(2\pi q/L)}$$

$$E_{\pm 1} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{L^2 2m} = \frac{h^2}{2mL^2}$$

con A y B arbitrarios. De forma similar, para cualquier  $n \neq 0$  se obtiene:

$$\varphi_{\pm n}(q) = A e^{i(2n\pi q/L)} + B e^{-i(2n\pi q/L)}$$

$$E_{\pm n} = \frac{h^2 n^2}{2mL^2}$$

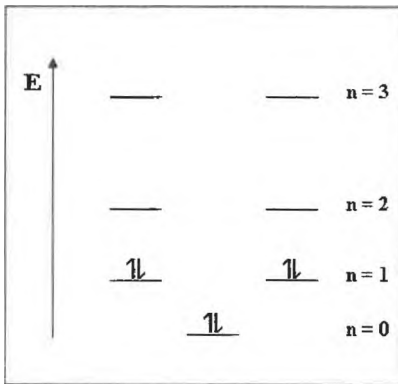


Figura 4.5. Niveles de energía para la molécula de benceno.

Se ve claramente que estos son estados *degenerados*, que pueden representarse por combinación lineal de las funciones:

$$\Psi_{+n} = A e^{i(2n\pi q/L)}$$

$$\Psi_{-n} = B e^{-i(2n\pi q/L)}$$

o, si se prefiere, de senos y cosenos.

Ocupando los niveles con los seis electrones del benceno, y teniendo en cuenta la regla de

Stoner, se ve que la primera transición (estado  $n=1$  a estado  $n=2$ ) implicará un cambio de energía de:

$$\Delta E_{12} = E_2 - E_1 = \frac{h^2}{2mL^2}(4 - 1) = \frac{3h^2}{2m(6\ell)^2} = \frac{3h^2}{72 m\ell^2}$$

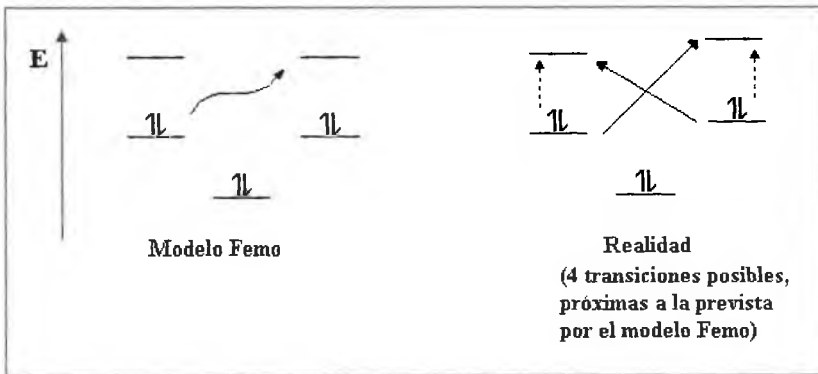
Por otro lado,  $\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda}$ . Despejando la longitud de onda y aplicando la ecuación anterior:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{2mc}{3n}(6\ell)^2$$

sustituyendo los valores numéricos, obtenemos un valor para la longitud de onda:

$$\lambda \approx 1.90 \cdot 10^{-7} \text{m} = 1900 \text{ \AA}$$

Este resultado concuerda con el hecho de que experimentalmente el espectro UV del benceno se compone de dos bandas intensas a 1800 Å y 2000 Å (y otra muy débil a 2600Å). La razón de esta multiplicidad es que, debido a la repulsión interelectrónica -que no se tiene en cuenta de forma explícita en el modelo- los niveles que éste ha previsto degenerados, no lo son del todo:



**Figura 4.6.** Comparación entre las transiciones previstas por el modelo FEMO y la realidad.

Pudiéndose producir hasta cuatro transiciones diferentes donde el modelo sencillo da una degenerada. Ahora bien, la intensidad de las cuatro es muy diferente, hay dos transiciones permitidas, una prohibida y otra casi prohibida (la forma de predecir las intensidades de las transiciones de un espectro se estudiará en el tema XV).

**Problema 4.6**



Calcular, expresando el resultado en función de las integrales básicas:

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(\mu) \phi_j(\mu) dV_\mu$$

$$T_{ij} = \int \phi_i^*(\mu) \hat{t}_\mu \phi_j(\mu) dV_\mu$$

el valor medio de la energía cinética de un átomo con dos electrones, cuando la función de onda es un determinante de Slater:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

El operador de energía cinética, en unidades atómicas ( $m=1, \hbar=1$ ), es:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 = \hat{t}_1 + \hat{t}_2$$

Cuando las funciones  $\phi_i$  son ORTONORMALES basta aplicar las reglas de Slater. Concretamente, como los operadores  $\hat{t}_1$  y  $\hat{t}_2$  son monoeléctricos,

$$\int D \hat{h}_\mu D d\tau = \frac{1}{n_e} \sum_{\mu=1}^{n_e} \int \psi^*(\mu) \hat{h}_\mu \psi(\mu) d\tau_\mu$$

y por consiguiente:

$$\int D^* \hat{t}_1 D d\tau = \int D^* \hat{t}_2 D d\tau = \frac{1}{2} (T_{11} + T_{22})$$

con lo que:

$$\int D^* (\hat{t}_1 + \hat{t}_2) D d\tau = T_{11} + T_{22}$$

Obsérvese que al aplicar las reglas hay que suponer que los determinantes están normalizados,

$$D_{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (S_{ij} = \delta_{ij})$$

Cuando los orbitales  $\phi_1$  y  $\phi_2$  no son ortogonales,

$$\int \phi^* \phi_j d\tau = S_{ij}$$

y el valor medio es:

$$\langle \hat{t}_1 + \hat{t}_2 \rangle_\Psi = N^2 \iint \begin{vmatrix} \hat{\phi}_1^*(1) & \hat{\phi}_1^*(2) \\ \hat{\phi}_2^*(1) & \hat{\phi}_2^*(2) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2$$

Desarrollando los determinantes:

$$\iint |\phi_1^* \phi_2^*| \hat{t}_1 |\phi_1 \phi_2| d\tau_1 d\tau_2 = \iint \begin{vmatrix} \phi_1^*(1) & \phi_1^*(2) \\ \phi_2^*(1) & \phi_2^*(2) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \hat{t}_1 \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \hat{t}_1 \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2$$

$$\begin{aligned}
 &= \iint (\phi_1^*(1)\phi_2^*(2) - \phi_1^*(2)\phi_2^*(1)) (\hat{t}_1\phi_1(1)\phi_2(2) - \hat{t}_1\phi_2(1)\phi_1(2)) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= \iint (\phi_1^*\phi_2^* - \phi_2^*\phi_1^*) (\hat{t}_1\phi_1\phi_2 - \hat{t}_1\phi_2\phi_1) d\tau_1 d\tau_2
 \end{aligned}$$

(con el índice del electrón -1 ó 2- indicado por la posición del orbital, es decir  $\phi_i(1)\phi_j(2) = \phi_i\phi_j$ ). La integral con  $\hat{t}_1$  (sin normalizar) se reduce entonces a:

$$\begin{aligned}
 &\iint (\phi_1^*\hat{t}_1\phi_1) d\tau_1 (\phi_2^*\phi_2) d\tau_2 + \iint (\phi_2^*\hat{t}_1\phi_2) d\tau_1 (\phi_1^*\phi_1) d\tau_2 - \iint (\phi_2^*\hat{t}_1\phi_1) d\tau_1 (\phi_1^*\phi_2) d\tau_2 \\
 &- \iint (\phi_1^*\hat{t}_1\phi_2) d\tau_1 (\phi_2^*\phi_1) d\tau_2 = T_{11} S_{22} + T_{22} S_{11} - T_{21} S_{12} - T_{12} S_{21}
 \end{aligned}$$

El factor de normalización es tal que  $\int N^2 |\phi_1^*\phi_2^*| |\phi_1\phi_2| d\tau_1 d\tau_2 = 1$ , de donde, operando al igual que antes, se deduce:

$$N^2 = \frac{1}{2(S_{11}S_{22} - S_{12}S_{21})} \quad (\text{pues } S_{21}^* = S_{12}),$$

luego:

$$\int N\Psi(\hat{t}_1) N\Psi d\tau = \frac{T_{11}S_{22} + T_{22}S_{11} - T_{21}S_{12} - T_{12}S_{21}}{2(S_{11}S_{22} - S_{12}S_{21})}$$

(igual para  $\hat{t}_2$ , como se comprueba fácilmente). Luego en general:

$$\langle \hat{t}_1 + \hat{t}_2 \rangle_\Psi = \frac{T_{11}S_{22} + T_{22}S_{11} - T_{21}S_{12} - T_{12}S_{21}}{S_{11}S_{22} - S_{12}S_{21}}$$



**Problema 4.7**



Sabiendo que la integración sobre la variable de espín "s" sigue las reglas:

$$\int \alpha^2(s) ds = \int \beta^2(s) ds = 1$$

$$\int \alpha(s)\beta(s) ds = 0$$

encontrar, en función de integrales sobre los orbitales sin espín  $\varphi_i$  el valor de la energía de un sistema bieletrónico descrito por una función de estado determinantal:

$$\begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

- a) cuando  $\phi_1 = \varphi_0(\mathbf{r})\alpha(s)$ , y  $\phi_2 = \varphi_0(\mathbf{r})\beta(s)$ . (Es decir, orbitales con igual parte espacial y distinto espín).
- b) cuando  $\phi_1 = \varphi_1(\mathbf{r})\alpha(s)$ , y  $\phi_2 = \varphi_2(\mathbf{r})\beta(s)$ . (Orbitales con distinta parte espacial y distinto espín).
- c) cuando  $\phi_1 = \varphi_1(\mathbf{r})\alpha(s)$ , y  $\phi_2 = \varphi_2(\mathbf{r})\alpha(s)$ . (Orbitales con distinta parte espacial e igual espín).

En los casos a) y b), los espinorbitales  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son ortogonales por tener distinto espín:

$$\int \phi_1 \phi_2 d\tau = \int \varphi_1 \varphi_2 dV \cdot \underbrace{\int \alpha \beta ds}_{=0} = 0$$

de manera que si se suponen también normalizados (o se normalizan) pueden aplicarse las reglas de Slater:

$$\left\langle \sum \hat{h}_i \right\rangle_{\psi} = \sum \int \phi_i \hat{h}_i \phi_i d\tau = \sum H_{ii}$$

$$\left\langle \sum_{i < j} \sum_{i < j} \hat{g}_{ij} \right\rangle_{\Psi} = \sum_{i < j} \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij})$$

donde  $H_{ii}$ ,  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  son las integrales sin espín que se indican un poco más adelante.

En el caso c) los espinorbitales ya no son, necesariamente, ortonormales:

$$\int \phi_1 \phi_2 d\tau = \int \phi_1 \phi_2 dV \cdot \int \alpha^2 ds = \int \phi_1 \phi_2 dV$$

y es necesario para aplicar las reglas de Slater, que las partes espaciales  $\phi_1$  y  $\phi_2$  sean ortonormales. Si no lo fueran, habría que sustituir  $\phi_1$  y  $\phi_2$  por las funciones  $\phi_1^0$  y  $\phi_2^0$  que resulten de ortonormalizarlas.

Una vez establecidas las condiciones de ortonormalidad, las reglas de Slater indican que en cualquiera de los tres casos será:

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi} = \langle h_1 + h_2 + g_{12} \rangle_{\Psi} = H_{11} + H_{22} + (J_{12} - K_{12})$$

con:

$$H_{ii} = \int \phi_i \hat{h} \phi_i d\tau = \int \phi_i \hat{h} \phi_i dV \cdot \underbrace{\int \alpha_i^2 ds}_{=1}$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^2(1) \hat{g}_{12} \phi_j^2(2) d\tau_1 d\tau_2 = \iint \phi_i^2(1) \hat{g}_{12} \phi_j^2(2) dV_1 dV_2$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i \phi_j(1) \hat{g}_{12} \phi_i \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$= \iint \phi_i \phi_j(1) \hat{g}_{12} \phi_i \phi_j(2) dV_1 dV_2 \int \sigma_i \sigma_j d\Omega_1 \int \sigma_i \sigma_j d\Omega_2$$

de manera que  $K_{ij}=0$  en los casos a) y b), pero  $K_{ij} \neq 0$  en el caso c).

Sustituyendo ahora  $\phi_1$  y  $\phi_2$  por sus valores en cada caso, tenemos:

$$\langle \hat{H} \rangle_a = 2H_{00} + J_{00}$$

$$\langle \hat{H} \rangle_b = H_{11} + H_{22} + J_{12}$$

$$\langle \hat{H} \rangle_c = H_{11}^0 + H_{22}^0 + J_{12}^0 - K_{12}^0$$

donde el superíndice de  $H_{11}^0$ ,  $J_{12}^0$  y  $K_{12}^0$  significa que las integrales han de calcularse con los orbitales ortonormalizados.

**Problema 4.8**



**Determinar si son ortogonales y si están normalizados:**

- a) Los vectores tridimensionales: (1,1,1), (2,2,3) y (2,2,1).
- b) Las funciones de una variable:  $f_1=x$ ,  $f_2=x^2$  y  $f_3=x^3$ , definidas en el intervalo  $0 < x < 1$ .
- c) Los orbitales atómicos 1s, de distinto exponente, con  $\alpha_i=1,2$  y 3:

$$\phi_i = \left( \frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\alpha_i r)$$

**Ortonormalizar, finalmente, estos tres conjuntos mediante el método de Schmidt.**

Los conceptos de *ortogonalidad*, *normalización* y *ortonormalización* se aplican indistintamente a cualquier clase de vectores, a condición de emplear el producto escalar adecuado.

- a) Para vectores dados por componentes  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ :

$$\vec{x} \cdot \vec{y} = \sum_{\mu=1}^n x_{\mu} y_{\mu}$$

de manera que la matriz de productos escalares de los vectores de este caso es:

$x_i \cdot x_j$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
$x_1$	3	6	5
$x_2$	6	14	9
$x_3$	5	9	9

Como  $\vec{x}_i \cdot \vec{x}_j \neq 0$ , los vectores no son ortogonales, y como  $\vec{x}_i \cdot \vec{x}_i \neq 1$  tampoco están normalizados.

b) En el caso de las funciones  $f(x)$  con  $0 < x < 1$  el producto escalar debe ser:

$$f_i \cdot f_j = \langle i | j \rangle = \int_0^1 f_i f_j dx = \int_0^1 x^{i+j} dx = \frac{1}{i+j+1}$$

con lo que la matriz de productos escalares de las funciones es:

$i \ j$	$x$	$x^2$	$x^3$
$x$	1/3	1/4	1/5
$x^2$	1/4	1/5	1/6
$x^3$	1/5	1/6	1/7

Por lo tanto, las funciones  $f_n(x) = x^n$  no son *ortonormales* en el intervalo  $0 < x < 1$ . Obsérvese que si el intervalo hubiese sido otro, por ejemplo  $-1 < x < 1$  algunas de las funciones habrían sido ortogonales:

$$\int_{-1}^1 x \cdot x^2 dx = \left. \frac{x^4}{4} \right|_{-1}^1 = 0$$

La ortogonalidad de funciones depende del espacio en el que estén definidas.

c) En el caso de los orbitales, el producto escalar es una integral tridimensional:

$$\phi_i \phi_j = \langle i | j \rangle = \int_0^\infty \phi_i \phi_j r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

en nuestro caso:

$$\langle i | j \rangle = \frac{\alpha_i^{3/2} \alpha_j^{3/2}}{\pi} \int_0^\infty r^2 \exp[-(\alpha_i + \alpha_j)r] dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\langle i | j \rangle = \frac{\alpha_i^{3/2} \alpha_j^{3/2}}{\pi} \cdot \frac{2!}{(\alpha_i + \alpha_j)^3} \cdot 2 \cdot 2\pi = \left( \frac{2\sqrt{\alpha_i \alpha_j}}{\alpha_i + \alpha_j} \right)^3$$

con lo que la matriz de solapamiento es:

$\langle i   j \rangle = \left( \frac{2\sqrt{\alpha_i \alpha_j}}{\alpha_i + \alpha_j} \right)^3$	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$
$\phi_1$	1	0.838	0.670
$\phi_2$	0.838	1	0.941
$\phi_3$	0.670	0.941	1

Por consiguiente, los tres orbitales  $\left( \frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/3} \exp(-\alpha r)$  con  $\alpha=1,2,3$  están normalizados pero no son ortogonales.

Para ortonormalizar por el método de Schmidt se sigue el esquema:

$$\{\vec{v}_i\} \xrightarrow{\text{Proyección}} \{\vec{y}_i\} \xrightarrow{\text{Normalización}} \{\vec{w}_i\}$$

siendo  $\{\vec{v}_i\}$  el conjunto de vectores originales,  $\{\vec{y}_i\}$  el conjunto de vectores auxiliares obtenidos restando a  $\vec{v}_i$  sus proyecciones sobre  $\vec{w}_j$  con  $j < i$ :

$$y_i = v_i - \sum_{j < i} (v_i \cdot w_j) w_j$$

Por último los  $\vec{w}_j$  que forman la base ortonormal se obtienen normalizando los vectores auxiliares  $\vec{y}_i$ .

Aplicamos este procedimiento al caso de los vectores tridimensionales del apartado (a). En primer lugar elegimos uno de los vectores y lo normalizamos:

$$\vec{v}_1 = \vec{y}_1 = (1,1,1)$$

$$\vec{w}_1 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

El segundo paso es restar al segundo vector su proyección sobre  $\vec{w}_1$ ,

$$\vec{y}_2 = \vec{v}_2 - (\vec{v}_2 \cdot \vec{w}_1) \vec{w}_1$$

$$\begin{aligned} \vec{y}_2 &= (2,1,3) - \left[ (2,1,3) \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right] \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\ &= (2,1,3) - \frac{6}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) = (0, -1, 1) \end{aligned}$$

normalizando,

$$\vec{w}_2 = \left( 0, \frac{-1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

por último, se resta al tercer vector su proyección sobre  $\vec{w}_1$  y  $\vec{w}_2$

$$\bar{y}_3 = (2,2,1) - \left[ (2,2,1) * \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right] \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\ - \left[ (2,2,1) * \left( 0, \frac{-1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] \left( 0, \frac{-1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

Operando:

$$\bar{y}_3 = (2,2,1) - \frac{5}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) - \frac{-1}{\sqrt{2}} \left( 0, \frac{-1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = \left( \frac{1}{3}, \frac{-1}{6}, \frac{-1}{6} \right)$$

y normalizando:

$$\bar{w}_3 = \left( \frac{2}{\sqrt{3}}, \frac{-1}{\sqrt{3}}, \frac{-1}{\sqrt{3}} \right)$$

Para el caso **(b)**, de las funciones monodimensionales, la aplicación del mismo procedimiento conduce a:

$$y_1 = f_1 = x$$

$$w_1 = N_1 y_1 = \frac{y_1}{\sqrt{\langle 1|1 \rangle}} = \sqrt{3} \cdot x$$

Para la segunda función:

$$y_2 = f_2 - \langle f_2 | w_1 \rangle w_1 = x^2 - \sqrt{3} \cdot x \int_0^1 \sqrt{3} \cdot x^3 dx = x^2 - \frac{3}{4} x$$

$$w_2 = N_2 y_2$$

$$N_2^2 \int \left( x^2 - \frac{3}{4} x \right)^2 dx = 1 \quad ; \quad N_2 = \sqrt{80}$$

y por tanto:

$$w_2 = \sqrt{80} \left( x^2 - \frac{3}{4} x \right)$$

Para la última función:

$$y_3 = f_3 - \langle f_3 | w_1 \rangle w_1 - \langle f_3 | w_2 \rangle w_2$$

y sustituyendo  $f_3$ ,  $w_1$  y  $w_2$  por sus valores:

$$y_3 = x^3 - 3x \int_0^1 x^4 dx - 80 \left( x^2 - \frac{3}{4}x \right) \int_0^1 x^3 \left( x^2 - \frac{3}{4}x \right) dx = x^3 - \frac{4}{3}x^2 + \frac{2}{5}x$$

Normalizando, obtenemos:

$$w_3 = \sqrt{\frac{880}{3}} \left( x^3 - \frac{4}{3}x^2 + \frac{2}{5}x \right)$$

En el caso (c) correspondiente a los orbitales atómicos:

$$w_1 = y_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

es decir  $w_1 = \phi_1$ , ya que  $\phi_1$  está normalizado. Para el segundo orbital,

$$y_2 = \phi_2 - \langle \phi_2 | w_1 \rangle w_1 = \phi_2 - \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle \phi_1 = \phi_2 - 0.838 \phi_1$$

por otro lado,

$$w_2 = N_2 y_2 = \frac{y_2}{\sqrt{\langle y_2 | y_2 \rangle}}$$

$$\langle y_2 | y_2 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle - 2(0.838) \underbrace{\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle}_{=0.838} + (0.838)^2 \underbrace{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}_{=1} = 0.298$$

entonces:

$$w_2 = \frac{y_2}{\sqrt{\langle y_2 | y_2 \rangle}} = \frac{y_2}{\sqrt{0.298}} = 1.833 y_2 = 1.833 \phi_2 - 1.536 \phi_1$$

Y para el último orbital:

$$y_3 = \phi_3 - \langle \phi_3 | w_1 \rangle w_1 - \langle \phi_3 | w_2 \rangle w_2 = \phi_3 - 0.670 \phi_1 - 0.941 \phi_2$$



normalizando,

$$w_3 = N_3 y_3 = \frac{Y_3}{\sqrt{\langle Y_3 | Y_3 \rangle}}$$

$$\langle Y_3 | Y_3 \rangle = 1 - S_{13}^2 - S_{23}^2 + 2 S_{12} S_{13} S_{23}$$

$$= 1 - (0.670)^2 - (0.838)^2 + 2(0.838)(0.670)(0.941) = 0.906$$

por tanto:

$$w_3 = 1.051 \phi_3 - 0.704 \phi_1 - 0.989 \phi_2$$

$$w_2 = 1.833 \phi_2 - 1.536 \phi_1$$

$$w_1 = \phi_1$$



## Capítulo V:

# Funciones de Onda Hidrogenoides. Espín

- *Sistemas con potencial central y armónicos esféricos*
- *Ecuación radial. Niveles de energía y degeneración en los átomos hidrogenoides*
- *Orbitales hidrogenoides reales y orbitales híbridos*
- *Átomo en un campo magnético*
- *Espín electrónico*

## Teoría Básica

### 5.1 Sistemas con potencial central y armónicos esféricos.

Los orbitales atómicos son soluciones de ecuaciones de Schrödinger en las que el potencial,  $V(r)$  tiene simetría esférica, esto es se trata de un *potencial central*. En el caso de un átomo hidrogenoide:

$$V(r) = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z}{r} \quad (5.1)$$

La resolución de las ecuaciones de Schrödinger con potencial central se realiza, normalmente, empleando las *coordenadas polares esféricas*, definidas por las relaciones:

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \quad (5.2)$$

$$\theta = \arccos(z/r) \quad (5.3)$$

$$\varphi = \arctg(y/x) \quad (5.4)$$

o por sus inversas:

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \quad (5.5)$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \quad (5.6)$$

$$z = r \cos \theta \quad (5.7)$$

Una representación geométrica de estas coordenadas (figura 5.1) permite ver fácilmente que sus límites de variación son  $0 < r < \infty$  ;  $0 < \theta < \pi$  y  $0 < \varphi < 2\pi$ .

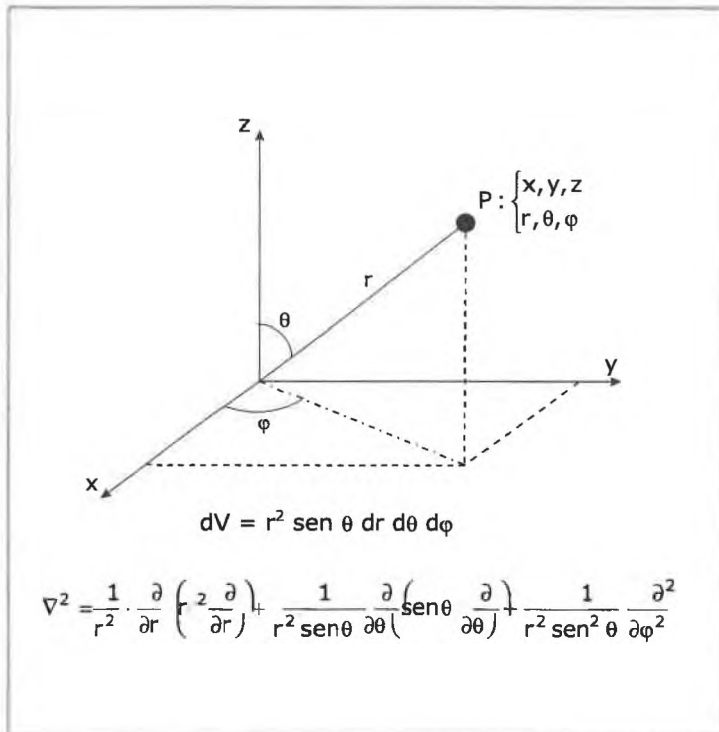


Figura 5.1. Definición del sistema de coordenadas polares esféricas.

El elemento diferencial de volumen y el operador laplaciano en coordenadas polares esféricas son:

$$d\tau = r^2 \operatorname{sen} \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \quad (5.8)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (5.9)$$

y la ecuación de Schrödinger en estas coordenadas es:

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen} \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) - \\ & - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + V(r) \Psi(r, \theta, \varphi) = E \cdot \Psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (5.10)$$

donde  $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$  y "μ" representa la masa reducida de la partícula considerada. Para los electrones atómicos, μ es aproximadamente igual a la masa ordinaria del electrón.

La ecuación (5.10), a pesar de su complejidad, admite soluciones de variables separadas:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot T(\theta) \cdot F(\varphi) \quad (5.11)$$

en las que la parte angular puede escribirse de la forma:

$$T(\theta) \cdot F(\varphi) = P_\ell^m(\cos \theta) \cdot e^{i m \varphi} \quad (5.12)$$

donde  $\ell = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$  y  $P_\ell^m(\cos \theta)$  son las funciones asociadas de Legendre. Las funciones (5.12) convenientemente normalizadas se denominan *armónicos esféricos*:

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos \theta) \cdot e^{i m \varphi} \quad (5.13)$$

Estos forman la base ortonormal más empleada para desarrollar las funciones que dependen de las coordenadas angulares θ y φ:

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{\ell} \sum_{m} C_{\ell m} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (5.14)$$

y los coeficientes  $C_{\ell m}$  están determinados por las integrales:

$$C_{\ell m} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \varphi) \cdot Y_\ell^m(\theta, \varphi) \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (5.15)$$

El signo de los armónicos esféricos sólo tiene importancia en contadas ocasiones, pero conviene notar que es negativo si "m" es positivo e impar, y positivo en cualquier otro caso.

## 5.2 Ecuación radial. Niveles de energía y degeneración en los átomos hidrogenoides.

Las funciones propias de cualquier ecuación de Schrödinger con potencial central pueden expresarse de la forma:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (5.16)$$

siendo  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  un armónico esférico y  $R(r)$  una función que depende de cual sea el potencial  $V(r)$ . Sustituyendo la ecuación (5.16) en la ecuación de Schrödinger (5.10), se llega a la ecuación que determina  $R(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R(r) = E R(r) \quad (5.17)$$

En el caso de los átomos hidrogenoides:

$$V(r) = - \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z}{r} \quad (5.1)$$

y los valores propios de la energía resultan independientes del número cuántico  $\ell$ :

$$E_n = - \frac{e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{2n^2} \quad (5.18)$$

Estos valores deducidos con la ecuación de Schrödinger coinciden con los valores previstos con el modelo de Bohr y son casi exactamente iguales a los encontrados al estudiar experimentalmente los espectros de los átomos hidrogenoides.

El grado de degeneración  $g_n$  del  $n$ -simo nivel de energía si no se tiene en cuenta el espín es:

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (5.19)$$

Si se incluye el espín:

$$g_n = 2n^2 \quad (5.20)$$

debido a que cada una de las funciones propias obtenidas puede asociarse con un espín  $\alpha$  o con uno  $\beta$ .

Los estados estacionarios de los átomos hidrogenoides,

$$\phi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (5.21)$$

se clasifican con los tres números cuánticos:  $n=1, 2, 3, 4, \dots$ ;  $\ell=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ;  $m=-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, +\ell$ . Su energía viene dada por (5.18) y su degeneración, teniendo en cuenta el espín por (5.20).

En la tabla 5.1 pueden verse las primeras funciones radiales normalizadas y en la tabla 5.2 los armónicos esféricos necesarios para construir los primeros estados estacionarios de los átomos hidrogenoides.

### 5.3 Orbitales hidrogenoides reales.

Las funciones (5.21) son propias de la ecuación de Schrödinger de los átomos hidrogenoides, pero no son las únicas funciones propias posibles. Debido a su degeneración cualquier combinación lineal:

$$\phi_{n,m,\ell}(r, \theta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} C_{\ell,n} R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (5.22)$$

describe a un estado atómico tan válido como lo sean sus componentes  $R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$ . La energía es la misma que la de las componentes, pero las demás propiedades (como el momento angular, la simetría, etc.) pueden cambiar.

$$R_{1,0} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\rho)$$

$$R_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{\rho}{2} \right) \exp\left(\frac{-\rho}{2}\right)$$

$$R_{3,0} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{2\rho}{3} + \frac{2\rho^2}{27} \right) \exp\left(\frac{-\rho}{3}\right)$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(\frac{-\rho}{2}\right)$$

$$R_{3,1} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( \rho - \frac{\rho^2}{6} \right) \exp\left(\frac{-\rho}{3}\right)$$

$$R_{3,2} = \frac{1}{81\sqrt{30}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 \exp\left(\frac{-\rho}{3}\right)$$

**Tabla 5.1.** Partes radiales normalizadas de orbitales hidrogenoides. En ellos  $\rho = Zr/a_0$ . Están normalizados de manera que  $\int_0^\infty r^2 R_{n,\ell}^2(r) dr = 1$ .

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\ell = 0, \text{ estados "s"})$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad (\ell = 1, \text{ estados "p"})$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2\theta - 1) \quad (\ell = 2, \text{ estados "d"})$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(\pm i\varphi) \quad (\ell = 1)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(\pm i\varphi) \quad (\ell = 2)$$

**Tabla 5.2.** Armónicos esféricos normalizados. Cumplen la condición:

$$\iint Y_\ell^m(\theta, \varphi)^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 1$$



Los orbitales hidrogenoides reales son combinaciones lineales reales de las funciones (5.21):

$$\phi_{nlm}^{\cos} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{nl-m} + \phi_{nlm}) = \sqrt{2} R_{nl}(r) \cdot P_{\ell}^m(\cos\theta) \cdot \cos(m\varphi) \quad (5.23)$$

$$\phi_{nlm}^{\text{sen}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{nl-m} - \phi_{nlm}) = \sqrt{2} R_{nl}(r) P_{\ell}^m(\cos\theta) \cdot \text{sen}(m\varphi) \quad (5.24)$$

En lugar de la farragosa nomenclatura  $\phi_{nlm}^{\cos}$  y  $\phi_{nlm}^{\text{sen}}$ , para designar a los orbitales atómicos reales es habitual utilizar los símbolos  $ns$ ,  $np_x$ ,  $np_y$ ,  $np_z$ ,  $nd_{x^2-y^2}$ ,  $nd_{x^2+z^2}$ ,  $nd_{xy}$ , etc. Los subíndices hacen referencia a la posibilidad de identificar ciertas coordenadas cartesianas, o combinaciones de ellas, en la estructura matemática de cada orbital. Por ejemplo:

$$\phi_{2,1,1}^{\cos} = N\rho e^{-\rho/2} \text{sen}\theta \cos\varphi = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{\sqrt{32\pi}} x \cdot e^{-\rho/2} \quad (5.25)$$

$$\phi_{2,1,1}^{\text{sen}} = N\rho e^{-\rho/2} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{\sqrt{32\pi}} y \cdot e^{-\rho/2} \quad (5.26)$$

$$\phi_{2,1,0} = N\rho e^{-\rho/2} \cos\theta = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{\sqrt{32\pi}} z \cdot e^{-\rho/2} \quad (5.27)$$

La primera de estas funciones se llama, por consiguiente, orbital  $2p_x$ , la segunda  $2p_y$  y la tercera  $2p_z$ .

La probabilidad de encontrar un electrón atómico descrito por un orbital  $R_{n,\ell}(r) Y(\theta, \varphi)$  a una distancia del núcleo comprendida entre  $r$  y  $r+dr$  con independencia de la dirección considerada es:

$$P(r, r + dr) = \int_r^{r+dr} r^2 R_{n,\ell}^2(r) dr = r^2 R_{n,\ell}^2(r) \quad (5.28)$$

La función de  $r$  obtenida se llama *función de distribución radial*, y suele denominarse  $g(r)$ .

## 5.4 Orbitales híbridos

Cuando se emplean los orbitales atómicos como funciones de base para el estudio de moléculas, resulta útil emplear combinaciones lineales que tengan propiedades direccionales más acusadas que los orbitales atómicos ordinarios. Por ejemplo, puede ser útil emplear orbitales cuyos ejes coincidan con los enlaces de la molécula estudiada. La fórmula (5.22) permite lograrlo, dando lugar a los *orbitales híbridos*.

Los orbitales atómicos tipo "s" tienen simetría esférica, por lo que no se relacionan con ninguna dirección definida. Los de tipo "p" son los más sencillos a los que puede asignarse una dirección determinada. Si combinamos un orbital "s" con uno tipo "p" que tengan la misma energía:

$$|t_z\rangle = \alpha |s\rangle + \beta |p_z\rangle \quad (5.29)$$

y si mantenemos la combinación lineal normalizada ( $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ ):

$$|t_z\rangle = \alpha |s\rangle + \sqrt{1 - \alpha^2} |p_z\rangle \quad (5.30)$$

en la que el símbolo  $|s\rangle$  representa un orbital 2s, el  $|p_z\rangle$  a uno 2p<sub>z</sub>, y  $\alpha$  mide la participación del orbital s en el híbrido  $|t_z\rangle$ , que es un orbital atómico tan válido como sus componentes.

Para construir un híbrido  $|t_i\rangle$  que apunte hacia un punto dado A, bastará combinar un orbital s con uno p<sub>A</sub> cuyo eje se encuentre sobre el segmento OA. La expresión analítica del orbital p<sub>A</sub> se obtiene mediante una combinación lineal de los tres orbitales p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> y p<sub>z</sub> con coeficientes iguales a los cosenos directores del segmento OA respecto a los tres ejes OX, YO y OZ:

$$|p_A\rangle = \omega_{Ax} |p_x\rangle + \omega_{Ay} |p_y\rangle + \omega_{Az} |p_z\rangle \quad (5.31)$$

$$\omega_{Aq} = \cos(\text{AOQ}) ; \text{OQ} = x, y, z$$

$$|t_i\rangle = a_i |s\rangle + \sqrt{1 - a_i^2} |p_i\rangle \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (5.32)$$

Cuatro híbridos del tipo (5.32), con  $|p_i\rangle$  dado por:

$$|p_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad (5.33)$$

$$|p_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad (5.34)$$

$$|p_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (-|p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad (5.35)$$

$$|p_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (-|p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad (5.36)$$

podrían servir para estudiar los enlaces de una molécula como el metano, cualquiera que fuese el valor de los coeficientes  $a_i$ . Sin embargo, dado que los cuatro enlaces de esta molécula pueden suponerse *equivalentes*, resulta razonable imponer la condición complementaria:

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = a \quad (5.37)$$

$$|t_i\rangle = a|s\rangle + \sqrt{1-a^2} |p_i\rangle$$

Por último, el valor del parámetro "a" se determina imponiendo que los híbridos formados sobre un mismo átomo sean funciones ortogonales:

$$\int t_i t_j d\tau = \delta_{ij} \quad (5.38)$$

Aplicando esta condición a los híbridos (5.33)-(5.36) se obtiene  $a = \pm \frac{1}{2}$ , y eligiendo el signo positivo se obtienen los cuatro orbitales híbridos:

$$|t_1\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad (5.39)$$

$$|t_2\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad (5.40)$$

$$|t_3\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad (5.41)$$

$$|t_4\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad (5.42)$$

que se usan frecuentemente en el estudio teórico de los hidrocarburos saturados.

Cuando los híbridos de un átomo se consideran "en conjunto", se clasifican con arreglo al tipo de poliedro que definen. Así, se habla de hibridación tetraédrica, trigonal, lineal, octaédrica, etc. En cambio, cuando un híbrido se considera aisladamente, su clasificación se hace atendiendo al "peso" que cada clase de orbital atómico ordinario tenga en él. Para calcular este "peso" se reescribe el híbrido normalizado  $t = a \cdot |s\rangle + b \cdot |p\rangle + c \cdot |d\rangle$  en la forma:

$$|t\rangle = \frac{|s\rangle + \sqrt{n} |p\rangle + \sqrt{m} |d\rangle}{\sqrt{1+n+m}} \quad (5.43)$$

siendo  $\sqrt{n} = b/a$  y  $\sqrt{m} = c/a$ . Un híbrido de esta clase se nombra "sp<sub>n</sub>d<sub>m</sub>", para reflejar la importancia relativa de cada clase de componente, que es proporcional al cuadrado de su coeficiente en la combinación lineal. Así, los híbridos (5.39)-(5.42) resultan ser de la clase sp<sub>3</sub>.

### 5.5 Átomo en un campo magnético.

El hamiltoniano de una partícula con carga "q" en un campo magnético constante  $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_z$ , es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + qV + i \frac{q\hbar B}{2m} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{q^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) \quad (5.44)$$

y puede dividirse en tres partes con significado físico muy distinto:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (5.45)$$

El operador:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + qV \quad (5.46)$$

es el hamiltoniano en ausencia de campo magnético. Los otros dos, por tanto, se pueden considerar originados por el campo magnético. El término:

$$\hat{H}_1 = i \frac{q \hbar B}{2m} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5.47)$$

se llama *término paramagnético* y es proporcional al operador de momento angular:

$$\hat{L}_z = i \hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (5.48)$$

El último término,

$$\hat{H}_2 = \frac{q^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) \quad (5.49)$$

se llama *diamagnético*, y también *término cuadrupolar*, por ser proporcional a una de las componentes del tensor de cuadrupolo eléctrico. Como en las experiencias habituales B es del orden de un Tesla, resulta válido despreciar los efectos del término diamagnético y emplear como hamiltoniano de un electrón ( $q=-e$ ) en un campo magnético constante:

$$\hat{H}(B) = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z \quad (5.50)$$

A partir del hamiltoniano (5.50) es como se calcula, normalmente, el efecto de un campo magnético sobre los niveles de energía de un átomo hidrogenoide y sobre su espectro.

## 5.6 Espín electrónico.

El espín es un observable, cuyas propiedades fueron resumidas por Pauli en los postulados:

1. Al observable espín le corresponde un operador vectorial  $\vec{S}$  cuyas componentes  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  cumplen relaciones de conmutación análogas a las de un momento angular:

$$\hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = i \hbar \hat{S}_z \quad (5.51)$$

$$\hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = i \hbar \hat{S}_x \quad (5.52)$$

$$S_z^* S_x^* - S_x^* S_z^* = i \hbar S_y^* \quad (5.53)$$

- Los valores posibles de una componente del espín dependen del tipo de sistema estudiado. Para un electrón sólo pueden ser  $+\hbar/2$  y  $-\hbar/2$ .
- El momento magnético asociado al espín es aproximadamente el doble del que correspondería a un momento angular ordinario:

$$\vec{\mu} = -g\beta_e \vec{S} \quad (5.54)$$

$$g = 2.00222 \text{ (factor de Landé)} \quad (5.55)$$

Las funciones propias de  $S_z$  correspondientes a los valores propios  $\hbar/2$  y  $-\hbar/2$  se acostumbra a llamar  $\alpha(s)$  y  $\beta(s)$ . La coordenada de espín "s", que aparece como argumento de las funciones  $\alpha(s)$  y  $\beta(s)$  debe incluirse junto a las coordenadas (x,y,z) entre las variables de la función de onda de los electrones,  $\psi = \psi(x, y, z, s)$ .

Para estudiar los efectos de un campo magnético constante sobre los niveles de energía de un átomo hidrogenoide teniendo en cuenta el espín, hay que introducir un término debido a la perturbación producida por la interacción espín-campo:

$$H_s = \left( g \frac{e B}{2 m_e} \right) S_z \quad (5.56)$$

Añadiendo este término al hamiltoniano se obtiene el que debe emplearse para estudiar un electrón sometido a la acción de un campo magnético:

$$H = H_0 + \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot \vec{L}_z + g \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot \vec{S}_z \quad (5.57)$$

Las funciones propias de este hamiltoniano son:

$$\psi_\alpha(\vec{r}, s) = R_{n\ell}(\vec{r}) Y_\ell^m(\theta, \phi) \alpha(s) \quad (5.58)$$

$$\psi_\beta(\vec{r}, s) = R_{n\ell}(\vec{r}) Y_\ell^m(\theta, \phi) \beta(s) \quad (5.59)$$

y se llaman *espinorbitales*. Sus energías son:

$$E_{n,m,m_s} = E_n^0 + \frac{e\hbar}{2m_e} B (m + g \cdot m_s) \quad (5.60)$$

con  $m_s = 1/2$  para (5.58) y  $m_s = -1/2$  para (5.59).

## Ejercicios Resueltos

### Problema 5.1

Considérese un sistema de dos partículas que se mueven en una dimensión, bajo la acción de un potencial que sólo depende de la distancia entre ambas  $V(x_2 - x_1)$ .

a) Transformar el operador  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_2 - x_1)$ , a unas coordenadas del tipo:  $q_1 = x_2 - x_1$ ;  $q_2 = C_1 x_1 + C_2 x_2$ .

b) Deducir que relación deben cumplir  $C_1$  y  $C_2$  para que la ecuación de Schrödinger en las coordenadas  $q_1$  y  $q_2$  se pueda resolver por el método de separación de variables. Comprobar que la coordenada  $q_1$  puede ser, si se quiere, la del centro de masas del sistema.

a) Aplicando la "regla de la cadena" a la transformación de las derivadas, obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\partial q_1}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial q_2} \frac{\partial q_2}{\partial x_1} = -\frac{\partial}{\partial q_1} + C_1 \frac{\partial}{\partial q_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\partial q_1}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial q_2} \frac{\partial q_2}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial q_1} + C_2 \frac{\partial}{\partial q_2}$$

calculando el cuadrado de estos operadores:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + C_1^2 \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} - 2C_1 \frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + C_2^2 \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + 2C_2 \frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_2}$$

sustituyendo en el operador  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{C_1^2}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} - \frac{2C_1}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{C_2^2}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{2C_2}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_2} \right] V(q_1)$$

y reagrupando:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \left( \frac{C_1^2}{m_1} + \frac{C_2^2}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \left( \frac{2C_2}{m_2} - \frac{2C_1}{m_1} \right) \frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_2} \right] V(q_1)$$

**b)** Para que la ecuación de Schrödinger en las coordenadas  $q_1$  y  $q_2$  se pueda resolver por el método de separación de variables es suficiente que los términos que dependen a la vez de  $q_1$  y  $q_2$  se anulen. Es decir:

$$\frac{2C_2}{m_2} - \frac{2C_1}{m_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} C_1 = m_1 \\ C_2 = m_2 \end{cases}, \text{ o en general } \begin{cases} C_1 = \text{cte} \cdot m_1 \\ C_2 = \text{cte} \cdot m_2 \end{cases}$$

Es conveniente dar a la constante el valor  $\frac{1}{m_1 + m_2}$ ,

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \\ C_2 &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \right\} \quad q_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} x_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} x_2$$

ya que con ello la coordenada  $q_2$  coincide con la del centro de masas del sistema. Con esta elección, el operador  $\hat{H}$  resulta ser:



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{m_1 + m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right] + V(q_1)$$

y, si definimos  $M = m_1 + m_2$  y  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , resulta:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + V(q_1)$$

**Problema 5.2**



Hallar para que valor de  $r$  es mayor la probabilidad de encontrar un electrón del átomo de hidrógeno:

- a) para un orbital 1s
- b) para uno 2s
- c) para uno 2p

Cuando se habla de la probabilidad de encontrar al electrón en función de la coordenada  $r$ , sin especificar valores para  $\theta$  y  $\phi$ , se hace referencia a la función de distribución radial  $\rho(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$  que se obtiene promediando la probabilidad respecto a los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ . El problema se reduce a hallar los máximos de la *función de distribución radial* en tres casos:

$$\rho(r) = r^2 R_{nl}^2(r) \begin{cases} = 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 r^2 \exp(-2Zr/a_0) & \text{para 1s} \\ = \frac{1}{2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 r^2 \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right)^2 \exp(-Zr/a_0) & \text{para 2s} \\ = \frac{1}{24} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 r^2 \left( \frac{Zr}{a_0} \right)^2 \exp(-Zr/a_0) & \text{para 2p} \end{cases}$$

Aplicando las condiciones de máximo,  $\frac{d\rho}{dr} = 0$ , obtenemos para cada caso:

• **1s:**

$$\frac{d\rho_{1s}}{dr} = 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left[ 2r e^{-2Zr/a_0} - \frac{2Z}{a_0} r^2 e^{-2Zr/a_0} \right] = 0$$

$$1 - \frac{Z}{a_0} r = 0 \quad \Rightarrow \quad r = \frac{a_0}{Z}$$

Para el hidrógeno  $Z=1$  y  $r_{\max} = a_0$ , es decir el máximo de probabilidad del estado 1s se encuentra en el primer radio de Bohr.

• **2s:**

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{2s}}{dr} = \frac{1}{2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left[ 2r \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right)^2 e^{-Zr/a_0} - \frac{Z}{a_0} r^2 \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right)^2 e^{-Zr/a_0} \right. \\ \left. + r^2 \left( -\frac{Z}{a_0} \right) \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/a_0} \right] = 0 \end{aligned}$$

reorganizando la expresión:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right)^2 e^{-Zr/a_0} \left[ 2 \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) + \left( -\frac{Z}{a_0} \right) r \cdot \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) + r \left( -\frac{Z}{a_0} \right) \right] = 0$$

Esta expresión será igual a cero en los siguientes casos:

- ♦ Si  $r = 0$  (En este caso se trata de un mínimo, pues  $\left( \frac{d^2\rho_{2s}}{dr^2} \right)_{r=0} > 0$ ).
- ♦ Si  $\left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) = 0$ , es decir  $r = \frac{2a_0}{Z}$ , en el caso del hidrógeno  $r = 2a_0$  (En este caso también es un mínimo)

$$\bullet \text{ Si } \left[ 2 \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) + \left( -\frac{Z}{a_0} \right) \cdot r \cdot \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) + r \cdot \left( -\frac{Z}{a_0} \right) \right] = 0$$

operando:

$$2 - \frac{Zr}{a_0} - \frac{Zr}{a_0} + \frac{Z^2 r^2}{2a_0^2} - \frac{Zr}{a_0} = 0$$

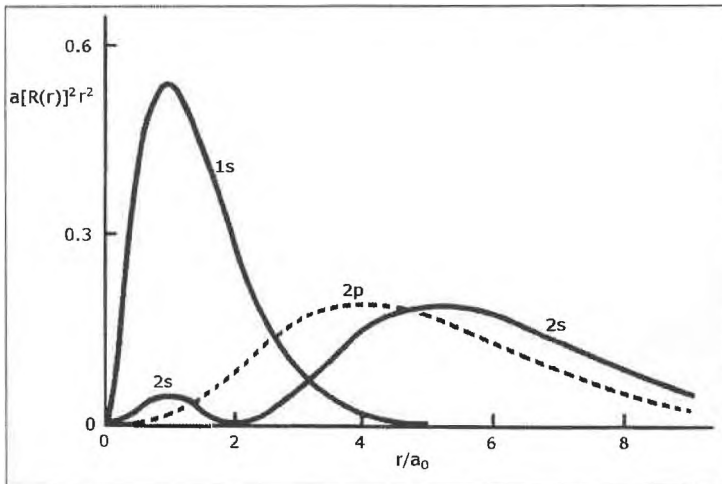
$$\frac{Z^2 r^2}{2a_0^2} - \frac{3Zr}{a_0} + 2 = 0$$

como para el hidrógeno  $Z=1$ , basta multiplicar por  $2a_0^2$  para obtener:

$$r^2 - 6a_0 r + 4a_0^2 = 0$$

$$r_{max} = \frac{6a_0 \pm \sqrt{36a_0^2 - 16a_0^2}}{2} = \frac{6 \pm \sqrt{20}}{2} a_0 = (3 \pm \sqrt{5}) a_0$$

por tanto hay dos soluciones:



**Figura 5.2.** Funciones de distribución radial de algunos orbitales del átomo de hidrógeno.

$$r_{max} = \begin{cases} 5.24a_0 \\ 0.76a_0 \end{cases}$$

y ambas corresponden a máximos (véase figura 5.2). De los dos, el que ocurre a  $5,24a_0$  es el mayor, como puede comprobarse calculando el valor de la función de distribución radial para ambos valores de  $r$ .

**2p:**

$$\frac{dp_{2p}}{dr} = \frac{1}{24} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left[ 2r \left( \frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/a_0} + 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 r^3 e^{-Zr/a_0} - \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 \left( \frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/a_0} \right] = 0$$

reorganizando:

$$\frac{1}{24} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{Zr}{a_0} \right)^2 r e^{-Zr/a_0} \left[ 2 + 2 - \left( \frac{Z}{a_0} \right) r \right] = 0$$

por tanto las soluciones serán:

- ♦  $r=0$  (que es un mínimo)
- ♦  $4 - \frac{Zr}{a_0} = 0 \Rightarrow r = \frac{4a_0}{Z}$ , que es un máximo.

En el caso del hidrógeno  $r_{max}(2p) = 4a_0$ , es decir el máximo de probabilidad del orbital 2p se encuentra en el segundo radio de Bohr. Obsérvese, sin embargo, que no ocurre lo mismo con el estado 2s, para el que el máximo principal está algo más alejado.

### Problema 5.3



Hallar el valor medio de la coordenada  $r$ , de un átomo de hidrógeno en un orbital 1s y en uno 3d.

Dato:  $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

En general,  $\langle r \rangle_\psi = \int \Psi^* r \Psi \, d\tau$  y  $\Psi = R(r) Y_l^m(\theta, \phi)$ , de manera que:

$$\langle r \rangle_\psi = \int_0^\infty r R^2(r) r^2 dr \cdot \iint [Y_l^m(\theta, \phi)]^2 \sin\theta \, d\theta d\phi = \int_0^\infty R^2(r) r^3 dr$$

ya que los armónicos esféricos están normalizados. Empleando la función  $R(r)$  correspondiente a cada caso:

$$R_{1s} = \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr = \frac{4}{a_0} \frac{3!}{(2/a_0)^4} = \frac{3a_0}{2}$$

Obsérvese que  $\langle r \rangle_{1s} > a_0$ , esto es, se encuentra más allá del máximo de la función de distribución radial. Ello se debe al carácter *asimétrico* de esta función. En el caso del orbital 3d:

$$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0}$$

$$\langle r \rangle_{3d} = \left( \frac{4}{81\sqrt{30}} \right)^2 \frac{1}{a_0^7} \int_0^\infty r^7 e^{-2r/3a_0} dr = \left( \frac{4}{81\sqrt{30}} \right)^2 \frac{1}{a_0^7} \frac{7!}{(2/3a_0)^8} = \frac{21}{2} a_0$$

**Problema 5.4**



**Obtener, combinando los tres orbitales 2s, 2p<sub>x</sub> y 2p<sub>y</sub>, dos híbridos que formen un ángulo de a) 120°, b) 109°, c) 180° y d) 90°.**

Llamaremos  $|s\rangle, |x\rangle$  e  $|y\rangle$  a los orbitales 2s, 2p<sub>x</sub> y 2p<sub>y</sub>.

a) Los orbitales híbridos pueden describirse mediante expresiones del tipo:

$$|t_1\rangle = a_1 |s\rangle + \sqrt{1 - a_1^2} |x\rangle$$

$$|t_2\rangle = a_2 |s\rangle + \sqrt{1 - a_2^2} (\omega_x |x\rangle + \omega_y |y\rangle)$$

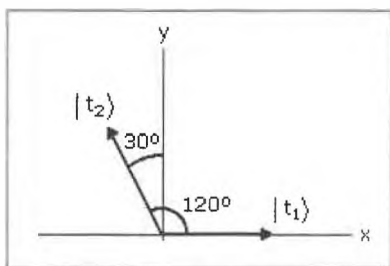


Figura 5.3. Esquema de los ángulos formados por el eje híbrido y los ejes de coordenadas. Se ve que  $\omega_x = \cos 120^\circ$  y  $\omega_y = \cos 30^\circ$ .

de manera que ambos están normalizados y en donde  $\omega_x$  y  $\omega_y$  son los cosenos de los ángulos formados por el eje del híbrido y los ejes de coordenadas (véase figura 5.3):

$$\omega_x = \cos 120^\circ = -\frac{1}{2}$$

$$\omega_y = \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Con ello:

$$|t_1\rangle = a_1 |s\rangle + \sqrt{1 - a_1^2} |x\rangle$$

$$|t_2\rangle = a_2 |s\rangle + \sqrt{1 - a_2^2} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} |y\rangle - \frac{1}{2} |x\rangle \right)$$

La condición de ortonormalidad  $t_1 \perp t_2$  implica que,

$$\int t_1^* t_2 dV = a_1 a_2 \underbrace{\int s^2 dV}_{=1} - \frac{1}{2} \sqrt{(1 - a_1^2) \cdot (1 - a_2^2)} \underbrace{\int p_x^2 dV}_{=1} = 0$$

donde se han omitido todos los términos cruzados debido a que, al ser ortonormales los orbitales atómicos de que partimos, su valor es igual a cero. Esta igualdad permite obtener sólo una relación entre  $a_1$  y  $a_2$ ,  $a_2 = f(a_1)$ , dejando una infinidad de híbridos posibles. Ahora bien, si se quiere que los híbridos obtenidos sean *equivalentes*, debe ser  $a_2 = a_1$  y por lo tanto:

$$a_1^2 - \frac{1}{2} (1 - a_1^2) = 0$$

$$a_1^2 = \frac{1}{3} = a_2^2$$

de manera que:

$$|t_1\rangle = \frac{|s\rangle + \sqrt{2}|x\rangle}{\sqrt{3}}$$

$$|t_2\rangle = \frac{|s\rangle + \sqrt{2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|y\rangle - \frac{1}{2}|x\rangle\right)}{\sqrt{3}} = \frac{|s\rangle + \sqrt{2}|p_2\rangle}{\sqrt{3}}$$

Se ve que el resultado, escrito en la forma  $|t\rangle = \frac{|s\rangle + \sqrt{n}|p\rangle + \sqrt{m}|d\rangle}{\sqrt{1+n+m}}$  tiene  $n=2$ , de manera que los híbridos obtenidos son del tipo "sp<sub>2</sub>".

b) Se opera igual que en el caso anterior, pero con:

$$\omega_x = \cos 109^\circ = -0.325568$$

$$\omega_y = \cos 19^\circ = 0.945518$$

En general para híbridos equivalentes  $a_1=a_2=a$ , por tanto:

$$|t_1\rangle = a|s\rangle + \sqrt{1-a^2}|x\rangle$$

$$|t_2\rangle = a|s\rangle + \sqrt{1-a^2}(\omega_x|x\rangle + \omega_y|y\rangle)$$

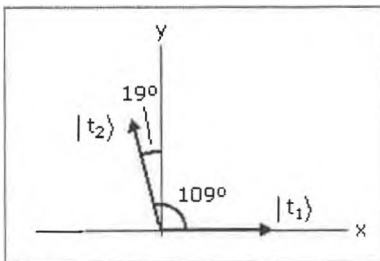


Figura 5.4. Esquema de los ángulos formados por el eje híbrido y los ejes de coordenadas.

Aplicando la condición de ortonor-malización:

$$\int |t_1\rangle |t_2\rangle dV = a^2 + \omega_x(1-a^2) = 0$$

$$a^2 = \frac{-\omega_x}{1-\omega_x} = 0.2456$$

de manera que:

$$|t_1\rangle = a \left[ |s\rangle + \sqrt{\frac{1-a^2}{a}} |x\rangle \right] = a \left[ |s\rangle + \sqrt{3.07} |x\rangle \right]$$

esto es, se obtienen híbridos prácticamente del tipo "sp<sub>3</sub>".

c) Con un ángulo de 180°,  $\omega = \cos 180^\circ = -1$ , por lo que  $a^2 = 1/2$ , por tanto

$$|t_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle + |x\rangle)$$

$$|t_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle + |y\rangle)$$

y se obtienen híbridos del tipo "sp".

d) Para un ángulo de 90° no hace falta hibridar, simplemente

$$|t_1\rangle = |x\rangle$$

$$|t_2\rangle = |y\rangle$$

### Problema 5.5



Hibridar los orbitales 2s, 2p<sub>x</sub> y 2p<sub>y</sub> de manera que sirvan para formar tres enlaces situados en un plano,

a) Suponiendo que los tres híbridos tengan que ser equivalentes.

b) Suponiendo que deban formar ángulos de 110°, 120° y 130°.

Determinar, en cada caso, el tipo de híbridos (sp<sub>n</sub>) formados.

Los híbridos buscados serán combinaciones lineales del tipo:



$$|t_i\rangle = a_i |s\rangle + b_i |p_x\rangle + c_i |p_y\rangle \quad (i = 1, 2, 3)$$

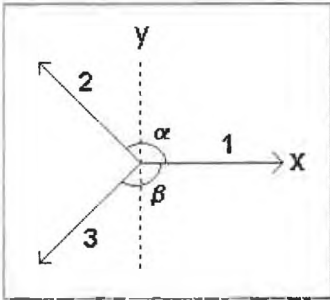


Figura 5.5. Esquema de las direcciones de los híbridos y los ángulos formados entre el eje OX y los otros dos enlaces.

Debido a que los híbridos deben estar normalizados, debe ser:

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1 \Rightarrow b_1^2 + c_1^2 = 1 - a_1^2$$

$$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1 \Rightarrow b_2^2 + c_2^2 = 1 - a_2^2$$

$$a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 = 1 \Rightarrow b_3^2 + c_3^2 = 1 - a_3^2$$

luego podemos expresar los tres híbridos en la forma:

$$|t_i\rangle = a_i |s\rangle + \sqrt{1 - a_i^2} |p_i\rangle$$

Tomemos, por ejemplo, el eje OX según el primer enlace y llamemos  $\alpha$  y  $\beta$  a los ángulos formados por éste con los otros dos enlaces. (Figura 5.5). Los orbitales p con direcciones adecuadas serían:

$$|p_1\rangle = |p_x\rangle$$

$$|p_2\rangle = |p_x\rangle \cos \alpha + |p_y\rangle \cos\left(\alpha - \frac{\pi}{2}\right) = |p_x\rangle \cos \alpha + |p_y\rangle \operatorname{sen} \alpha$$

$$|p_3\rangle = |p_x\rangle \cos \beta - |p_y\rangle \cos\left(\beta - \frac{\pi}{2}\right) = |p_x\rangle \cos \beta - |p_y\rangle \operatorname{sen} \beta$$

Las expresiones de los híbridos serán, en consecuencia:

$$|t_1\rangle = a_1 |s\rangle + \sqrt{1 - a_1^2} |p_x\rangle$$

$$|t_2\rangle = a_2 |s\rangle + \sqrt{1 - a_2^2} (\cos \alpha |p_x\rangle + \operatorname{sen} \alpha |p_y\rangle)$$

$$|t_3\rangle = a_3 |s\rangle + \sqrt{1 - a_3^2} (\cos \beta |p_x\rangle - \operatorname{sen} \beta |p_y\rangle)$$

a) Si los tres híbridos deben ser equivalentes, entonces  $a_1^2 = a_2^2 = a_3^2$ , por tanto:

$$a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \Rightarrow a_i = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

así pues:

$$|t_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|p_x\rangle$$

$$|t_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(\cos\alpha|p_x\rangle + \sin\alpha|p_y\rangle)$$

$$|t_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(\cos\beta|p_x\rangle - \sin\beta|p_y\rangle)$$

Ahora bien, como debe ser  $\int |t_2\rangle|t_1\rangle d\tau = \int |t_3\rangle|t_1\rangle d\tau = 0$ , entonces:

$$\begin{aligned} \int t_2 t_1 d\tau &= \frac{1}{3} \int s^2 d\tau + \frac{2}{3} \cos\alpha \int p_x^2 d\tau + \frac{\sqrt{2}}{3} \cos\alpha \int s p_x d\tau + \frac{\sqrt{2}}{3} \sin\alpha \int s p_y d\tau \\ &\quad + \frac{\sqrt{2}}{3} \int s p_x d\tau + \frac{2}{3} \sin\alpha \int p_x p_y d\tau = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos\alpha = 0 \Rightarrow 1 + 2\cos\alpha = 0 \Rightarrow \cos\alpha = -\frac{1}{2} \Rightarrow \alpha = 120^\circ$$

Análogamente, de la condición  $\int t_3 t_1 d\tau = 0$ , se deduce:

$$1 + 2\cos\beta = 0 \Rightarrow \beta = 120^\circ$$

Los híbridos equivalentes en el plano forman un triángulo equilátero.

b) En este caso los híbridos no tienen porqué ser equivalentes, pero son aplicables las condiciones  $\int t_i t_j d\tau = \delta_{ij}$  y  $\int p_i p_j d\tau = \cos \alpha_{ij}$ .

Así pues, del hecho de que los híbridos deben ser ortogonales se deduce:

$$\int t_i t_j d\tau = 0 \Rightarrow a_i a_j + \sqrt{(1-a_i^2)(1-a_j^2)} \cos \alpha_{ij} = 0$$

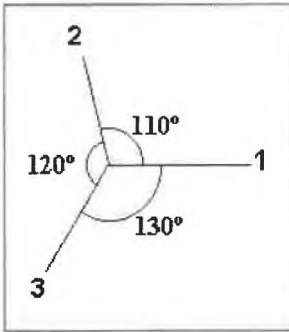


Figura 5.6. Esquema de los ángulos formados por los tres orbitales híbridos.

llamando  $\alpha_{12}=110^\circ$ ,  $\alpha_{13}=130^\circ$  y  $\alpha_{23}=120^\circ$ , tenemos:

$$\begin{cases} a_1 a_2 = -\sqrt{(1-a_1^2)(1-a_2^2)} \cos 110 \\ a_1 a_3 = -\sqrt{(1-a_1^2)(1-a_3^2)} \cos 130 \\ a_2 a_3 = -\sqrt{(1-a_2^2)(1-a_3^2)} \cos 120 \end{cases}$$

Multiplicando la primera ecuación por la segunda, se obtiene:

$$\begin{aligned} a_1^2 a_2 a_3 &= (1-a_1^2) \sqrt{(1-a_2^2)(1-a_3^2)} \cos 110 \cdot \cos 130 \\ &= -(1-a_1^2) \frac{\cos 110 \cdot \cos 130}{\cos 120} a_2 a_3 \end{aligned}$$

ya que  $\sqrt{(1-a_2^2)(1-a_3^2)} = -\frac{a_2 a_3}{\cos 120}$ . Simplificando obtenemos:

$$a_1^2 = 0.439692 (1-a_1^2) \Rightarrow a_1 = 0.5526 \quad (\text{recuérdese que } \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.5773)$$

Análogamente obtenemos que  $a_2 = 0.4584$  y  $a_3 = 0.6961$ . Por lo tanto, los valores de  $n$  para "sp<sub>n</sub>" son, en cada caso,  $n_1=2.27$ ,  $n_2=3.76$  y  $n_3=1.06$  y los híbridos son de tipo sp<sub>2.3</sub>, sp<sub>3.8</sub> y sp<sub>1.1</sub> respectivamente.

**Problema 5.6**



Calcular, para un átomo de hidrógeno en su estado 2p:

a) El valor medio de las energías cinética,  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ , y potencial,

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \text{ y comprobar que los resultados cumplen el teorema del virial: } \langle V \rangle = -2\langle T \rangle.$$

b) Calcular el valor medio del operador de momento angular

$$\hat{L}_z = -\frac{\partial}{\partial \phi}, \text{ y del de momento eléctrico cuadrupolar, } \hat{Q} = e^2(x^2 + y^2).$$

c) Emplear los resultados precedentes para estimar la importancia de los tres términos de un hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ ,

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} ; \hat{H}_1 = \frac{eB_z}{2m} \hat{L}_z ; \hat{H}_2 = \frac{eB_z^2}{8m} (x^2 + y^2)$$

cuando el campo magnético B es de un Tesla.

Este problema podría resolverse en unidades del S.I., pero resulta más sencillo si empleamos unidades atómicas ( $e=1, \hbar = 1, m_e=1, a_0=1, 4\pi\epsilon_0 = 1$ , véase capítulo VI).

La función de ondas para un átomo hidrogenoide en su estado 2p es:

$$\phi_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \rho \cdot e^{-\rho/2} \cdot Y_1(\theta, \phi), \quad \text{con } \rho = \frac{Zr}{a_0}$$

En el caso del hidrógeno  $Z=1$  y, en unidades atómicas  $a_0=1$ , de manera que seleccionando un orbital con  $m=0$ , la función de ondas vendrá dada por la expresión:

$$\phi_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \cdot Y_1^0(\theta, \phi) \quad \text{con } Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

a) El valor medio de la energía cinética está determinado por la integral:

$$\langle T \rangle_{2p} = \int \Psi^* \hat{T} \Psi \, d\tau \quad \text{con} \quad \hat{T} = -\frac{\nabla^2}{2}$$

ya que al estar la función de ondas en unidades atómicas el operador  $\hat{T}$  hay que expresarlo en las mismas unidades ( $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ).

Sustituyendo la función de ondas:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{2p} = & \iiint \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \left[ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \left( \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{r/2} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \end{aligned}$$

operando:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{2p} = & \frac{-1}{8^2 \pi} \iiint r e^{-r/2} \cos \theta \left[ \cos \theta \frac{e^{-r/2}}{r^2} \left( \frac{r^3}{4} - 2r^2 + 2r \right) \right. \\ & \left. - \frac{2}{r} e^{-r/2} \cos \theta \right] r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \end{aligned}$$

o lo que es lo mismo:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{2p} = & \frac{-1}{8^2 \pi} \iiint \left[ r e^{-r/2} \cos \theta \left( \frac{r}{4} - 2 + \frac{2}{r} - \frac{2}{r} \right) \right] \cdot r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \\ = & \frac{-1}{8^2 \pi} \iiint \left( \frac{r^4}{4} - 2r^3 \right) \cdot e^{-r} \cos^2 \theta \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \\ = & \frac{-1}{8^2 \pi} \int_0^\infty \left( \frac{r^4}{4} - 2r^3 \right) \cdot e^{-r} \, dr \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que  $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ , obtenemos:

$$\langle T \rangle_{2p} = \frac{-1}{8^2 \pi} \left[ \frac{4!}{4} - 2 \cdot 3! \right] \left[ \frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^{\pi} \cdot 2\pi = \frac{-1}{8^2 \pi} [-6] \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi = \frac{1}{8}$$

por tanto,

$$\langle T \rangle_{2p} = \frac{1}{8}$$

en unidades atómicas. Para un átomo hidrogenoide es fácil ver que:

$$\langle T \rangle_{2p} = \frac{Z^2}{8}$$

En el caso de la energía potencial, el valor medio está determinado por la expresión :

$$\langle V \rangle_{\psi} = \int \psi^* \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi d\tau$$

en unidades atómicas  $4\pi\epsilon_0 = 1$  y  $e = 1$ , por tanto:

$$\langle V \rangle_{\psi} = \int \psi^* \left( -\frac{1}{r} \right) \psi d\tau$$

sustituyendo la función de ondas:

$$\langle V \rangle_{2p} = \int \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot r \cdot e^{-r/2} \left( -\frac{1}{r} \right) \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{r/2} r^2 dr \underbrace{\int \int (Y_1^0)^2 \sin \theta d\theta d\phi}_{=1}$$

ya que los armónicos esféricos están normalizados.

$$\langle V \rangle_{2p} = -\frac{1}{24} \int_0^{\infty} r^3 e^{-r} dr = -\frac{1}{24} \cdot 3! = -\frac{1}{4}$$

Al igual que antes hemos aplicado que  $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ .

En general, el teorema del virial indica que si el potencial es una *función homogénea de grado n* (es decir  $V(kr) = k^n \cdot V(r)$ ), entonces:

$$\langle T \rangle = \frac{n}{2} \langle V \rangle = \frac{n}{n+2} \langle E \rangle$$

En el hidrógeno  $n=-1$  debido a que si  $V(r) = -Z/r$ ;  $V(kr) = k^{-1}(-Z/r)$ , de manera que el teorema del virial, aplicado a un sistema con potencial  $V(r) = -Z/r$ , implica que  $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ . Comparando las expresiones obtenidas para  $\langle V \rangle$  y  $\langle T \rangle$  vemos que efectivamente cumplen este teorema.

**b)** El valor medio del momento angular en unidades atómicas ( $\hbar = 1$ ), está dado por la integral:

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \int \psi^* \left( -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi \, d\tau$$

Sustituyendo la función de ondas  $\phi_{2p}$  con  $m=0$  en esa expresión:

$$\langle \hat{L}_z \rangle_{2p_z} = \iiint \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \left( -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\varphi$$

y como la función no depende de  $\varphi$  (y la derivada de una constante es cero), obtenemos que cuando  $\phi_{2p}$  tiene  $m=0$  es:

$$\langle \hat{L}_z \rangle_{2p_z} = 0$$

Para otro valor de  $m$ , debemos aplicar que:

$$\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

luego  $\hat{L}_z (R \cdot Y_\ell^m) = m\hbar R \cdot Y_\ell^m$ , y:

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \int \phi_{2p} (\hat{L}_z \phi_{2p}) d\tau = m\hbar \underbrace{\int \phi_{2p}^2 d\tau}_{=1} = m\hbar$$

con  $m=0$  para  $p_z=p_0$  y  $m=\pm 1$  para  $p_{+1}$  y  $p_{-1}$ .

En el caso del momento eléctrico cuadrupolar, tendremos que cambiar las coordenadas del operador, recordando que:

$$x = r \cdot \text{sen } \theta \cdot \cos \varphi$$

$$y = r \cdot \text{sen } \theta \cdot \text{sen } \varphi$$

obtenemos:

$$Q = e^2(x^2 + y^2) = e^2 r^2 \text{sen}^2 \theta (\cos^2 \varphi + \text{sen}^2 \varphi) = e^2 r^2 \text{sen}^2 \theta$$

con lo cual estamos en disposición de calcular el valor medio, que en unidades atómicas vendrá dado por la expresión:

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \iiint \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta (r^2 \text{sen}^2 \theta) \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta r^2 \text{sen } \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \underbrace{\frac{1}{8} \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty r^6 e^{-r} dr}_{=I_1} \cdot \underbrace{\int_0^\pi \cos^2 \theta \text{sen}^3 \theta d\theta}_{=I_2} \cdot \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \end{aligned}$$

La primera integral vale  $I_1=6!$ . La segunda integral se resuelve fácilmente transformándola en dos integrales inmediatas:

$$I_2 = \int_0^\pi \text{sen } \theta (1 - \cos^2 \theta) \cos^2 \theta d\theta = \int_0^\pi \text{sen } \theta \cos^2 \theta d\theta - \int_0^\pi \text{sen } \theta \cos^4 \theta d\theta$$

y por tanto:

$$I_2 = \left[ -\frac{\cos^3 \theta}{3} + \frac{\cos^5 \theta}{5} \right]_0^\pi = \left( \frac{1}{3} - \frac{1}{5} \right) - \left( -\frac{1}{3} + \frac{1}{5} \right) = \frac{4}{15}$$

luego el valor medio del momento eléctrico cuadrupolar en unidades atómicas es:



$$\langle Q \rangle = \frac{1}{8} \frac{1}{4\pi} \cdot 6! \frac{4}{15} 2\pi = 12$$

b) Con los resultados obtenidos tenemos, para el átomo de hidrógeno:

$$\langle H_0 \rangle_{2p} = \langle T \rangle_{2p} + \langle V \rangle_{2p} = 1/8 \text{ u.a.}$$

y, si  $Z \neq 1$ :

$$\langle H_0 \rangle = \frac{Z^2}{8}$$

Por otro lado:

$$\langle H_1 \rangle_{2p} = \frac{B_z}{2} \text{ u.a.} \quad (\text{si } m=1)$$

y por último:

$$\langle H_2 \rangle_{2p} = B_z^2 \frac{9}{4Z^2}$$

Para  $B_z$  aproximadamente igual a 1 Tesla =  $4.25 \cdot 10^{-6}$  u.a. (véase tabla de unidades), se tiene:

$$\langle H_0 \rangle \approx 10^{-1} \text{ u.a.} \quad ; \quad \langle H_1 \rangle \approx 10^{-6} \text{ u.a.} \quad ; \quad \langle H_2 \rangle \approx 10^{-11} \text{ u.a.}$$

Por tanto, para inducciones magnéticas del orden de 1 Tesla (que es un campo magnético bastante intenso):

$$\langle H_0 \rangle \approx 10^5 \langle H_1 \rangle \approx 10^{10} \langle H_2 \rangle$$



## Capítulo VI:

# Átomos Polieletrónicos

- *Modelo atómico de electrones independientes*
- *Unidades atómicas*
- *Orbitales de Hartree. Métodos autoconsistentes*
- *Orbitales y reglas de Slater*
- *El espín en los sistemas polieletrónicos*

### Teoría Básica

#### 6.1 Modelo atómico de electrones independientes.

En este modelo se desprecian todas las repulsiones interelectrónicas, de manera que el hamiltoniano empleado es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z}{r_i} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \quad (6.1)$$

y la función de onda polieletrónica es un producto de funciones propias de los operadores monoeléctronicos  $\hat{h}_i$ :

$$\tilde{\psi} = \prod_{i=1}^n \phi_i(\vec{r}_i) = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \dots \quad (6.2)$$

con:

$$\frac{\hat{h}_i \phi_i}{\phi_i} = \text{cte} = \epsilon_i \quad (6.3)$$

Las funciones propias  $\phi_i$  de  $\hat{h}_i$  son los orbitales hidrogenoides 1s, 2s, 2p, ... Las energías propias E son la suma de las correspondientes energías propias parciales:

$$E = \sum_i \epsilon_i = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n \quad (6.4)$$

En principio, la función de onda con más baja energía en un átomo con n electrones debería construirse con n orbitales 1s. Sin embargo esto está muy lejos de la realidad. El modelo atómico de electrones independientes debe completarse con la regla empírica (*regla de Stoner*):

*Ningún orbital puede emplearse más de dos veces en la construcción de la función de ondas total de un átomo.*

O, mejor, con el *principio de exclusión de Pauli*, en el cual se tiene en cuenta explícitamente al espín:

*Todos los espinorbitales que se empleen en la construcción de una función de onda atómica han de ser diferentes.*

Los orbitales de un átomo con igual valor de su número cuántico "n" forman una *capa*, y los orbitales con igual valor de n y  $\ell$  una subcapa. En el modelo de partículas independientes la energía de todos los electrones situados en una misma capa es la misma:

$$\epsilon(1s) < \epsilon(2s) = \epsilon(2p) < \epsilon(3s) = \epsilon(3p) < \epsilon(3d) = \epsilon(4s) < \epsilon(4p) = \dots$$

Sin embargo, uno de los efectos de la repulsión interelectrónica es alterar la energía de las subcapas haciendo que aumente ligeramente con el número cuántico  $\ell$ , de manera que el orden energético de las subcapas es, por lo común:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$$

El modelo de electrones independientes unido al principio de exclusión de Pauli y al orden de energías de los orbitales constituyen la base de la explicación del sistema periódico de los elementos.

En general, los orbitales de cada subcapa que deben emplearse para construir la función de ondas del estado fundamental de un átomo están determinados por la *regla de Hund*:

*En la configuración electrónica del estado fundamental los espinorbitales de cada subcapa deben escogerse, mientras sea posible, con el mismo espín.*

Otra regla importante, pues permite deducir las posibilidades de valencia covalente de los elementos es la *regla de London*:

*Cuando los átomos forman parte de las moléculas, los electrones de cada capa pueden aparearse y desaparecerse de todas las maneras posibles (aunque para ello los electrones pasen de una subcapa a otra de la misma capa).*

## 6.2 Unidades atómicas.

Las unidades atómicas (también llamadas naturales) se definen tomando como magnitudes básicas la masa (M), la carga (Q), la acción ( $ML^2T^{-1}$ ) y la permitividad eléctrica ( $Q^2M^{-1}L^3T^{-2}$ ).

Como *unidad atómica de masa* se emplea la del electrón:

$$M = 9.109\ 389\ 7 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$

La unidad atómica de masa no debe ser confundida con la unidad unificada de masa atómica (u.m.a.) también llamada Dalton. Esta última se define como la doceava parte de la masa atómica del isótopo  $^{12}\text{C}$ :

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} = 1.660\ 540 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.822888 \times 10^3 \text{ u.a.}$$

Como *unidad atómica de carga* se emplea el valor absoluto de la del electrón:

$$e = 1.602\ 177\ 33 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Como *unidad de acción* (y de momento angular) se emplea la constante:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\ 572\ 66 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Por último, la *unidad atómica de permitividad eléctrica* se escoge de manera que el factor  $4\pi\epsilon_0$ , que aparece en tantas fórmulas de Química Cuántica, valga la unidad:

$$4\pi\epsilon_0 = 1 \text{ u.a.} \quad ; \quad \epsilon_0 = 8.854\,187\,816 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} = \frac{1}{4\pi} \text{ u.a.}$$

A partir de estas magnitudes fundamentales ( $m_e=1$ ,  $e=1$ ,  $\hbar=1$ ,  $4\pi\epsilon_0=1$ ), se obtienen las demás magnitudes, entre las que conviene destacar:

1. La *unidad atómica de longitud*, que coincide con el radio de la primer órbita del modelo atómico de Bohr:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5\,291\,772\,49 \times 10^{-11} \text{ m} = 1 \text{ u.a.}$$

2. La *unidad atómica de energía*, que coincide con el doble de la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno:

$$-2E_0 = \frac{m_e e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} = 4.259748194 \times 10^{-18} \text{ J} = 1 \text{ u.a.}$$

Las unidades atómicas de longitud, energía y acción también reciben el nombre de Bohr (B), Hartree (H) y Planck (P), respectivamente, pero es habitual designar todas ellas con la abreviatura u.a. (por ejemplo, u.a. de longitud, u.a. de energía, etc.).

### 6.3 Orbitales de Hartree. Métodos autoconsistentes.

En el modelo de Hartree la función de onda electrónica de un átomo es un producto, análogo al del modelo de electrones independientes:

$$\psi(1,2, \dots, N) = \prod_{\mu=1}^N \phi_{\mu}(\mu) \quad (6.5)$$

pero los orbitales  $\phi_{\mu}$  son soluciones de las ecuaciones:

$$\hat{h}_\mu \phi_\mu = \left[ -\frac{\nabla_\mu^2}{2} \frac{Z}{r_\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} \hat{j}_\nu(\mu) \right] \phi_\mu = \epsilon_\mu \cdot \phi_\mu \quad (6.6)$$

en las que:

$$\hat{j}_\nu(\mu) = \int \frac{\phi_\nu^*(\nu) \phi_\nu(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \quad (6.7)$$

es el *operador de Coulomb*, que representa un promedio de la interacción del electrón considerado con otro descrito por el orbital  $\phi_\nu$ .

En principio las ecuaciones de Hartree sirven exclusivamente para generar los orbitales autoconsistentes. La energía del sistema debe calcularse a posteriori, empleando la función total obtenida y el hamiltoniano verdadero, y *nunca sumando los valores propios*  $\epsilon_\mu^{\text{SCF}}$ :

$$\langle E \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_\mu H_{\mu\mu}^{(0)} + \sum_{\mu < \nu} \sum_{\mu \neq \nu} J_{\mu\nu} \quad (6.8)$$

En cambio, la suma de los  $\epsilon_\mu$  daría:

$$\sum_\mu \epsilon_\mu = \sum_\mu \left( H_{\mu\mu}^{(0)} + \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\mu \neq \nu} J_{\mu\nu} \right) \quad (6.9)$$

y como  $\sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\mu \neq \nu} J_{\mu\nu} = 2 \cdot \sum_{\mu < \nu} \sum_{\mu \neq \nu} J_{\mu\nu}$ , se demuestra que:

$$\sum_\mu \epsilon_\mu = \langle E \rangle + \sum_{\mu < \nu} \sum_{\mu \neq \nu} J_{\mu\nu} \quad (6.10)$$

Los valores propios  $\epsilon_\mu^{\text{SCF}}$  son útiles para determinar aproximadamente la energía de ionización de los sistemas polielectrónicos. Si se acepta la *aproximación de Koopmans*:

$$\phi_\mu(\text{ion}) \approx \phi_\mu \quad (\text{sistema neutro}) \quad (6.11)$$

la energía de ionización correspondiente a la extracción de un electrón del orbital  $\phi_1$  es:

$$\Delta E_1 \approx - \left( H_{11}^{(0)} + \sum_{v \neq 1}^n J_{1v} \right) - \epsilon_1^{\text{SCF}} \quad (6.12)$$

### 6.4 Orbitales y reglas de Slater.

Slater observó que los orbitales SCF obtenidos en forma de tablas numéricas por Hartree se podían representar analíticamente mediante funciones del tipo:

$$R_i(r) = N_i r^{n_i^* - 1} \exp \left( - \frac{Z_i^* r}{n_i^*} \right) \quad (6.13)$$

en las que el parámetro  $n_i^*$ , llamado *número cuántico principal efectivo*, está relacionado con el número cuántico principal del orbital hidrogenoide que sustituiría al de Slater en un modelo de electrones independientes, según la equivalencia:

n	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1	2	3	3,7	4,0	4,2

El parámetro  $Z_i^*$  se llama *carga nuclear efectiva*, y se obtiene restando un apantallamiento  $\sigma_i$ , a la carga nuclear  $Z$ . Las reglas propuestas por Slater para determinar el apantallamiento  $\sigma_i$ , tal que  $Z_i^* = Z - \sigma_i$ , son las siguientes:

- 1) Se dividen los orbitales atómicos en los siguientes grupos: (1s); (2s y 2p); (3s y 3p); (3d); (4s y 4p); (4d); (4f); (5s y 5p)... Esto es, los electrones s y p de cada capa están en el mismo grupo, mientras que las demás subcapas forman grupos separados.
- 2) El apantallamiento  $\sigma_i$ , está integrado por las siguientes contribuciones:
  - a) 0.35 por cada orbital ocupado del grupo al que pertenezca el orbital considerado, sin contar éste. En el caso del grupo (1s) la contribución es de 0.30, en vez de 0.35.



- b) Si el orbital considerado es s o p se añade 0.85 por cada orbital ocupado en la capa inmediata inferior, esto es con número cuántico principal inferior en una unidad al del orbital considerado, y se añade 1.00 por cada orbital ocupado que tenga número cuántico principal inferior a dos o más unidades. Si el orbital es d o f, la contribución es de 1.00 por cada orbital ocupado con número cuántico inferior en una o más unidades al del considerado.
- c) Los orbitales ocupados de capas más altas que la del orbital que se esté considerando, contribuyen con 0.00, esto es no le apantallan.

Por último, la constante N viene determinada por la condición de normalización radial, de manera que:

$$N_i = \left( \frac{2^{2n^*+1} \alpha_i^{2n^*+1}}{(2n^*)!} \right)^{1/2} \quad (6.14)$$

donde  $\alpha_i = \frac{Z_i^*}{n_i^*} = \frac{Z - \sigma_i}{n_i^*}$ .

### 6.5 El espín en los sistemas polielectrónicos.

El efecto del espín sobre la función de onda de los sistemas polielectrónicos depende esencialmente de que los electrones estén *apareados* o *desapareados*. Cuando el sistema posee un número par de electrones, la mayoría de las veces su estado de energía más baja se obtiene utilizando dos veces la parte "espacial" de cada espinorbital, es decir, empleando por cada función de tipo  $\phi_i(r, \theta, \varphi) \cdot \alpha(s)$  otra de tipo  $\phi_i(r, \theta, \varphi) \cdot \beta(s)$ . El determinante de Slater es entonces:

$$\psi = |(\phi_1\alpha) (\phi_1\beta) (\phi_2\alpha) (\phi_2\beta) \dots (\phi_m\alpha) (\phi_m\beta)| \quad (6.15)$$

y se suele representar colocando una barra sobre cada orbital asociado a espín  $\beta(s)$ :

$$\psi = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_m \bar{\phi}_m| \quad (6.16)$$

Se dice en estos casos que el sistema es "de electrones apareados" o, más frecuentemente, con una nomenclatura originada en la espectroscopía

atómica, "de capa cerrada" (*closed shell*). La mayoría de las moléculas tienen su estado fundamental de esta clase.

Cuando el sistema tiene electrones desapareados se dice que es "de capa abierta" (*open shell*) y la forma de desaparearlos da lugar a distintos estados polielectrónicos. Por ejemplo, en un sistema trielectrónico con  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$  la función de ondas del estado fundamental puede ser:

$$\Psi_1 = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2| \quad (6.17)$$

o bien:

$$\Psi_2 = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \bar{\phi}_2| \quad (6.18)$$

siendo ambas posibilidades igualmente válidas. En ausencia de interacciones magnéticas (6.17) y (6.18) tendrían la misma energía, pero si se tienen en cuenta se pone de manifiesto el carácter *doblete* de los estados de sistemas con *un* electrón desapareado.

Así pues, los sistemas que tienen un electrón desapareado dan lugar a estados *dobletes*. De una forma análoga, se encuentra que los sistemas con dos electrones desapareados dan lugar a *tripletes* y a *singletes* que tienen, incluso en ausencia de campo magnético, distinta energía. Los sistemas con tres electrones desapareados pueden dar lugar a un *cuartete* y a dos *dobletes*, los de cuatro electrones desapareados a un *quintete*, tres *tripletes* y dos *singletes*, etc.

## Ejercicios Resueltos

### Problema 6.1



**Escribir los orbitales de un átomo de carbono en el modelo de electrones independientes y calcular con ellos la energía total del átomo, su energía de ionización y su electroafinidad.**

El orden energético de los orbitales en el modelo de electrones independientes es:

$$\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} = \epsilon_{2p} < \epsilon_{3s} = \epsilon_{3p} \dots$$

y como en el átomo de carbono  $Z=6$ , la configuración de su estado fundamental debe ser  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Según la regla de Hund la función de onda podría ser:

$$\Psi(1\dots 6) = |1s \bar{1}s \bar{2}s \bar{2}s 2p_0 2p_1|$$

o cualquiera de sus equivalentes, como  $|1s \bar{1}s 2s \bar{2}s 2p_0 2p_1|$ , etc. En ellas:

$$|1s\rangle = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$|2s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$|2p_m\rangle = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \text{sen } \theta \cdot e^{i m \phi} \quad (m = \pm 1)$$

$$|2p_0\rangle = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \text{cos } \theta \quad (m = 0)$$

siendo  $\rho = \frac{Zr}{a_0}$ . En el átomo de carbono y en unidades atómicas  $\rho = 6r$ .

La energía total en este modelo, en unidades atómicas, sería  $\sum_i -\frac{Z^2}{2n^2}$  hartrees. Para el carbono ( $Z=6$ ):

$$E = 2\epsilon_{1s} + 2\epsilon_{2s} + 2\epsilon_{2p} = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{2}{1} + \frac{2}{2^2} + \frac{2}{2^2} \right) = -\frac{3Z^2}{2} = -54 \text{ u.a.}$$

esto es, unos 1469 eV. El valor experimental puede obtenerse con suficiente precisión sumando las sucesivas energías de ionización del carbono ( $11.26 + 24.4 + 47.9 + 64.5 + 392.0 + 489.8 = 1029.9$  eV).

La energía de ionización es la diferencia entre las energías  $E(C^+)$  y  $E(C)$ . La energía del ion  $C^+$  es:

$$E(C^+) = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + \varepsilon_{2p} = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{2}{1} + \frac{2}{2^2} + \frac{1}{2^2} \right) = -\frac{11}{8} Z^2 \text{ u.a.}$$

por lo tanto la energía de ionización sería:

$$I = E(C^+) - E(C) = \left( -\frac{11}{8} + \frac{3}{2} \right) Z^2 = \frac{Z^2}{8} \text{ u.a.} \approx 122 \text{ eV}$$

Este valor (122 eV) es muy diferente del valor experimental (11.26 eV), lo que indica que el modelo de electrones independientes es, desde el punto de vista cuantitativo, un absoluto desastre. No obstante ello no le quita su enorme utilidad cualitativa.

Análogamente, la electroafinidad se calcularía como  $E(C) - E(C^-)$ , con:

$$E(C^-) = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 3\varepsilon_{2p} = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{2}{1} + \frac{2}{2^2} + \frac{3}{2^2} \right) = -\frac{13}{8} Z^2 \text{ u.a.}$$

luego  $A = \left( -\frac{3}{2} + \frac{13}{8} \right) Z^2 = \frac{Z^2}{8} \text{ u.a.} \approx 122 \text{ eV}$ , mientras que el valor experimental es, solamente, de 1.1 eV.

El resultado  $I = A$ , que es típico del modelo de electrones independientes, resulta muy distinto de la realidad.

Aparte de las diferencias numéricas conviene subrayar que el modelo de electrones independientes no explica la tendencia de las muestras de carbono a estar formadas por átomos neutros, ya que asigna igual energía para los átomos neutros que para las mezclas de iones positivos y negativos que, además se atraerían electrostáticamente con la consiguiente formación de moléculas iónicas.

**Problema 6.2**


Determinar, aplicando el procedimiento de London, cuales deben ser las valencias de los átomos a) Fósforo ( $Z=15$ ), b) Cloro ( $Z=17$ ) y c) Potasio ( $Z=19$ )

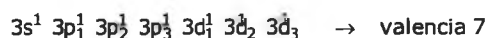
Según London, la valencia covalente está determinada por el número de electrones que puedan encontrarse desapareados en la capa de valencia. Nótese que la diferencia con la regla de Hund sobre la multiplicidad del estado fundamental de los átomos consiste en que en ésta se habla de *subcapa* y en la regla de London de *capa*.

- a) La configuración del fósforo es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ . Como la capa con  $n=3$  posee orbitales s, p y d, en ella "cabén" hasta  $2+6+10=18$  electrones. Los 5 que existen pueden desaparecerse entonces como:



Obsérvese que la primera de estas posibilidades no existiría en el nitrógeno ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ) ya que la capa  $n=2$  no posee orbitales de tipo "d".

- b) En el átomo de cloro, con configuración  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ :



Obsérvese que, como en el átomo de flúor ( $1s^2 2s^2 p^5$ ) no podrían emplearse orbitales d, la única valencia posible para éste es 1.

- c) En el átomo de potasio, cuya configuración es  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^1$ , el electrón de valencia está en la capa 4, en la que caben 32 electrones ya que posee orbitales s(2), p(6), d(10) y f(14). Pero como sólo hay un electrón de valencia, ésta solo puede ser 1, al igual que ocurría en el átomo de sodio.

### Problema 6.3



Los valores propios de las ecuaciones de Hartree en el ion  $\text{Cu}^+$  son (en unidades atómicas):

$$\epsilon_{1s} = -658.0 ; \epsilon_{2s} = -78.5 ; \epsilon_{2p} = -70.0 ; \epsilon_{3s} = -9.0 ; \epsilon_{3p} = -6.1 ; \epsilon_{3d} = -1.2$$

Las energías de ionización de este ion, obtenidas por espectroscopía de rayos X, son:

$$I_{1s} = 661.6 ; I_{2s} = 81.0 ; I_{2p} = 68.9 ; I_{3s} = 8.9 ; I_{3p} = 5.7 ; I_{3d} = 0.4$$

- a) ¿Para qué orbitales funciona mejor la aproximación de Koopmans?  
 b) Escribir el valor medio de la energía de este ion en función de las integrales monoeléctricas  $H_{ij}$  y  $J_{ij}$ , en la aproximación de Hartree y dejando los valores de las integrales como parámetros a determinar.

a) Los valores propios de las ecuaciones de Hartree,  $\epsilon_{\mu}^{\text{SCF}}$ , son útiles para determinar aproximadamente la energía de ionización de los sistemas polielectrónicos. Asignándole al electrón extraído el índice "1", la energía de ionización calculada sería:

$$\Delta E_1 = E_1^+ - E = \sum_{\mu=2}^n \Delta H_{\mu\mu}^{(0)} + \sum_{\mu=2}^n \sum_{\nu \neq \mu}^n \Delta J_{\mu\nu} - \left( H_{11}^{(0)} + \sum_{\nu=1}^n J_{1\nu} \right)$$

donde  $\Delta H_{\mu\mu}$  y  $\Delta J_{\mu\nu}$  representan el cambio de valor de las integrales  $H_{\mu\mu}$  y  $J_{\mu\nu}$  por efecto de la ionización, pues los orbitales del ion no tienen porqué ser iguales

a los del átomo sin ionizar, y por consiguiente las integrales  $H_{\mu\mu}$  y  $J_{\mu\nu}$  no tienen el mismo valor en cada caso.

Desgraciadamente el error con que se obtienen  $E$  y  $E^+$  en el método de Hartree (alrededor de un 5%) es del mismo orden que la diferencia  $E^+ - E$ , con lo que los valores de  $\Delta E$  calculados con la expresión anterior no suelen dar buen resultado. Sin embargo, aplicando la *aproximación de Koopmans*:

$$\phi_{\mu}(\text{ion}) \sim \phi_{\mu} \quad (\text{sistema neutro})$$

lo que equivale a suponer que las integrales  $H_{\mu\mu}$  y  $J_{\mu\nu}$  no cambian de valor al pasar del átomo al ion ( $\Delta H_{\mu\mu} = \Delta J_{\mu\nu} = 0$ ). La energía de ionización es:

$$\Delta E_1 \approx \left( H_{11}^{(0)} - \sum_{\nu=1}^n J_{1\nu} \right) = -\epsilon_1^{\text{SCF}}$$

y se estiman las energías de ionización con más precisión (y comodidad) que aplicando rigurosamente el método de Hartree.

Con los datos que suministra el problema podemos estimar el *error relativo*  $\left( \frac{I - \epsilon}{I} \times 100 \right)$  y el *error absoluto*  $(I - \epsilon)$ :

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
$\epsilon$	-658.0	-78.5	-70.0	-9.0	-6.1	-1.2
$I$	661.6	81.0	68.9	8.9	5.7	0.4
<b>Error absoluto</b>	3.6	2.5	1.1	0.1	0.4	0.8
<b>Error relativo</b>	0.5%	3.1%	1.6%	1.1%	7.0%	200%

De los datos aportados se deduce que, *en cuanto al error relativo*, la aproximación de Koopmans funciona mejor para los electrones más internos, Sin embargo, en cuanto al error absoluto tiende a ocurrir lo contrario, aunque con excepciones centradas en la capa de valencia.

b) El valor medio de la energía para el ion  $\text{Cu}^+$  ( $Z=28$ ) con configuración  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^{10}$  se calcularía como  $\langle E \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  con  $\Psi$  igual al producto de Hartree:

$$\Psi = 1s(1) \cdot 1s(2) \cdot 2s(1) \cdot 2s(2) \cdots 3d(27) \cdot 3d(28)$$

Desarrollando el valor medio:

$$\langle E \rangle = \left\langle 1s(1) \cdots 3d(28) \left| \sum_{\mu=1}^{28} \left( -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \frac{Z}{r_{\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu} \sum \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| 1s(1) \cdots 3d(28) \right\rangle$$

obtenemos:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{28} h_{ii} + \sum_{i < j} \sum J_{ij} \quad \text{con} \quad \begin{cases} h_{ii} = \int \phi_i^*(\mu) \cdot \left( -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \frac{Z}{r_{\mu}} \right) \cdot \phi_i(\mu) d\tau_{\mu} \\ J_{ij} = \iint \phi_i^2(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j^2(\nu) d\tau_{\mu} d\tau_{\nu} \end{cases}$$

por tanto podemos expresar el valor medio de la energía como:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & 2h_{1s1s} + 2h_{2s2s} + 6h_{2p2p} + 2h_{3s3s} + 6h_{3p3p} + 10h_{3d3d} + \\ & + J_{1s1s} + 4J_{1s2s} + 12J_{1s2p} + 4J_{1s3s} + 12J_{1s3p} + 20J_{1s3d} + \\ & + J_{2s2s} + 12J_{2s2p} + 4J_{2s3s} + 12J_{2s3p} + 20J_{2s3d} + \\ & + 15J_{2p2p} + 12J_{2p3s} + 36J_{2p3p} + 60J_{2p3d} + \\ & + J_{3s3s} + 12J_{3s3p} + 20J_{3s3d} + \\ & + 15J_{3p3p} + 60J_{3p3d} + \\ & + 45J_{3d3d} \end{aligned}$$

donde se ha supuesto  $J_{pp'} \approx J_{pp}$  y  $J_{dd'} \approx J_{dd}$ . Aunque no es totalmente exacto se trata de una aproximación aceptable en el contexto del modelo de Hartree.



**Problema 6.4**



**Hallar los orbitales de Slater del átomo de carbono y estimar su energía de ionización aplicando las reglas de Slater para el cálculo de cargas efectivas.**

a) El átomo de carbono tiene como configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Las funciones propias de un hamiltoniano de campo central son de la forma:

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$$

donde  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , el armónico esférico, se elige por analogía con un modelo de electrones independientes. Por su parte, la función radial de los orbitales de Slater es:

$$R(r) = N_n r^{n^* - 1} \exp\left[-\frac{Z^* r}{n^*}\right]$$

con  $n^*$  (número cuántico principal efectivo) determinado por el número cuántico "n" del modelo de electrones independientes según la equivalencia:

$n_{\text{elec. indepen.}}$	1	2	3	4	5	6
$n^*_{\text{Slater}}$	1	2	3	3,7	4,0	4,2

y con la carga nuclear efectiva  $Z^*$  determinada por la diferencia entre la verdadera y el apantallamiento  $\sigma$ ,  $Z^* = Z - \sigma$ .

En el caso del átomo de carbono están ocupadas las capas  $n=1$  y  $n=2$  y les corresponden  $n^*=1$  y  $n^*=2$  respectivamente. Las cargas nucleares efectivas son, por tanto:

$$Z^*_{1s} = Z - 0.30 = 6 - 0.30 = 5.70$$

$$Z^*_{2p} = Z^*_{2s} = Z - (0.85 \times 2) - (0.35 \times 3) = 3.25$$

Los orbitales de Slater, del átomo de carbono son, por consiguiente:

$$\phi_{1s} = N_1 \exp[-5.70 r] \cdot Y_0^0(\theta, \varphi) \quad (\text{se usa dos veces})$$

$$\phi_{2s} = N_2 r \exp[-1.625 r] \cdot Y_0^0(\theta, \varphi) \quad (\text{se usa dos veces})$$

$$\phi_{2p} = N_2 r \exp[-1.625 r] \cdot Y_1^m(\theta, \varphi) \quad (\text{se usa una vez})$$

$$\phi_{2p'} = N_2 r \exp[-1.625 r] \cdot Y_1^{m'}(\theta, \varphi) \quad (\text{se usa una vez})$$

con  $m' \neq m$  debido a la *regla de Hund*.

**b)** La energía de ionización es  $I = E^+ - E^0$  y, cada energía se determina con la expresión:

$$E \approx -13.605 \sum_i \left( \frac{Z_i^*}{n_i} \right)^2 \text{eV} \quad (1)$$

♦ Cálculo de  $E^0$ :

La configuración del átomo de carbono es  $1s^2 2s^2 p^2$ , y las cargas efectivas son, como se obtuvo en la primera parte del problema:

$$\begin{cases} Z_{1s}^* = 5.70 \\ Z_{2s}^* = Z_{2p}^* = 3.25 \end{cases}$$

Aplicando la fórmula (1), calculamos para  $E^0$ :

$$E^0(\text{C}) = -13.605 \left[ 2 \left( \frac{5.70}{1} \right)^2 + 4 \left( \frac{3.25}{2} \right)^2 \right] = -1027.76 \text{ eV}$$

♦ Cálculo de  $E^+$ :

En este caso la configuración del ion de carbono,  $\text{C}^+$ , es  $1s^2 2s^2 p^1$ , por tanto las cargas efectivas son:

$$\begin{cases} Z_{1s}^* = 5.70 \\ Z_{2s}^* = Z_{2p}^* = 6 - (0.85 \times 2) - (0.35 \times 2) = 3.6 \end{cases}$$

de manera que:

$$E^+(C) = -13.605 \left[ 2 \left( \frac{5.70}{1} \right)^2 + 3 \left( \frac{3.6}{2} \right)^2 \right] = -1016.29 \text{ eV}$$

Para concluir, la energía de ionización calculada será:

$$I = E^+ - E^0 = (-1016.29 \text{ eV}) - (-1027.76 \text{ eV}) = 11.47 \text{ eV}$$

Este valor es muy próximo al experimental (11.256 eV). De hecho, el átomo de carbono es de los que mejor describe el modelo atómico de Slater.

### Problema 6.5



La electronegatividad de un átomo en la escala de Mulliken se define como la media entre la energía de ionización  $I = E^+ - E$  y la afinidad electrónica  $A = E - E^-$ :

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

Estimar, aplicando las reglas de Slater, la electronegatividad de un átomo de carbono neutro, y la de su ion positivo  $C^+$ .

#### a) Átomo neutro

Se necesita estimar las energías correspondientes a  $C^0$ ,  $C^+$  y  $C^-$ ; lo que puede hacerse mediante la fórmula de Slater:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{Z_i^*}{n_i^*} \right)^2 \text{ u.a.} = -13.605 \sum_i \alpha_i^2 \text{ eV} \quad (1)$$

siendo  $\alpha_i = \frac{Z_i^*}{n_i^*}$  el exponente de cada STO.

Para el átomo neutro:  $Z_{1s} = 5.70$  ,  $Z_{2s} = Z_{2p} = 3.25$

Para el ion  $C^+$ :  $Z_{1s}^+ = 5.70$  ,  $Z_{2s}^+ = Z_{2p}^+ = 3.60$

Para el ion  $C^-$ :  $Z_{1s}^- = 5.70$  ,  $Z_{2s}^- = Z_{2p}^- = 2.90$

Aplicando la fórmula (1), obtenemos las energías:

$$E_{1s^2 2s^2 p^2}^0 = -13.605 \left[ 2 \left( \frac{5.70}{1} \right)^2 + 4 \left( \frac{3.25}{2} \right)^2 \right] = -1027.76 \text{ eV}$$

$$E_{1s^2 2s^2 p^1}^+ = -13.605 \left[ 2 \left( \frac{5.70}{1} \right)^2 + 3 \left( \frac{3.60}{2} \right)^2 \right] = -1016.29 \text{ eV}$$

$$E_{1s^2 2s^2 p^3}^- = -13.605 \left[ 2 \left( \frac{5.70}{1} \right)^2 + 5 \left( \frac{2.90}{2} \right)^2 \right] = -1027.08 \text{ eV}$$

con las que podemos calcular el potencial de ionización y la afinidad electrónica para el átomo de carbono:

$$I = E^+ - E^0 = (-1016.29 + 1027.76) \text{ eV} = 11.47 \text{ eV}$$

$$A = E^0 - E^- = (-1027.76 + 1027.08) \text{ eV} = -0.68 \text{ eV}$$

y por tanto la electronegatividad será:

$$\chi = \frac{I + A}{2} = \frac{11.47 + (-0.68)}{2} = 5.40 \text{ eV}$$

(el valor obtenido a partir de datos experimentales es 6.27 eV).

**b) Ion positivo,  $C^+$ :**

En este caso se necesita calcular  $E^{++}$ , pues  $I_{C^+} = E^{++} - E^+$  (mientras  $A_{C^+} = E^+ - E^0$ , donde esas energías ya las calculamos en el apartado anterior).

Para el ion  $C^{2+}(1s^2 2s^2)$ :

$$Z_{1s}^+ = 5.70 \quad , \quad Z_{2s}^+ = Z_{2p}^+ = 6 - 0.85 \times 2 - 0.35 \times 1 = 3.95$$

Aplicando la fórmula (1), obtenemos el valor de la energía:

$$E_{1s^2 2s^2}^{++} = -13.605 \left[ 2 \left( \frac{5.70}{1} \right)^2 + 2 \left( \frac{3.95}{2} \right)^2 \right] = -990.19 \text{ eV}$$

con la que podemos calcular el potencial de ionización y la afinidad electrónica para el ion positivo de carbono:

$$I = E^{++} - E^+ = (-990.19 + 1016.29) \text{ eV} = 26.1 \text{ eV}$$

$$A = E^+ - E^0 = (-1016.29 + 1027.76) \text{ eV} = 11.47 \text{ eV}$$

y por tanto la electronegatividad calculada para el ión  $C^+$  será:

$$\chi = \frac{I + A}{2} = \frac{26.1 + (11.47)}{2} = 18.79 \text{ eV}$$

El valor obtenido a partir de datos experimentales es 17.82 eV. Como cabía esperar,  $\chi_{\text{ion}^+} > \chi_{\text{neutro}}$ .

### Problema 6.6



**Estimar el valor medio de la coordenada radial  $r$  para el estado fundamental del átomo de Helio. Repetir para los átomos de Neón y Argón y comparar los resultados.**

En primer lugar conviene aclarar que es lo que se entiende por valor medio de  $r$ , en un sistema que tiene *varios* electrones. Para uno de ellos sería:

$$\langle r_\mu \rangle_\Psi = \int \Psi(1,2,\dots,n) \cdot r_\mu \cdot \Psi(1,2,\dots,n) d\tau_1 \dots d\tau_n$$

de manera que, en conjunto entenderemos como valor medio de  $r$  a la media de todos los  $\langle r_\mu \rangle$ :

$$\langle r \rangle = \frac{1}{n} \sum_{\mu=1}^n \langle r_\mu \rangle_\Psi$$

Cuando la función de onda es un determinante de Slater construido con orbitales  $\phi_i$ , y por ser  $r_\mu$  un operador monoeléctrico:

$$\langle r_\mu \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\mu) \cdot r_\mu \cdot \phi_i(\mu) d\tau_\mu \quad \left( \text{si } \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \right)$$

y por consiguiente:

$$\langle r \rangle = \frac{1}{n^2} \sum_{\mu=1}^n \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\mu) \cdot r_\mu \cdot \phi_i(\mu) \cdot d\tau_\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\mu) \cdot r_\mu \cdot \phi_i(\mu) \cdot d\tau_\mu$$

son n términos iguales

En segundo lugar, como la función de ondas del Helio puede construirse con dos orbitales de Slater 1s iguales, con espines opuestos de carga efectiva  $Z_{1s}^* = 2 - 0.3 = 1.7$ :

$$\phi_i = N_i e^{-1.7r} Y_0^0(\theta, \varphi) \sigma(s)$$

$$N_i = \left( \frac{2^{2n^*+1} a_1^{2n^*+1}}{(2n^*)!} \right)^{1/2} = \left( \frac{2^3 \cdot (1.7)^3}{2} \right)^{1/2} = 4.433$$

entonces tenemos:

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= 4.433 e^{-1.7r} Y_0^0(\theta, \varphi) \cdot \alpha(s) \\ \phi_2 &= 4.433 e^{-1.7r} Y_0^0(\theta, \varphi) \cdot \beta(s) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{que son} \\ \text{ortogonales} \\ \text{(por espín)} \end{array}$$

Así pues el valor medio vendrá dado por:

$$\langle r \rangle = \frac{1}{2} \left[ N_1^2 \int e^{-3.4r} \cdot r^3 \cdot dr + N_2^2 \int e^{-3.4r} \cdot r^3 \cdot dr \right] = \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot (4.433)^2 \cdot \frac{3!}{(3.4)^4}$$

ya que  $\iint (Y_0^0(\theta, \varphi))^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$

$$\langle r \rangle = 0.88 \text{ u.a.}$$

El valor medio obtenido es inferior al obtenido para el átomo de hidrógeno (1.5 u.a.), luego el volumen atómico del helio es inferior al del hidrógeno. Si se rehace este cálculo para el Ne ( $1s^2 2s^2 p^6$ ) y el Ar ( $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$ ), teniendo en cuenta que,

- $R_{1s}(\text{Ne}) = 60.42 e^{-9.7r}$  ;  $R_{2s}(\text{Ne}) = R_{2p}(\text{Ne}) = 16.90 r e^{-2.925r}$
  - $R_{1s}(\text{Ar}) = 148.9 e^{-17.7r}$  ;  $R_{2s}(\text{Ar}) = R_{2p}(\text{Ar}) = 145.7 r e^{-6.925r}$
- $$R_{3s}(\text{Ar}) = R_{3p}(\text{Ar}) = 7.204 r^2 e^{-2.25r}$$

se obtiene:

$$\langle r \rangle_{\text{Ne}} = \frac{1}{10} (2 \times 0.154 + 8 \times 0.855) = 0.71 \text{ u.a.}$$

$$\langle r \rangle_{\text{Ar}} = \frac{1}{18} (2 \times 0.085 + 8 \times 0.361 + 8 \times 1.555) = 0.86 \text{ u.a.}$$

Puede sorprender que el valor correspondiente al Neón sea inferior al correspondiente al Helio, en vez de quedar entre éste y el del Argón. Sin embargo, es bien conocido en la teoría de los gases reales que el covolumen del Ne es inferior al del He:

$$b_{\text{He}} = 0.0237 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad b_{\text{Ne}} = 0.0171 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad b_{\text{Ar}} = 0.0322 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Precisamente es lo que cabe esperar según los cálculos precedentes, aunque parezca contrario a la intuición química.

**Problema 6.7**


**Demostrar, aplicando la fórmula aproximada de la energía de un átomo y las reglas de Slater para el valor de las cargas efectivas, que la configuración del estado fundamental del átomo de potasio debe ser  $(\text{Ne})3s^2p^64s^1$  y no  $(\text{Ne})3s^2p^6d^1$ .**

Bastará aplicar la aproximación:

$$E = -13.605 \sum_i \left( \frac{Z_i^*}{n_i^*} \right)^2 \text{eV} = \sum_i \epsilon_i \quad (1)$$

a la determinación de cual de las dos configuraciones da una energía mas baja.

No resulta necesario, para resolver el problema, calcular *todas* las energías  $\epsilon_i$ , ya que las  $\epsilon_i$  de la configuración  $(\text{Ne})3s^2p^64s^1$  y las de la configuración  $(\text{Ne})3s^2p^6d^1$  tienen valores iguales para 1s, 2s, 2p, 3s y 3p. Es suficiente calcular la energía para 4s y 3d:

$$E(\dots 4s^1) = E_0 + \epsilon_{4s}$$

$$E(\dots 3d^1) = E_0 + \epsilon_{3d}$$

Aplicando la fórmula (1):

$$\epsilon_{4s} = -13.605 \sum_i \left( \frac{Z_{4s}^*}{3.7} \right)^2 = -\frac{13.605}{(3.7)^2} (19 - 10 - 8 \times 0.85)^2 = -4.80 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{3d} = -13.605 \sum_i \left( \frac{Z_{3d}^*}{3} \right)^2 = -\frac{13.605}{(3)^2} (19 - 18)^2 = -1.51 \text{ eV}$$

ya que para los orbitales d, el apantallamiento  $\sigma$  vale 1 por cada electrón de un grupo anterior al considerado en la lista (1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p)...



Luego, la configuración  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^1$  es unos 3.3 eV más estable que la  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^1$  y el átomo de potasio tiene propiedades parecidas a las del litio o el sodio (alcalinos), en vez de ser un elemento de transición.

**Problema 6.8**



**Hallar, empleando el orbital de Slater adecuado, el valor del radio para el que la probabilidad de encontrar más allá de él al electrón de valencia de un átomo de litio resulte inferior al 10%.**

El orbital a emplear es el de valencia, que tiene por parte radial:

$$R_{2s(\text{Li})} = \left[ \frac{2^{2n^*+1} \cdot \alpha^{2n^*+1}}{(2n^*!) } \right]^{1/2} r \cdot e^{-\alpha r} = \left[ \frac{(2\alpha)^{2n^*+1}}{(2n^*!) } \right]^{1/2} r \cdot e^{-\alpha r}$$

con  $n^* = 2$  y  $\alpha = \alpha_2 = \frac{Z - \sigma_{2s}}{n_{2s}} = \frac{3 - 2 \times 0.85}{2} = 0.65$ , por tanto:

$$R_{2s(\text{Li})} = \left[ \frac{(1.3)^5}{24} \right]^{1/2} r \cdot e^{-0.65r}$$

La probabilidad de que el electrón se encuentre más allá de  $r_0$  será:

$$P(r > r_0) = \int_{r_0}^{\infty} r^2 R_{2s}^2(r) dr = \frac{(1.3)^5}{24} \int_{r_0}^{\infty} r^4 e^{-1.3r} dr$$

Realizando la integral, por ejemplo, con el programa DERIVE obtenemos:

$$P(r > r_0) = \frac{e^{-1.3r_0}}{240000} (28561 r_0^4 + 87880 r_0^3 + 202800 r_0^2 + 312000 r_0 + 240000)$$

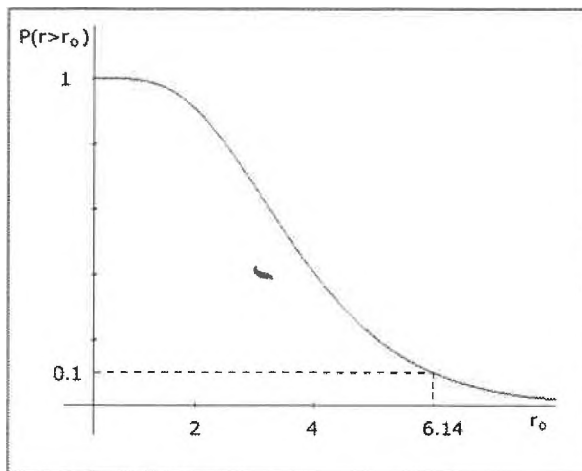


Figura 6.1. Representación gráfica de  $P(r > r_0)$  frente a  $r_0$ .

Mediante representación gráfica, con el propio DERIVE, se puede acotar sin dificultad el valor de  $r_0$  para el cual  $P(r > r_0) = 0.1$ . Éste resulta ser  $r_0 = 6.14$  (véase figura 6.1). El valor obtenido puede refinarse de varias formas. Por ejemplo, empleando directamente SOLVE, sobre la expresión  $P(r > r_0)$  previamente igualada a 0.1, con lo que se obtiene:

$$r_0 = 6.14891499 \quad (\text{si se usa la precisión de 9 dígitos})$$

El refinamiento de  $r_0$  también puede hacerse desarrollando la función:

$$e^{-1.3r_0} (28561 r_0^4 + 87880 r_0^3 + 202800 r_0^2 + 312000 r_0 + 240000) - 24000 = 0$$

en serie de Taylor entorno a  $r_0 = 6.14$ , con lo que se obtiene (igualando a cero la aproximación lineal):

$$r_0 = 6.14888933 \quad \text{en una "primera vuelta", que da:}$$

$$r_0 = 6.14891479 \quad \text{en una segunda, y:}$$

$$r_0 = 6.14891506 \quad \text{en una tercera.}$$

Forma de usar el programa DERIVE para resolver este problema:

♦ *Para estimar el 6.14*

Introducir el integrando  $(1.3 \wedge 5 / 24) * r \wedge 4 * \text{EXP}(-1.3 * r)$  y emplear CALCULUS + INTEGRATE, con límites "a" y "INF". El resultado es una función de "a" (es decir, de  $r_0$ ).

♦ *Para resolver con SOLVE*

La expresión obtenida se iguala a 0.1 (que significa 10%), se define el número de dígitos que se desea (DECLARE + ALGEBRA STATE + SIMPLIFICATION + PRECISION + DIGITS = 9) y se aplica SOLVE.

♦ *Para refinar el valor obtenido*

Una vez obtenida  $\int_a^{\infty} \frac{1.3^5}{24} r^4 e^{-1.3r} dr$  con INTEGRATE, se desarrolla la expresión obtenida con CALCULUS + TAYLOR tomando grado 1 y punto 6.14 (+SIMPLIFY). El resultado se iguala a 0.1 y se resuelve con SOLVE. En una segunda vuelta se repite el procedimiento tomando ahora como punto 6.148 y así sucesivamente.

**Problema 6.9**



**Hallar, empleando como función de onda un producto de orbitales de Slater, el radio para el que la probabilidad de encontrar *uno cualquiera* de los tres electrones del átomo de litio se hace inferior al 10%.**

Es importante notar lo "resbaladizo" de esta clase de problemas, dado que no es lo mismo  $P(1 \text{ y } 2 \text{ y } 3)$  que  $P(1 \text{ ó } 2 \text{ ó } 3)$ . Si se hubiera pedido la probabilidad de que estén *los tres* electrones más allá de la esfera de radio  $r_0$ , y suponiendo que  $\Psi_{r_0}(1,2,3) = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3)$ , se tendría:

$$P_{r_0}(1 \text{ y } 2 \text{ y } 3) = P(1) \cdot P(2) \cdot P(3) = \int_{r_0}^{\infty} \phi_1^2(1) d\tau_1 \int_{r_0}^{\infty} \phi_2^2(2) d\tau_2 \int_{r_0}^{\infty} \phi_3^2(3) d\tau_3$$

Ahora bien, lo que se pide es  $P(1 \text{ ó } 2 \text{ ó } 3)$  de manera que:

$$\begin{aligned} P(1 \text{ ó } 2 \text{ ó } 3) &= P_1(\text{fuera}) \cdot P_2(\text{dentro}) \cdot P_3(\text{dentro}) + \\ &P_1(\text{dentro}) \cdot P_2(\text{fuera}) \cdot P_3(\text{dentro}) + \\ &P_1(\text{dentro}) \cdot P_2(\text{dentro}) \cdot P_3(\text{fuera}). \end{aligned}$$

Llamando  $P_i(r_0)$  a la probabilidad de encontrar al  $i$ -ésimo electrón más allá de  $r_0$ , se tiene:

$$\begin{aligned} P(1 \text{ ó } 2 \text{ ó } 3) &= P_1 \cdot (1 - P_2) \cdot (1 - P_3) + \\ &(1 - P_1) \cdot P_2 \cdot (1 - P_3) + \\ &(1 - P_1) \cdot (1 - P_2) \cdot P_3 \end{aligned}$$

Ahora bien, como en nuestro caso  $\Psi = 1s(1)1s(2)2s(3)$ , entonces  $P_1=P_2=P_{1s}$  y  $P_3=P_{2s}$ , con lo que:

$$P(1 \text{ ó } 2 \text{ ó } 3) = 2P_{1s} + P_{2s} - 2P_{1s}^2 - 4P_{1s} P_{2s} + 3P_{1s}^2 P_{2s}$$

donde:

$$P_{1s} = \int_{r_0}^{\infty} \left( \frac{5.4^3}{2} \right) r^2 e^{-5.4r} dr \rightarrow \#1$$

$$P_{2s} = \int_{r_0}^{\infty} \left( \frac{1.3^5}{24} \right) r^4 e^{-1.3r} dr \rightarrow \#2$$

Operando, por ejemplo con DERIVE, se calculan las integrales en función de  $r_0$ , obteniéndolas como expresiones #1 y #2. A continuación se plantea la ecuación:

$$2 * (\#1) + (\#2) - 2 * (\#1)^2 - 4 * (\#1) * (\#2) + 3 * (\#1)^2 * (\#2)$$

y se iguala a 0.1.

Por último se escoge DECLARE + ALGEBRA STATE + SIMPLIFICATION + PRECISION + DIGITS (por ejemplo 12 dígitos) y se resuelve con SOLVE. Se obtiene  $r = 6.14891506619$ , que es exactamente lo mismo obtenido en otro problema en el que se operaba sólo con el electrón de valencia. (Para que la influencia de los electrones internos se haga patente, es preciso acercarse más al núcleo).

**Problema 6.10**



**Evaluar la integral de repulsión:**

$$J_{1s,1s} = \iint \phi_{1s}^2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1s}^2(2) dV_1 dV_2$$

necesaria para calcular la energía del estado fundamental del He con orbitales de Slater, aplicando el desarrollo de  $r_{ij}^{-1}$  en armónicos esféricos:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} \frac{4\pi}{(2\ell+1)} \cdot \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>^{\ell+1}}} \cdot Y_{\ell}^{m*}(\theta_1, \phi_1) \cdot Y_{\ell}^m(\theta_2, \phi_2)$$

(Los símbolos  $r_{<}$  y  $r_{>}$  representan al mayor y al menor de los radios  $r_1$  y  $r_2$ , respectivamente).

Comenzamos por sustituir el desarrollo de  $\frac{1}{r_{12}}$  en armónicos esféricos y los elementos de volumen:

$$dV_i = r^2 \operatorname{sen} \theta_i \, dr_i \, d\theta_i \, d\phi_i \quad (i=1,2)$$

en la integral de repulsión:

$$J_{1s,1s} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} \frac{4\pi}{(2\ell+1)} \iint \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>^{\ell+1}}} \cdot r_1^2 r_2^2 \cdot \phi_{1s}^2(1) \cdot \phi_{1s}^2(2) \cdot Y_{\ell}^{m*}(\theta_1, \phi_1) \cdot Y_{\ell}^m(\theta_2, \phi_2) \, dr_1 \, dr_2$$

donde:

$$I_{\ell}^m(\theta_1, \varphi_1) = \iint Y_{\ell}^m(\theta_1, \varphi_1) \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\varphi$$

$$I_{\ell}^m(\theta_2, \varphi_2) = \iint Y_{\ell}^m(\theta_2, \varphi_2) \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\varphi$$

Para resolver las integrales  $I_{\ell}^m$  multiplicamos y dividimos por  $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ , que es constante, con lo que obtenemos:

$$I_{\ell}^m(\theta_1, \varphi_1) = 2\sqrt{\pi} \iint Y_{\ell}^{m*} \cdot Y_0^0 \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\varphi = 2\sqrt{\pi} \delta_{\ell,0} \delta_{m,0}$$

$$I_{\ell}^m(\theta_2, \varphi_2) = 2\sqrt{\pi} \iint Y_{\ell}^m \cdot Y_0^0 \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\varphi = 2\sqrt{\pi} \delta_{\ell,0} \delta_{m,0}$$

ya que los armónicos esféricos están normalizados y son ortogonales. Como se ve, todas las integrales angulares son nulas, excepto cuando  $\ell = m = 0$ , de manera que la doble suma que aparece en  $J_{1s1s}$  tiene un sólo término distinto de cero:

$$J_{1s,1s} = 2\sqrt{\pi} \cdot 2\sqrt{\pi} \cdot 4\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_1^0}{r_1} r_2^2 r_2^2 \cdot \phi_{1s}^2(1) \cdot \phi_{1s}^2(2) \, dr_1 \, dr_2$$

esto es:

$$J_{1s,1s} = 16\pi^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_1^2 r_2^2}{r_1} \phi_{1s}^2(1) \cdot \phi_{1s}^2(2) \, dr_1 \, dr_2$$

Sustituimos los orbitales por su expresión ( $\phi_{1s} = 2\alpha^{3/2} e^{-\alpha r} Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} e^{-\alpha r}$ )

y separamos las dos integrales:

$$J_{1s,1s} = 16\alpha^2 \int_0^{\infty} r_2^2 \cdot e^{-2\alpha r_2} \, dr_2 \int_0^{\infty} \frac{r_1^2}{r_1} e^{-2\alpha r_1} \, dr_1$$

Como  $r_>$  es unas veces  $r_1$  y otras  $r_2$ , la segunda integral debe descomponerse en dos partes, en la primera de las cuales sea  $r_> = r_2$  y en la segunda  $r_> = r_1$ . Con ello:

$$\int_0^{\infty} \int_{r_>} r_1^2 \cdot e^{-2\alpha r_1} dr_1 = \int_0^{r_2} \int_{r_2}^{\infty} r_1^2 \cdot e^{-2\alpha r_1} dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} \int_{r_1}^{\infty} r_1^2 \cdot e^{-2\alpha r_1} dr_1$$

de manera que la primera integral comprende todas las situaciones en que  $r_1 < r_2$  y la segunda contempla todas las situaciones en que  $r_1 > r_2$ .

Aplicando ahora que:

$$\int x^m \cdot e^{-ax} dx = \frac{e^{-ax}}{-a} \left[ x^m + \frac{m}{a} x^{m-1} + \dots + \frac{m!}{a^m} \right]$$

obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} r_1^2 \cdot e^{-2\alpha r_1} dr_1 &= \frac{1}{r_2} \left[ -\frac{e^{-2\alpha r_1}}{2\alpha} \left( r_1^2 + \frac{2}{2\alpha} r_1 + \frac{2}{(2\alpha)^2} \right) \right]_0^{r_2} \\ &= \frac{1}{r_2} \left[ -\frac{e^{-2\alpha r_2}}{2\alpha} \left( r_2^2 + \frac{2}{2\alpha} r_2 + \frac{2}{(2\alpha)^2} \right) + \frac{1}{4\alpha^3} \right] \\ &= \frac{1}{r_2} \left[ \frac{1}{4\alpha^3} - e^{-2\alpha r_2} \left( \frac{r_2^2}{2\alpha} + \frac{r_2}{2\alpha^2} + \frac{1}{4\alpha^3} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{r_2}^{\infty} r_1 \cdot e^{-2\alpha r_1} dr_1 &= \left[ -\frac{e^{-2\alpha r_1}}{2\alpha} \left( r_1 + \frac{1}{2\alpha} \right) \right]_{r_2}^{\infty} = \left[ -\frac{e^{-2\alpha r_2}}{2\alpha} \left( r_2 + \frac{1}{2\alpha} \right) \right] \\ &= \frac{e^{-2\alpha r_2}}{2\alpha} \left( r_2 + \frac{1}{2\alpha} \right) = e^{-2\alpha r_2} \left( \frac{r_2}{2\alpha} + \frac{1}{4\alpha^2} \right) \end{aligned}$$

La integral buscada vale, por tanto:

$$16\alpha^6 \int_0^{\infty} \int_{r_2}^{\infty} e^{-2\alpha r_2} \left[ \frac{1}{r_2} \left[ \frac{1}{4\alpha^3} - e^{-2\alpha r_2} \left( \frac{r_2^2}{2\alpha} + \frac{r_2}{2\alpha^2} + \frac{1}{4\alpha^3} \right) \right] + e^{-2\alpha r_2} \left( \frac{r_2}{2\alpha} + \frac{1}{4\alpha^2} \right) \right] dr_2$$

Operando obtenemos:

$$\begin{aligned}
 J_{1s,1s} &= 16\alpha^6 \int_0^{\infty} r_2 e^{-2\alpha r_2} \left[ \frac{1}{4\alpha^3} e^{-2\alpha r_2} \left( \frac{r_2^2}{2\alpha} + \frac{r_2}{2\alpha^2} + \frac{1}{4\alpha^3} \right) \right] dr_2 \\
 &\quad + \int_0^{\infty} e^{-4\alpha r_2} \left( \frac{r_2^3}{2\alpha} + \frac{r_2^2}{4\alpha^2} \right) dr_2 = 16\alpha^6 (I_1 + I_2)
 \end{aligned}$$

con:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int_0^{\infty} r_2 e^{-2\alpha r_2} \left[ \frac{1}{4\alpha^3} e^{-2\alpha r_2} \left( \frac{r_2^2}{2\alpha} + \frac{r_2}{2\alpha^2} + \frac{1}{4\alpha^3} \right) \right] dr_2 = \\
 &= \frac{1}{4\alpha^3} \cdot \frac{1}{(2\alpha)^2} \cdot \frac{1}{2\alpha} \cdot \frac{3!}{(4\alpha)^4} + \frac{1}{2\alpha^2} \cdot \frac{2!}{(4\alpha)^3} + \frac{1}{2\alpha^3} \cdot \frac{1}{(4\alpha)^2} \\
 I_2 &= \int_0^{\infty} e^{-4\alpha r_2} \left( \frac{r_2^3}{2\alpha} + \frac{r_2^2}{4\alpha^2} \right) dr_2 = \frac{1}{2\alpha} \cdot \frac{3!}{(4\alpha)^4} + \frac{1}{4\alpha^2} \cdot \frac{2!}{(4\alpha)^3}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, resulta:

$$J_{1s,1s} = 16\alpha^6 \left( \frac{1}{4^2 \alpha^5} + \frac{1}{4^3 \alpha^5} + \frac{1}{4^3 \alpha^5} + \frac{2}{4^4 \alpha^5} \right) = \alpha^6 \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} \right) = \frac{5\alpha}{8}$$



## Capítulo VII:

# Coordenadas Normales

- *El oscilador armónico tridimensional*
- *Transformaciones lineales ortogonales de las coordenadas*
- *Sistemas con varias partículas*
- *Coordenadas normales y modos normales*

### Teoría Básica

#### 7.1 El oscilador armónico tridimensional.

El manejo del potencial armónico tridimensional:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2 + k_{xy}xy + k_{xz}xz + k_{yz}yz \quad (7.1)$$

se facilita extraordinariamente cuando se reescribe en forma matricial:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{xy} & k_y & k_{yz} \\ k_{xz} & k_{yz} & k_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{r}} \mathbf{K} \mathbf{r} \quad (7.2)$$

donde  $\mathbf{K}$  es la matriz simétrica de *constantes de fuerza*,  $\mathbf{r}$  es una matriz columna formada por las coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , y  $\tilde{\mathbf{r}}$  es la matriz traspuesta de la matriz  $\mathbf{r}$  (una matriz fila). Los términos  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$  del potencial se llaman *términos diagonales* y los restantes, *términos no diagonales* o de *interacción*.

Cuando los términos no diagonales de un potencial armónico son nulos, la ecuación de Schrödinger que le corresponde es separable, esto es, se pueden encontrar soluciones particulares del tipo:

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z) \quad (7.3)$$

Para encontrar las funciones X, Y, Z de (7.3) basta sustituir ésta en la ecuación de Schrödinger, lo que conduce a tres ecuaciones similares a las de un oscilador armónico monodimensional:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k_x x^2 X = \epsilon_x X \quad (7.4)$$

cuyas funciones propias son:

$$X_v(x) = N_v H_v(\xi_x) \cdot \exp\left(-\frac{\xi_x^2}{2}\right); \quad \text{con } \xi_x = x \cdot \left(\frac{m k_x}{\hbar}\right)^{1/2} \quad (7.5)$$

y cuyas energías propias son:

$$\epsilon_x = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k_x}{m}}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (7.6)$$

Por lo tanto, para un oscilador armónico tridimensional *diagonal*, las funciones estacionarias son:

$$\psi_{v_x v_y v_z} = N_{v_x v_y v_z} H_{v_x}(\xi_x) H_{v_y}(\xi_y) H_{v_z}(\xi_z) \cdot \exp\left(-\frac{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}{2}\right) \quad (7.7)$$

y corresponden a las energías propias:

$$E_{v_x v_y v_z} = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = \hbar \cdot \left( \left(v_x + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{k_x}{m}} + \left(v_y + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{k_y}{m}} + \left(v_z + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{k_z}{m}} \right) \quad (7.8)$$

Estas funciones son degeneradas si el potencial presenta alguna simetría, como es el caso del oscilador isótropo ( $k_x = k_y = k_z$ ) en el que el potencial es:

$$V(x, y, z) = \frac{k}{2} (x^2 + y^2 + z^2) = \frac{k}{2} r^2 \quad (7.9)$$

en cuyo caso, los niveles de energía son:

$$E_{v_x v_y v_z} = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = \left( v_x + v_y + v_z + \frac{3}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} = \left( n + \frac{3}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (7.10)$$

con  $n = v_x + v_y + v_z = 0, 1, 2, \dots$  Estos niveles son parecidos al oscilador lineal pero cambia la energía residual y el grado de degeneración que es:

$$g_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2) \quad (7.11)$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger para un potencial armónico diagonal no presenta dificultades, de manera que para resolver la ecuación de Schrödinger con un potencial armónico arbitrario se debe reducir éste a un caso diagonal mediante un cambio de coordenadas.

## 7.2 Transformaciones lineales ortogonales de coordenadas.

Una *transformación ortogonal* es una transformación lineal que convierte unas coordenadas respecto a ejes perpendiculares en otras respecto a ejes que también sean perpendiculares, de manera que la única diferencia entre los ejes iniciales y finales sea la orientación.

Si  $(x, y, z)$  son las coordenadas de un punto respecto de unos ejes ortogonales,  $(x', y', z')$  las coordenadas del mismo punto respecto a los otros ejes ortogonales, y llamamos  $\alpha_{ij}$  al coseno del ángulo formado por el eje  $i'$   $(x', y', z')$  con respecto al eje  $j$   $(x, y, z)$ , se puede escribir:

$$\begin{aligned} x &= \alpha_{xx}x' + \alpha_{xy}y' + \alpha_{xz}z' \\ y &= \alpha_{yx}x' + \alpha_{yy}y' + \alpha_{yz}z' \\ z &= \alpha_{zx}x' + \alpha_{zy}y' + \alpha_{zz}z' \end{aligned} \quad (7.12)$$

o bien:

$$\begin{aligned} x &= \alpha_{xx}x' + \alpha_{yx}y' + \alpha_{zx}z' \\ y &= \alpha_{xy}x' + \alpha_{yy}y' + \alpha_{zy}z' \\ z &= \alpha_{xz}x' + \alpha_{yz}y' + \alpha_{zz}z' \end{aligned} \quad (7.13)$$

Estas dos transformaciones lineales se representan en notación matricial como:

$$r = A \cdot r' \quad (7.14)$$

$$r' = A^{-1} \cdot r = \tilde{A} \cdot r \quad (7.15)$$

en donde  $A$  es la matriz de la transformación lineal (7.13) y  $\tilde{A}$  es la matriz traspuesta. Se llama *matriz ortogonal* a la que cumple:

$$A^{-1} = \tilde{A} \quad (7.16)$$

Las matrices ortogonales cumplen también las siguientes propiedades:

- Si  $A$  es ortogonal el producto  $\tilde{A} \cdot A$  es la matriz unidad, por consiguiente:

$$\sum_k A_{ki} A_{kj} = \delta_{ij} \quad (7.17)$$

- La suma de los cuadrados de los elementos de cualquier columna de una matriz ortogonal es la unidad:

$$\sum_i A_{ij}^2 = 1 \quad (7.18)$$

- El producto de varias matrices ortogonales es una nueva matriz ortogonal:

$$A^{-1} = \tilde{A} \quad ; \quad B^{-1} = \tilde{B} \quad ; \quad A \cdot B = C \quad \Rightarrow \quad C^{-1} = \tilde{C} \quad (7.19)$$

### 7.2.1 Transformación de un potencial armónico tridimensional cualquiera en uno diagonal.

Según (7.2) el potencial armónico tridimensional se puede escribir como:

$$2V = r^T \cdot K \cdot r \quad (7.20)$$

Aplicando (7.15) se obtiene:

$$2V = r'^T \tilde{A} \cdot K \cdot A \cdot r' \quad (7.21)$$

El producto de las matrices  $\tilde{A} \cdot K \cdot A$  es otra matriz  $K'$  que puede ser diagonal aunque  $K$  no lo sea:



$$\sum_j (k_{ij} - \delta_{ij}\lambda) A_{ji} = 0 \quad (7.27)$$

Planteando (7.25) para todos los valores posibles del índice  $j$  se obtienen los  $n$  sistemas lineales de ecuaciones homogéneas:

$$\sum_{k=1}^n (k_{ik} - \delta_{ik}\lambda_j) A_{kj} = 0 \quad (j=1,2,\dots,n) \quad (7.28)$$

Estos sistemas homogéneos sólo tienen solución distinta de la trivial ( $A_{kj}=0$ ) cuando el determinante de ese sistema vale cero, es decir:

$$\det |k_{ik} - \delta_{ik}\lambda_j| = 0 \quad (7.29)$$

Desarrollando el determinante se obtiene un polinomio en  $\lambda$  igualado a cero. Cada una de las raíces de este polinomio es uno de los términos  $\lambda_j$  de la matriz diagonal,  $\Lambda$ , y a cada uno de éstos le corresponde un sistema de ecuaciones que determina una columna de la matriz  $\Lambda$ . Cada una de estas columnas se suele llamar *vector propio*, correspondiente al *valor propio*  $\lambda_j$ .

### 7.3 Sistemas de varias partículas.

Las coordenadas más adecuadas para expresar el potencial de vibración de un sistema de partículas son las *coordenadas cartesianas de desplazamiento*:

$$\begin{aligned} x_i &= X_i - X_i^0 \\ x_{N+i} &= Y_i - Y_i^0 \\ x_{2N+i} &= Z_i - Z_i^0 \end{aligned} \quad (7.30)$$

donde  $(X_i, Y_i, Z_i)$  son las coordenadas de la  $i$ -ésima partícula respecto a un origen fijo, y  $(X_i^0, Y_i^0, Z_i^0)$  son las coordenadas de la posición de equilibrio de esa partícula, respecto al mismo origen. Si el número de partículas es  $N$ , el número de coordenadas de desplazamiento es  $3N$ .

El potencial armónico generalizado, en coordenadas cartesianas de desplazamiento es:

$$V(x_i) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} x_i x_j \quad (7.31)$$

y las constantes de fuerza  $f_{ij}$  corresponden, aproximadamente, a las derivadas:

$$f_{ij} \equiv \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad (7.32)$$

Si  $\mathbf{x}$  es la matriz columna de las coordenadas cartesianas de desplazamiento,  $\mathfrak{X}$  la matriz fila traspuesta y  $F_x$  la matriz cuadrada de las constantes de fuerza, el *potencial armónico generalizado* se puede escribir como:

$$V(x_i) = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{x}} \cdot F_x \cdot \mathbf{x} \quad (7.33)$$

Es conveniente definir un operador columna  $\mathbf{p}_x$  y su traspuesto el operador fila,  $\tilde{\mathbf{p}}$ , mediante expresiones del tipo:

$$\tilde{\mathbf{p}}_x = \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_1}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_2}, \dots, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{3N}} \right) \quad (7.34)$$

También conviene definir una matriz  $M$  con las masas  $m_i$  en la diagonal y ceros fuera de ella:

$$M_{ij} = m_i \delta_{ij} \quad (7.35)$$

de manera que  $M^{-1}$  sea la matriz inversa de  $M$ :

$$\left( M^{-1} \right)_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m_i} \quad (7.36)$$

Con estas definiciones, la ecuación de Schrödinger de vibración de un sistema de partículas se puede representar en una forma matricial como:

$$\frac{1}{2} \left( \tilde{\mathbf{p}}_x \cdot M^{-1} \cdot \mathbf{p}_x + \mathfrak{X} \cdot F_x \cdot \mathbf{x} \right) \psi = E \cdot \psi \quad (7.37)$$

### 7.4 Coordenadas normales y modos normales.

Las coordenadas normales son aquellas respecto a las que la matriz  $M$  y la  $F_x$  son matrices diagonales. Pueden obtenerse a partir de otras coordenadas

mediante una matriz de transformación  $B$  que sea adecuada. Si se definen las coordenadas  $q$  como:

$$q = B \cdot x \Leftrightarrow \tilde{q} = \tilde{x} \cdot \tilde{B} \quad (7.38)$$

entonces:

$$p_x = \tilde{B} \cdot p_q \Leftrightarrow \tilde{p}_x = \tilde{p}_q \cdot B \quad (7.39)$$

Si se sustituye (7.38) y (7.39) en (7.36) se ve que ésta se transforma en:

$$\frac{1}{2} (\tilde{p}_q \cdot B \cdot M^{-1} \cdot \tilde{B} \cdot p_q + \tilde{q} \cdot B^{-1} \cdot F_q \cdot B^{-1} \cdot q) \psi = E \cdot \psi \quad (7.40)$$

de manera que para que  $q = B \cdot x$  conduzca a unas coordenadas normales basta que los productos:

$$B \cdot M^{-1} \cdot \tilde{B} = \Lambda_M \quad (7.41)$$

$$\tilde{B}^{-1} \cdot F_x \cdot B^{-1} = \Lambda_F \quad (7.42)$$

constituyen matrices diagonales. El procedimiento sistemático para hallar  $B$  consiste en:

1. Un cambio de coordenadas preliminar:

$$x = M^{1/2} \cdot \eta \Leftrightarrow \tilde{x} = \tilde{\eta} \cdot M^{1/2} \quad (7.43)$$

con el que:

$$p_x = M^{1/2} \cdot p_\eta \Leftrightarrow \tilde{p}_x = \tilde{\eta} \cdot M^{1/2} \quad (7.44)$$

2. Obtención de las coordenadas normales a partir de las  $\eta$ . Se realiza mediante la transformación:

$$\eta = N \cdot Q \quad (7.45)$$

siendo  $Q$  la matriz columna de las coordenadas normales y  $N$  la matriz ortogonal que diagonaliza la matriz  $F_\eta$  correspondiente a las en coordenadas preliminares:

$$F_\eta = M^{-1/2} \cdot F_x \cdot M^{-1/2} \quad (7.46)$$



Por lo tanto, las coordenadas normales  $Q_i$  se relacionan con las coordenadas cartesianas de desplazamiento mediante la transformación:

$$\mathbf{x} = \left( \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{N} \right) \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{Q} \Leftrightarrow \mathbf{Q} = \left( \tilde{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{M}^{1/2} \right) \cdot \mathbf{x} = \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{x} \quad (7.47)$$

donde la matriz  $\mathbf{L}$  no necesita ser ortogonal.

En las coordenadas normales, la ecuación de Schrödinger de vibración se reduce a:

$$\sum_i -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \Lambda_{ii} Q_i^2 \cdot \psi = E \cdot \psi \quad (7.48)$$

que resulta separable en ecuaciones monodimensionales, de tipo oscilador armónico con masa unidad. Por lo tanto, los niveles de energía de un sistema con potencial armónico generalizado deben ser:

$$E_{v_i} = \sum_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\Lambda_{ii}} \quad (7.49)$$

y dependen de tantos números cuánticos  $v_i$  como grados de libertad tenga el sistema. Los parámetros  $\Lambda_{ii}$  son una especie de constantes de fuerza efectivas, que se obtienen diagonalizando la matriz  $\mathbb{F}_\eta$  (7.46).

Cada coordenada normal  $Q_i$  es una combinación de coordenadas de desplazamiento:

$$Q_i = \sum_j \left( N_{ji} \sqrt{m_j} \right) \cdot x_j \quad (7.50)$$

Un *modo normal de vibración* es una representación intuitiva de una coordenada normal, obtenida dando a las coordenadas de desplazamiento  $x$ , valores tales que sólo cambie la coordenada elegida, quedando constantes todas las demás. Para lograr esto basta que los desplazamientos sean proporcionales a los elementos  $L_{jk}$  de la  $k$ -ésima columna de la matriz  $\mathbf{L}$ , ya que en este caso resulta:

$$Q_i = \sum_j \left( \mathbf{L}^{-1} \right)_{ij} \cdot x_j = \sum_j \left( \mathbf{L}^{-1} \right)_{ij} L_{jk} \epsilon = \epsilon \cdot \delta_{ik} \quad (7.51)$$

siendo  $\epsilon$  la constante de proporcionalidad. Con esta elección de las  $x_j$ , se obtiene  $Q_i = 0$  excepto cuando  $i=k$ , esto es "se mueve sólo  $Q_k$ ".

## Ejercicios Resueltos

### Problema 7.1



**Demostrar que la matriz de la transformación lineal de coordenadas que convierte el eje X en el Z', el Y en el X' y el Z en el Y', es una matriz ortogonal.**

La transformación para pasar de las coordenadas  $x, y, z$  a las  $x', y', z'$  es:

$$x' = \alpha_{x'x}x + \alpha_{x'y}y + \alpha_{x'z}z$$

$$y' = \alpha_{y'x}x + \alpha_{y'y}y + \alpha_{y'z}z$$

$$z' = \alpha_{z'x}x + \alpha_{z'y}y + \alpha_{z'z}z$$

con  $\alpha_{ij}$  igual al coseno del ángulo que forman el eje  $i$  con el eje  $j$ . Por lo tanto, en el caso que tratamos debe ser:

$$x' = \cos 90 \cdot x + \cos 0 \cdot y + \cos 90 \cdot z$$

$$y' = \cos 90 \cdot x + \cos 90 \cdot y + \cos 0 \cdot z$$

$$z' = \cos 0 \cdot x + \cos 90 \cdot y + \cos 90 \cdot z$$

por lo que obtenemos,

$$x' = y$$

$$y' = z$$

$$z' = x$$

Esta relación se puede escribir en forma matricial  $r = \mathbf{A} \cdot r'$ , definiendo:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

cuya traspuesta,  $\tilde{\mathbf{A}}$ , es:

$$\tilde{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

El problema pide demostrar que la matriz de la transformación de coordenadas es una matriz ortogonal. Para ello basta probar que el producto  $\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}$  es la matriz unidad:

$$\begin{matrix} \tilde{\mathbf{A}} & \mathbf{A} & \mathbf{I} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

por consiguiente, la matriz de la transformación lineal de coordenadas consideradas es una matriz ortogonal.

### Problema 7.2



Encontrar en qué se convierte el potencial:

$$V(x, y, z) = x^2 + 2y^2 + 3z^2 + 3xy + 2xz + yz$$

cuando los ejes de coordenadas se giran  $45^\circ$  alrededor del eje OZ.  
 ¿De cuántos grados tendría que ser el giro, para que el término del potencial en que aparece el producto  $(x' \cdot y')$  fuese nulo?

El potencial del problema es un *potencial armónico tridimensional*, cuya fórmula general es:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2 + k_{xy}xy + k_{xz}xz + k_{yz}yz$$

o, en forma matricial:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_x & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{xy} & k_y & k_{yz} \\ k_{xz} & k_{yz} & k_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{r}} \mathbf{K} \mathbf{r}$$

La matriz de constantes de fuerza para el potencial,  $V(x, y, z) = x^2 + 2y^2 + 3z^2 + 3xy + 2xz + yz$ , del problema es:

$$\begin{pmatrix} k_x & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{xy} & k_y & k_{yz} \\ k_{xz} & k_{yz} & k_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 3 & 2 \\ 3 & 4 & 1 \\ 2 & 1 & 6 \end{pmatrix}$$

como se comprueba desarrollando la expresión matricial:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2 & 3 & 2 \\ 3 & 4 & 1 \\ 2 & 1 & 6 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{r}} \mathbf{K} \mathbf{r}$$

La transformación para pasar de las coordenadas  $x, y, z$  a las  $x', y', z'$  cuando se da un giro de  $45^\circ$  alrededor del eje OZ, viene dada por:

$$\begin{aligned} x' &= \cos(360^\circ - 45^\circ) \cdot x + \cos(45^\circ) \cdot y + \cos(90^\circ) \cdot z \\ y' &= \cos(180^\circ + 45^\circ) \cdot x + \cos(360^\circ - 45^\circ) \cdot y + \cos(90^\circ) \cdot z \\ z' &= \cos(90^\circ) \cdot x + \cos(90^\circ) \cdot y + \cos(0^\circ) \cdot z \end{aligned}$$

en definitiva:

$$\begin{aligned} x' &= \cos(315^\circ) \cdot x + \cos(45^\circ) \cdot y + \cos(90^\circ) \cdot z \\ y' &= \cos(225^\circ) \cdot x + \cos(315^\circ) \cdot y + \cos(90^\circ) \cdot z \\ z' &= \cos(90^\circ) \cdot x + \cos(90^\circ) \cdot y + \cos(0^\circ) \cdot z \end{aligned}$$

por lo que obtenemos:

$$\begin{aligned} x' &= \frac{\sqrt{2}}{2} x + \frac{\sqrt{2}}{2} y \\ y' &= -\frac{\sqrt{2}}{2} x + \frac{\sqrt{2}}{2} y \\ z' &= z \end{aligned}$$

En forma matricial  $\mathbf{r}' = \mathbf{A} \cdot \mathbf{r}$ , donde la matriz  $\mathbf{A}$  es:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Si queremos transformar de  $\mathbf{r}$  a  $\mathbf{r}'$  aplicaremos  $\mathbf{r} = \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{r}'$  donde  $\tilde{\mathbf{A}}$  es la traspuesta de  $\mathbf{A}$ :

$$\tilde{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

de manera que:

$$x = \frac{\sqrt{2}}{2}x' - \frac{\sqrt{2}}{2}y'$$

$$y = \frac{\sqrt{2}}{2}x' + \frac{\sqrt{2}}{2}y'$$

$$z = z'$$

sus cuadrados serán:

$$x^2 = \left( \frac{\sqrt{2}}{2}x' - \frac{\sqrt{2}}{2}y' \right)^2 = \frac{1}{2}x'^2 + \frac{1}{2}y'^2 - x'y'$$

$$y^2 = \left( \frac{\sqrt{2}}{2}x' + \frac{\sqrt{2}}{2}y' \right)^2 = \frac{1}{2}x'^2 + \frac{1}{2}y'^2 + x'y'$$

$$z^2 = z'^2$$

Ahora podemos escribir el potencial en las nuevas coordenadas:

$$V = \frac{1}{2}x'^2 + \frac{1}{2}y'^2 - x'y' + x'^2 + y'^2 + 2x'y' + 3z'^2 + \frac{3}{2}x'^2 - \frac{3}{2}y'^2 + \sqrt{2}x'z' - \sqrt{2}y'z' + \frac{\sqrt{2}}{2}x'z' + \frac{\sqrt{2}}{2}y'z'$$

Simplificando, obtenemos:

$$V = 3x'^2 + 3z'^2 + x'y' + \frac{3\sqrt{2}}{2}x'z' - \frac{\sqrt{2}}{2}y'z'$$

El problema se puede resolver también mediante cálculo matricial, que es la forma en que se plantean los casos reales de vibraciones moleculares. El potencial armónico tridimensional al cambiar las coordenadas se puede escribir como:

$$V = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{r}}' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{A}' \cdot \mathbf{r}' = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{r}}' \cdot \mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}'$$

entonces,

$$\begin{aligned} \mathbf{K}' &= \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2 & 3 & 2 \\ 3 & 4 & 1 \\ 2 & 1 & 6 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 0 \\ \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 5\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 2 \\ 7\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 1 \\ 3\sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 1 & 3\sqrt{2}/2 \\ 1 & 0 & -\sqrt{2}/2 \\ 3\sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 6 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

por tanto,

$$V = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{r}}' \cdot \mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}' = \frac{1}{2} (x' \ y' \ z') \cdot \begin{pmatrix} 6 & 1 & 3\sqrt{2}/2 \\ 1 & 0 & -\sqrt{2}/2 \\ 3\sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 6 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{1}{2} (6x'^2 + 2x'y' + 3\sqrt{2}x'z' - \sqrt{2}y'z' + 6z'^2) = 3x'^2 + 3z'^2 + x'y' + \frac{3\sqrt{2}}{2}x'z' - \frac{\sqrt{2}}{2}y'z'$$

es decir, obtenemos el mismo resultado como cabía esperar.

**b)** Girando un ángulo  $\alpha$  distinto de  $45^\circ$ , se puede conseguir que el término  $(x' \cdot y')$  sea cero. Este término procede del  $x^2$ , del  $2y^2$  y del  $3xy$

$$x^2 \xrightarrow{\alpha} \left( \cos \alpha \cdot x' + \cos \left( \frac{\pi}{2} + \alpha \right) y' \right)^2 \longrightarrow 2 \cos \alpha \cos \left( \frac{\pi}{2} + \alpha \right)$$

$$y^2 \xrightarrow{\alpha} \left( \cos \left( \frac{3\pi}{2} + \alpha \right) x' + \cos \alpha \cdot y' \right)^2 \longrightarrow 2 \cos \left( \frac{3\pi}{2} + \alpha \right) \cos \alpha$$

$$xy \xrightarrow{\alpha} \cos^2 \alpha + \cos \left( \frac{\pi}{2} + \alpha \right) \cos \left( \frac{3\pi}{2} + \alpha \right)$$

es decir, necesitamos que se anule la suma  $x^2 + 2y^2 + 3xy$ :

$$2 \cos \alpha \cos \left( \frac{\pi}{2} + \alpha \right) + 4 \cos \left( \frac{3\pi}{2} + \alpha \right) \cos \alpha + 3 \cos^2 \alpha + 3 \cos \left( \frac{\pi}{2} + \alpha \right) \cos \left( \frac{3\pi}{2} + \alpha \right) = 0$$

Simplificando:

$$2 \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha + 3 \cos^2 \alpha - 3 \operatorname{sen}^2 \alpha = 0$$

y por tanto:

$$\operatorname{sen} 2\alpha + 3 \cos 2\alpha = 0$$

$$\operatorname{sen} 2\alpha = -3 \cos 2\alpha$$

$$\operatorname{tg} 2\alpha = -3$$

obtenemos dos valores posibles para el ángulo  $\alpha$ :

$$2\alpha = \begin{cases} 288.43^\circ \rightarrow \alpha = 144.2^\circ \\ 108.43^\circ \rightarrow \alpha = 54.2^\circ \end{cases}$$

cada uno de los cuales permite eliminar el término en  $(x' \cdot y')$  del potencial  $V(x', y', z')$ .

### Problema 7.3



Encontrar una transformación ortogonal de coordenadas que reduzca el potencial armónico bidimensional:

$$V(x, y) = x^2 + 2y^2 + 2xy$$

a un potencial que sólo posea términos diagonales. Emplear el resultado para calcular los niveles de energía de una partícula sometida a este potencial.

Los potenciales de vibración se pueden expresar respecto a cualquier sistema de ejes coordenados. Esta posibilidad permite buscar coordenadas respecto a las cuales el potencial queda simplificado (lo cual es fundamento del método de las *coordenadas normales* para hallar los niveles de energía de vibración).

Las transformaciones lineales de coordenadas pueden describirse mediante matrices:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}$$

o abreviadamente:

$$\mathbf{x} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{q}$$

Cuando las coordenadas iniciales ( $\mathbf{x}$ ) y finales ( $\mathbf{q}$ ) se definen ambas respecto a ejes de coordenadas perpendiculares, la matriz de paso  $\mathbf{A}$  es ortogonal, esto es cumple la propiedad:

$$\mathbf{A}^{-1} = \tilde{\mathbf{A}}$$

donde  $\tilde{\mathbf{A}}$  representa a la matriz traspuesta de  $\mathbf{A}$ , ( $\tilde{A}_{ij} = A_{ji}$ ), y  $\mathbf{A}^{-1}$  a la matriz inversa de  $\mathbf{A}$  ( $\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{I}$ ).



Los potenciales armónicos se pueden expresar fácilmente en forma matricial:

$$V(x_i) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j k_{ij} x_i x_j = \tilde{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{x}$$

de manera que cualquier transformación lineal de coordenadas convertirá el producto  $(\tilde{\mathbf{x}} \mathbf{K} \mathbf{x})$  en  $(\tilde{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{K} \mathbf{A} \mathbf{q})$  y el potencial en:

$$V(q_i) = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{K} \mathbf{A} \mathbf{q} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j k_{ij} q_i q_j$$

Evidentemente, el producto de matrices  $\tilde{\mathbf{A}} \mathbf{K} \mathbf{A}$  está formado por las constantes de fuerza  $k'_{ij}$  respecto a las coordenadas (q):

$$V(q) = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{K} \mathbf{A} \mathbf{q} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{K}' \mathbf{q}$$

Una vez que se comprende lo anterior, queda claro que bastará escoger la matriz  $\mathbf{A}$  de cambio de coordenadas de manera que  $\tilde{\mathbf{A}} \mathbf{K} \mathbf{A}$  sea una matriz diagonal, para que el potencial  $V(q_i)$  no contenga términos cruzados:

$$V(q_i) = \sum_i k_{ii} q_i^2 \quad (\text{si } \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{K} \mathbf{A} \text{ es diagonal})$$

a) El potencial se puede expresar como:

$$V(x, y) = \frac{1}{2} (2x^2 + 4y^2) + 2xy = \frac{1}{2} (x \ y) \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

por lo que, llamando  $\mathbf{K}$  a la matriz de constantes de fuerza, será:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$$

Para diagonalizarla hallamos sus valores propios:

$$\begin{vmatrix} 2 - \lambda & 2 \\ 2 & 4 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad (2 - \lambda) \cdot (4 - \lambda) - 4 = 0$$

$$\lambda^2 - 6\lambda + 4 = 0$$

$$\lambda = \frac{6 \pm \sqrt{36 - 16}}{2} = 3 \pm \sqrt{5}$$

por tanto,

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 3 + \sqrt{5} & 0 \\ 0 & 3 - \sqrt{5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5.236 & 0 \\ 0 & 0.764 \end{pmatrix}$$

ya tenemos la matriz diagonal ( $\tilde{\Lambda} \mathbf{K} \Lambda = \Lambda$ ).

Una vez conocida  $\Lambda$  (y  $\mathbf{K}$ , que es un dato), puede calcularse la matriz  $\Lambda$  del cambio de coordenadas. Una forma de hacerlo es deducir sistemas de ecuaciones lineales de la igualdad  $\mathbf{K} \Lambda = \Lambda \mathbf{A}$  que se obtiene de multiplicar por  $\Lambda$  la igualdad  $\tilde{\Lambda} \mathbf{K} \Lambda = \Lambda$  (y recordando que  $\tilde{\Lambda} = \Lambda^{-1}$ ).

- De  $\lambda = 3 + \sqrt{5}$ , se pueden obtener los términos  $A_{11}$  y  $A_{21}$ :

$$\left. \begin{array}{l} [2 - (3 + \sqrt{5})]A_{11} + 2A_{21} = 0 \\ 2A_{11} + [4 - (3 + \sqrt{5})]A_{21} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 3.236A_{11} = 2A_{21} \\ 2A_{11} = 1.236A_{21} \end{array} \right\}$$

resolvemos el sistema:

$$A_{11} = \frac{2A_{21}}{3.236} = 0.618A_{21}$$

$$A_{11} = \frac{1.236A_{21}}{2} = 0.618A_{21}$$

normalizando mediante la condición  $\sum_i A_{ik}^2 = 1$ :

$$(0.618)^2 A_{21}^2 + A_{21}^2 = 1$$

obtenemos:

$$A_{21} = 0.8507$$

$$A_{11} = 0.5257$$

- De  $\lambda = 3 - \sqrt{5}$ , se pueden obtener los términos  $A_{12}$  y  $A_{22}$ :

$$\left. \begin{array}{l} [2 - (3 - \sqrt{5})]A_{12} + 2A_{22} = 0 \\ 2A_{12} + [4 - (3 - \sqrt{5})]A_{22} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} 1.236A_{12} + 2A_{22} = 0 \\ A_{12} = -\frac{2}{1.236}A_{22} \end{array}$$

de donde:

$$A_{12} = -1.618A_{22}$$

y normalizando:

$$A_{22}^2 + (-1.618)^2 A_{22}^2 = 1$$

$$A_{22}^2 (1 + 2.618) = 1 \quad \Rightarrow \quad A_{22}^2 = 0.276$$

obtenemos:

$$A_{22} = 0.526$$

$$A_{12} = -0.8507$$

Por lo tanto la matriz  $\Lambda$  será:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0.5257 & -0.8507 \\ 0.8507 & 0.5257 \end{pmatrix}$$

Podemos comprobar que  $\tilde{\Lambda} \cdot \Lambda = \Lambda$

$$\begin{pmatrix} 0.5257 & 0.8507 \\ -0.8507 & 0.5257 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0.5257 & -0.8507 \\ 0.8507 & 0.5257 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} 2.7528 & 4.4542 \\ -0.65 & 0.4014 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0.5257 & -0.8507 \\ 0.8507 & 0.5257 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 5.236 & 0 \\ 0 & 0.764 \end{pmatrix} = \Lambda$$

Así pues, el potencial sería:

$$V = \frac{1}{2} (5.236 x^2 + 0.764 y^2)$$

b) La energía de un oscilador bidimensional diagonal está dada por la expresión:

$$E = \hbar \left[ \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{k_1}{m}} + \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{k_2}{m}} \right]$$

Empleándola para calcular los niveles de energía de una partícula sometida al potencial calculado anteriormente, tenemos:

$$E = \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{5.236}{m}} + \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{0.764}{m}}$$

por tanto:

$$E_{0,0} = \frac{\hbar}{\sqrt{m}} (1.144 + 0.437) = 1.581 \frac{\hbar}{\sqrt{m}}$$

$$E_{0,1} = \frac{\hbar}{\sqrt{m}} (1.144 + (3 \times 0.437)) = 2.455 \frac{\hbar}{\sqrt{m}}$$

$$E_{1,0} = \frac{\hbar}{\sqrt{m}} ((3 \times 1.144) + 0.437) = 3.869 \frac{\hbar}{\sqrt{m}}$$

### Problema 7.4



**Diagonalizar una matriz cuadrada de dimensión 3, cuyos términos valen -todos ellos- la unidad. Emplear primero el método "valores propios + vectores propios", y luego el programa JACOBI. Comparar los resultados de ambos procedimientos y explicar las diferencias entre ellos.**

Para diagonalizar la matriz  $M$ , siendo:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

puede comenzarse por hallar sus valores propios, esto es las raíces de la ecuación:

$$\begin{pmatrix} 1-\lambda & 1 & 1 \\ 1 & 1-\lambda & 1 \\ 1 & 1 & 1-\lambda \end{pmatrix} = 0$$

Operando,

$$(1-\lambda)^3 + 1 + 1 - [(1-\lambda) + (1-\lambda) + (1-\lambda)] = 0$$

$$3\lambda^2 - \lambda^3 = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda^2(3-\lambda) = 0$$

cuyas raíces son  $\lambda=0$ ,  $\lambda=0$  y  $\lambda=3$ . Por lo tanto la matriz diagonal tiene la forma:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

Cada columna de la matriz  $\Lambda$  que diagonaliza a la matriz  $M$  está relacionada con uno de los valores propios contenidos en  $\Lambda$ , mediante un sistema de ecuaciones homogéneas que reciben el nombre de ecuaciones seculares,

- para  $\lambda=0$ , este sistema es:

$$\left. \begin{aligned} (1-0)A_{11} + A_{21} + A_{31} &= 0 \\ A_{11} + (1-0)A_{21} + A_{31} &= 0 \\ A_{11} + A_{21} + (1-0)A_{31} &= 0 \end{aligned} \right\} A_{31} = -A_{21} - A_{11}$$

La columna de  $\Lambda$  que corresponde a este valor de  $\lambda$  es entonces:

$$\begin{pmatrix} A_{11} \\ A_{21} \\ A_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} \\ A_{21} \\ -A_{11} - A_{21} \end{pmatrix}$$

- para el siguiente valor  $\lambda=0$ , este sistema es:

$$\left. \begin{aligned} (1-0)A_{12} + A_{22} + A_{32} &= 0 \\ A_{12} + (1-0)A_{22} + A_{32} &= 0 \\ A_{12} + A_{22} + (1-0)A_{32} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad A_{32} = -A_{22} - A_{12}$$

En este caso, la columna de  $\mathbf{A}$  que corresponde a este valor de  $\lambda$  es entonces:

$$\begin{pmatrix} A_{12} \\ A_{22} \\ A_{32} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{12} \\ A_{22} \\ -A_{12} - A_{22} \end{pmatrix}$$

- para  $\lambda=3$ , este sistema es:

$$\left. \begin{aligned} (1-3)A_{13} + A_{23} + A_{33} &= 0 \\ A_{13} + (1-3)A_{23} + A_{33} &= 0 \\ A_{13} + A_{23} + (1-3)A_{33} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

restándole a la segunda ecuación la primera, obtenemos:

$$3A_{13} = 3A_{23} \quad \Rightarrow \quad A_{13} = A_{23}$$

y restándole a la tercera ecuación la segunda:

$$3A_{23} = 3A_{33} \quad \Rightarrow \quad A_{23} = A_{33}$$

La columna de  $\mathbf{A}$  que corresponde a este valor de  $\lambda$  es entonces:

$$\begin{pmatrix} A_{13} \\ A_{23} \\ A_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{13} \\ A_{13} \\ A_{13} \end{pmatrix}$$

normalizando,

$$A_{13}^2 + A_{13}^2 + A_{13}^2 = 1$$

$$3A_{13}^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad A_{13} = \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3}$$

Por consiguiente, la matriz  $A$  tiene la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ A_{21} & A_{22} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ -A_{11} - A_{21} & -A_{12} - A_{22} & \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}$$

Normalizando la primera columna,

$$A_{11}^2 + A_{21}^2 + [-(A_{11} + A_{21})]^2 = 1$$

$$A_{11}^2 + A_{21}^2 + A_{11}^2 + A_{21}^2 + 2A_{11}A_{21} = 1$$

$$2A_{11}^2 + 2A_{21}^2 + 2A_{11}A_{21} = 1$$

normalizando la segunda columna, obtenemos,

$$A_{12}^2 + A_{22}^2 + [-(A_{12} + A_{22})]^2 = 1$$

$$2A_{12}^2 + 2A_{22}^2 + 2A_{12}A_{22} = 1$$

Todavía tenemos más incógnitas que ecuaciones. La solución no está completamente definida debido a la existencia de dos valores propios iguales. La forma más habitual de obtener una solución concreta (aunque no es la única posible) es obligar a que dos de los vectores propios sean ortogonales. Así pues, vamos a ortogonalizar:

- 1ª y 3ª columnas  $\rightarrow \frac{\sqrt{3}}{3}A_{11} + \frac{\sqrt{3}}{3}A_{21} - \frac{\sqrt{3}}{3}A_{11} - \frac{\sqrt{3}}{3}A_{21} = 0$

Esta ecuación no nos proporciona información.

- 2ª y 3ª columnas  $\rightarrow \frac{\sqrt{3}}{3}A_{12} + \frac{\sqrt{3}}{3}A_{22} - \frac{\sqrt{3}}{3}A_{12} - \frac{\sqrt{3}}{3}A_{22} = 0$

Esta ecuación tampoco nos proporciona información.

- 1ª y 2ª columnas  $\rightarrow A_{11}A_{12} + A_{21}A_{22} + (-A_{11} - A_{21})(-A_{12} - A_{22}) = 0$

$$A_{11}A_{12} + A_{21}A_{22} + A_{11}A_{12} + A_{21}A_{22} + A_{11}A_{22} + A_{21}A_{12} = 0$$

$$2A_{11}A_{12} + 2A_{21}A_{22} + A_{11}A_{22} + A_{21}A_{12} = 0$$

Nos encontramos ahora con tres ecuaciones:

$$(1) \quad 2A_{11}^2 + 2A_{21}^2 + 2A_{11}A_{21} = 1$$

$$(2) \quad 2A_{12}^2 + 2A_{22}^2 + 2A_{12}A_{22} = 1$$

$$(3) \quad 2A_{11}A_{12} + 2A_{21}A_{22} + A_{11}A_{22} + A_{21}A_{12} = 0$$

Si en la ecuación (1) tomo  $A_{11}=0$ , tengo:

$$2A_{21}^2 = 1 \Rightarrow A_{21} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Aplicando estos valores en (3), se obtiene:

$$2 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} A_{22} + \frac{\sqrt{2}}{2} A_{12} = 0$$

$$2A_{22} + A_{12} = 0 \Rightarrow A_{12} = -2A_{22}$$

y sustituyendo estos resultados en la (2):

$$2A_{12}^2 + 2A_{22}^2 + 2A_{12}A_{22} = 1$$

$$2 \cdot 4A_{22}^2 + 2A_{22}^2 - 4A_{22}^2 = 1$$

$$6A_{22}^2 = 1 \Rightarrow A_{22} = \frac{1}{\sqrt{6}} = \frac{\sqrt{6}}{6}$$

por tanto,



$$A_{12} = -2 \frac{1}{\sqrt{6}} = -\frac{\sqrt{6}}{3}$$

$$A_{32} = -A_{12} - A_{22} = \frac{\sqrt{6}}{3} - \frac{\sqrt{6}}{6} = \frac{\sqrt{6}}{6}$$

La matriz  $\Lambda$  puede ser:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{6}/3 & \sqrt{3}/3 \\ \sqrt{2}/2 & \sqrt{6}/6 & \sqrt{3}/3 \\ -\sqrt{2}/2 & \sqrt{6}/6 & \sqrt{3}/3 \end{pmatrix}$$

pero repárese en que  $\Lambda$  no es única. El problema posee una infinidad de soluciones igualmente válidas.

Una vez obtenida la matriz  $\Lambda$ , podemos comprobar que cumple la relación  $\tilde{M} \Lambda = \Lambda$ :

$$\begin{aligned} \tilde{M} \cdot \Lambda &= \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 \\ -\sqrt{6}/3 & \sqrt{6}/6 & \sqrt{6}/6 \\ \sqrt{3}/3 & \sqrt{3}/3 & \sqrt{3}/3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{6}/3 & \sqrt{3}/3 \\ \sqrt{2}/2 & \sqrt{6}/6 & \sqrt{3}/3 \\ -\sqrt{2}/2 & \sqrt{6}/6 & \sqrt{3}/3 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

**b)** Si empleamos el programa JACOBI, una vez introducida la matriz a diagonalizar nos pregunta "ordenar resultados? (s/n)". Si la respuesta es negativa obtenemos como valores propios " 0, 2.99999, 0 ", lo que significa que la matriz diagonal tiene la forma:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

y como vectores propios:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0.7071068 & 0.5773503 & -0.4082483 \\ -0.7071068 & 0.5773503 & -0.4082483 \\ 0 & 0.5773503 & 0.8164966 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{3} & -\frac{\sqrt{6}}{6} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{3} & -\frac{\sqrt{6}}{6} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$$

En caso de que la respuesta a ordenar los resultados sea positiva el programa ordena los valores propios de mayor a menor, obteniéndose en este caso:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{3} & -\frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{3} & -\frac{\sqrt{6}}{6} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{6}}{3} & 0 \end{pmatrix}$$

se ve que en ningún caso se obtiene la misma matriz  $\Lambda$ , sin embargo las tres matrices obtenidas en este problema son igualmente válidas y todas cumplen la relación  $\tilde{\Lambda} M \Lambda = \Lambda$ .

### Problema 7.5



Encontrar las coordenadas normales y los niveles de energía del sistema formado por dos masas  $m_1$  y  $m_2$  que se mueven únicamente sobre el eje OX, en un potencial:

$$V(x_1 x_2) = \frac{1}{2} (x_1 - x_2)^2$$

siendo  $x_i = X_i - X_i^0$  coordenadas de desplazamiento.

Este problema se resuelve aplicando la teoría explicadas en las secciones 7.4 y 7.5 del texto *Mecánica Cuántica Molecular* de M. Fernández y P. Rius. Es importante que las revise cuidadosamente antes de intentar resolverlo.

El potencial propuesto se puede escribir en forma matricial  $\frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{F}_x \mathbf{x}$ :

$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2}(x_1 - x_2)^2 = \frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2 - 2x_1x_2) = \frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2 - x_1x_2 - x_2x_1)$$

de manera que la matriz  $F_x$  tendrá la forma:

$$F_x = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

y la matriz  $M$  que contiene las masas en su diagonal y ceros fuera de ella, en este caso  $m_1$  y  $m_2$ :

$$M = \begin{pmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix}$$

de forma que  $M^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2} \end{pmatrix}$ , por ser  $M$  diagonal.

El primer cambio de coordenadas equivale a escribir  $\eta_1 = \sqrt{m_1} \cdot x_1$ , en nuestro caso:

$$\eta_1 = \sqrt{m_1} \cdot x_1$$

$$\eta_2 = \sqrt{m_2} \cdot x_2$$

La matriz  $F_\eta$  se obtiene transformando la  $F_x$ :

$$\begin{aligned} F_\eta &= M^{-1/2} \cdot F_x \cdot M^{-1/2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & -\frac{1}{\sqrt{m_2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{m_1}} & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} & -\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{1}{m_2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Como la matriz  $F_\eta$  es simétrica, se puede encontrar una matriz ortogonal  $N$  tal que:

$$N^{-1} \cdot F_\eta \cdot N = \Lambda$$

siendo  $N^{-1} = \tilde{N}$ , por ser  $N$  ortogonal. Se hallan los valores propios de  $F_1$ :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} - \lambda & -\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{1}{m_2} - \lambda \end{pmatrix} = 0$$

obtenemos:

$$\left(\frac{1}{m_1} - \lambda\right) \cdot \left(\frac{1}{m_2} - \lambda\right) - \frac{1}{m_1 m_2} = 0$$

$$\frac{1}{m_1 m_2} - \frac{\lambda}{m_1} - \frac{\lambda}{m_2} + \lambda^2 - \frac{1}{m_1 m_2} = 0$$

$$\lambda^2 - \lambda \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \lambda = 0 \\ \lambda = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \end{cases}$$

y, por tanto:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \end{pmatrix}$$

Para hallar la matriz  $N$  operamos como en el problema 7.4:

- Para  $\lambda=0$

$$\left(\frac{1}{m_1} - 0\right) N_{11} - \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} N_{21} = 0$$

$$-\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} N_{11} + \left(\frac{1}{m_2} - 0\right) N_{21} = 0$$

De aquí obtenemos que:

$$\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} N_{11} = \frac{1}{m_2} N_{21}$$

$$N_{11} = \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{m_2} N_{21} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \cdot N_{21}$$

Normalizando:

$$N_{11}^2 + N_{21}^2 = 1 \rightarrow \frac{m_1}{m_2} N_{21}^2 + N_{21}^2 = 1$$

$$N_{21} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}$$

y por lo tanto:

$$N_{11} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \cdot \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}} = \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}$$

- Para  $\lambda = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

$$\left( \frac{1}{m_1} - \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right) N_{12} - \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} N_{22} = 0$$

$$-\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} N_{12} + \left( \frac{1}{m_2} - \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right) N_{22} = 0$$

De aquí obtenemos que:

$$\left( -\frac{1}{m_2} \right) N_{12} - \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} N_{22} = 0$$

$$\frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} N_{12} + \left( \frac{1}{m_1} \right) N_{22} = 0$$

$$N_{12} = -\frac{\sqrt{m_1 m_2}}{m_1} N_{22} = -\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \cdot N_{22}$$

Normalizando:

$$N_{22}^2 + \frac{m_2}{m_1} N_{22}^2 = 1 \Rightarrow N_{22} = \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}$$

y por lo tanto:

$$N_{12} = -\frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} \frac{\sqrt{m_1}}{\sqrt{m_1 + m_2}} = -\frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}}$$

de manera que, la matriz  $N$  es:

$$N = \begin{pmatrix} \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} & -\frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} \\ \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \end{pmatrix}$$

y su traspuesta es:

$$N^T = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \\ -\frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \end{pmatrix}$$

La matriz de paso a coordenadas normales es:

$$L^{-1} = N^T \cdot M^{1/2} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \\ -\frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{m_1} & 0 \\ 0 & \sqrt{m_2} \end{pmatrix}$$

$$L^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{m_2}{\sqrt{m_1 + m_2}} \\ -\frac{\sqrt{m_1 m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} \end{pmatrix}$$

de manera que las coordenadas normales son:

$$Q = L^{-1}x = \begin{pmatrix} \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{m_2}{\sqrt{m_1 + m_2}} \\ -\frac{\sqrt{m_1 m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} & \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

y, por consiguiente:

$$Q_1 = \frac{m_1}{\sqrt{m_1 + m_2}} x_1 + \frac{m_2}{\sqrt{m_1 + m_2}} x_2 = \frac{1}{\sqrt{m_1 + m_2}} (m_1 x_1 + m_2 x_2)$$

$$Q_2 = -\sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} x_1 + \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} x_2 = \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} (x_2 - x_1)$$

El potencial será:

$$V(q_1, q_2) = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) q_2^2 \right] \quad (\text{independiente de } q_1)$$

y las energías propias

$$E_{V_2} = \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}$$

Obsérvese que  $\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} = \frac{1}{\mu}$  es la inversa de la masa reducida de las dos partículas.

### Problema 7.6



Encontrar las coordenadas normales y los niveles de energía de un sistema formado por tres masas iguales que se mueven sobre el eje OX, sometidas a un potencial:

$$V(x_1 x_2 x_3) = \frac{1}{2} k (x_1 - x_2)^2 + \frac{1}{2} k (x_2 - x_3)^2$$

en el que las  $x_i$  son coordenadas de desplazamiento.

Al igual que en el problema anterior, para resolver éste hay que aplicar la teoría estudiada en las secciones 7.4 y 7.5 del texto de teoría.

El potencial lo podemos expresar como:

$$\begin{aligned}
 V(x_1 x_2 x_3) &= \frac{1}{2} k(x_1 - x_2)^2 + \frac{1}{2} k(x_2 - x_3)^2 \\
 &= \frac{1}{2} k(x_1^2 + x_2^2 - 2x_1 x_2 + x_2^2 + x_3^2 - 2x_2 x_3) \\
 &= \frac{1}{2} k(x_1^2 + 2x_2^2 + x_3^2) - kx_1 x_2 + kx_2 x_3
 \end{aligned}$$

por lo que la matriz  $F_x$  vendrá dada por:

$$F_x = \begin{pmatrix} k & -k & 0 \\ -k & 2k & -k \\ 0 & -k & k \end{pmatrix}$$

y la matriz  $M$  que contiene las masas en su diagonal y ceros fuera de ella, como las tres masas son iguales, es:

$$M = \begin{pmatrix} m & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & m \end{pmatrix}$$

Por consiguiente:

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad M^{-1/2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m}} \end{pmatrix}$$

Para hallar  $F_\eta = M^{-1/2} \cdot F_x \cdot M^{-1/2}$  se multiplican las tres matrices:

$$F_\eta = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k & -k & 0 \\ -k & 2k & -k \\ 0 & -k & k \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m}} \end{pmatrix} =$$



$$\begin{aligned}
 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{k}{\sqrt{m}} & -\frac{k}{\sqrt{m}} & 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{m}} & \frac{2k}{\sqrt{m}} & -\frac{k}{\sqrt{m}} \\ 0 & -\frac{k}{\sqrt{m}} & \frac{k}{\sqrt{m}} \end{pmatrix} = \\
 &= \begin{pmatrix} \frac{k}{m} & -\frac{k}{m} & 0 \\ -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} & -\frac{k}{m} \\ 0 & -\frac{k}{m} & \frac{k}{m} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Se debe encontrar una matriz  $N$  tal que  $N^2 \cdot E_1 \cdot N = \Lambda$ . Vamos a calcular  $\Lambda$ :

$$\begin{vmatrix} \frac{k}{m} - \lambda & -\frac{k}{m} & 0 \\ -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \lambda & -\frac{k}{m} \\ 0 & -\frac{k}{m} & \frac{k}{m} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

resolvemos:

$$\begin{aligned}
 &\left(\frac{k}{m} - \lambda\right)\left(\frac{2k}{m} - \lambda\right) - \left[\frac{k^2}{m^2}\left(\frac{k}{m} - \lambda\right) + \frac{k^2}{m^2}\left(\frac{k}{m} - \lambda\right)\right] = 0 \\
 &-\lambda^3 + \frac{4k}{m}\lambda^2 - \frac{3k^2}{m^2}\lambda = 0
 \end{aligned}$$

$$\lambda \left(-\lambda^2 + \frac{4k}{m}\lambda - \frac{3k^2}{m^2}\right) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \lambda = 0 \\ \lambda^2 - \frac{4k}{m}\lambda + \frac{3k^2}{m^2} = 0 \end{cases}$$

en el segundo caso,

$$\lambda = \frac{4k}{m} \pm \sqrt{\frac{16k^2}{m^2} - \frac{12k^2}{m^2}} = \frac{2k}{m} \pm \frac{k}{m} \Rightarrow \begin{cases} \lambda = \frac{3k}{m} \\ \lambda = \frac{k}{m} \end{cases}$$

por tanto:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{k}{m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3k}{m} \end{pmatrix}$$

Vamos a hallar ahora  $N$ :

- Para  $\lambda=0$

$$\frac{k}{m} N_{11} - \frac{k}{m} N_{21} + 0 N_{31} = 0$$

$$-\frac{k}{m} N_{11} + \frac{2k}{m} N_{21} - \frac{k}{m} N_{31} = 0$$

$$0 N_{11} - \frac{k}{m} N_{21} + \frac{k}{m} N_{31} = 0$$

De la primera ecuación obtenemos:

$$\frac{k}{m} N_{11} = \frac{k}{m} N_{21} \Rightarrow N_{11} = N_{21}$$

y de la tercera:

$$-\frac{k}{m} N_{21} = -\frac{k}{m} N_{31} \Rightarrow N_{21} = N_{31}$$

Normalizando:

$$N_{11}^2 + N_{21}^2 + N_{31}^2 = 1$$

$$N_{11} = N_{21} = N_{31} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

- Para  $\lambda = \frac{k}{m}$

$$0 N_{12} - \frac{k}{m} N_{22} + 0 N_{32} = 0$$

$$-\frac{k}{m}N_{12} + \frac{k}{m}N_{22} - \frac{k}{m}N_{32} = 0$$

$$0N_{12} - \frac{k}{m}N_{22} + 0N_{32} = 0$$

De la primera ecuación obtenemos:

$$-\frac{k}{m}N_{22} = 0 \Rightarrow N_{22} = 0$$

de la segunda:

$$-\frac{k}{m}N_{12} - \frac{k}{m}N_{32} = 0 \Rightarrow N_{12} = -N_{32}$$

y de la tercera:

$$-\frac{k}{m}N_{22} = 0 \Rightarrow N_{22} = 0$$

Normalizando:

$$N_{12}^2 + N_{32}^2 = 1 \Rightarrow \begin{cases} N_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ N_{32} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

- Para  $\lambda = \frac{3k}{m}$

$$-\frac{2k}{m}N_{13} - \frac{k}{m}N_{23} + 0N_{33} = 0$$

$$-\frac{k}{m}N_{13} - \frac{k}{m}N_{23} - \frac{k}{m}N_{33} = 0$$

$$0N_{13} - \frac{k}{m}N_{23} - \frac{2k}{m}N_{33} = 0$$

De la primera ecuación obtenemos:

$$\begin{aligned}
 -\frac{2k}{m}N_{13} - \frac{k}{m}N_{23} &= 0 \Rightarrow -2N_{13} - N_{23} = 0 \\
 N_{13} &= -\frac{1}{2}N_{23}
 \end{aligned}$$

y de la tercera:

$$\begin{aligned}
 -\frac{k}{m}N_{23} - \frac{2k}{m}N_{33} &\stackrel{=0}{=} 0 \Rightarrow -2N_{33} = N_{23} \\
 N_{33} &= -\frac{1}{2}N_{23}
 \end{aligned}$$

por tanto,  $N_{13} = N_{33} = -\frac{1}{2}N_{23}$ , normalizando:

$$\frac{1}{4}N_{23}^2 + N_{23}^2 + \frac{1}{4}N_{23}^2 = 1 \Rightarrow \begin{cases} \frac{3}{2}N_{23}^2 = 1 \\ N_{23} = \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{\sqrt{6}}{3} \end{cases}$$

entonces  $N_{13} = -\frac{\sqrt{6}}{6}$ ,  $N_{23} = \frac{\sqrt{6}}{3}$  y  $N_{33} = -\frac{\sqrt{6}}{6}$ .

Ahora ya conocemos la matriz  $N$  que será:

$$N = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{6}}{6} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{\sqrt{6}}{3} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{6}}{6} \end{pmatrix}$$

y, por tanto  $\tilde{N}$ :

$$\tilde{N} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{3} & -\frac{\sqrt{6}}{6} \end{pmatrix}$$

Como:

$$L^{-1} = \tilde{N} \cdot M^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{m}{3}} & \sqrt{\frac{m}{3}} & \sqrt{\frac{m}{3}} \\ \sqrt{\frac{m}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{m}{2}} \\ -\sqrt{\frac{m}{6}} & \sqrt{\frac{2m}{3}} & -\sqrt{\frac{m}{6}} \end{pmatrix}$$

y,

$$Q = L^{-1}x = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{m}{3}}x_1 + \sqrt{\frac{m}{3}}x_2 + \sqrt{\frac{m}{3}}x_3 \\ \sqrt{\frac{m}{2}}x_1 - \sqrt{\frac{m}{2}}x_3 \\ -\sqrt{\frac{m}{6}}x_1 + \sqrt{\frac{2m}{3}}x_2 - \sqrt{\frac{m}{6}}x_3 \end{pmatrix}$$

obtenemos:

$$Q_1 = \sqrt{\frac{m}{3}}x_1 + \sqrt{\frac{m}{3}}x_2 + \sqrt{\frac{m}{3}}x_3 \quad (\text{traslación global})$$

$$Q_2 = \sqrt{\frac{m}{2}}x_1 - \sqrt{\frac{m}{2}}x_3 \quad (\text{tensión simétrica})$$

$$Q_3 = -\sqrt{\frac{m}{6}}x_1 + \sqrt{\frac{2m}{3}}x_2 - \sqrt{\frac{m}{6}}x_3 \quad (\text{tensión antisimétrica})$$

El potencial en coordenadas normales será:

$$V = \frac{1}{2} \left[ \frac{k}{m} Q_2^2 + \frac{3k}{m} Q_3^2 \right] = \frac{1}{2} \frac{k}{m} [Q_2^2 + 3Q_3^2]$$

y como:

$$E_{v_2, v_3} = \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} + \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{3k}{m}}$$

entonces:

$$E_{00} = \frac{1}{2} \hbar \cdot \left[ \sqrt{\frac{k}{m}} + \sqrt{\frac{3k}{m}} \right] = \frac{1}{2} \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot (1 + \sqrt{3})$$

$$E_{10} = \frac{3}{2} \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} + \frac{1}{2} \hbar \cdot \sqrt{\frac{3k}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot (3 + \sqrt{3})$$

$$E_{01} = \frac{1}{2} \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} + \frac{3}{2} \hbar \cdot \sqrt{\frac{3k}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot (1 + 3\sqrt{3})$$

### Problema 7.7



Las vibraciones de tensión en la molécula (lineal)  $\text{CO}_2$  pueden describirse aproximadamente mediante un potencial:

$$V(x_1 x_2 x_3) = \frac{1}{2} k (x_1 - x_2)^2 + \frac{1}{2} k (x_2 - x_3)^2$$

en el que  $x_1$  y  $x_3$  son las coordenadas de desplazamiento de los átomos de oxígeno. Determinar el valor de la constante de fuerza  $k$ , en milidinas/Angstrom, sabiendo que en el espectro de IR de esta molécula aparece una banda a  $2400 \text{ cm}^{-1}$  y en el espectro Raman una a  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

Este problema se parece al 7.6, pero al ser las masas diferentes ( $O=16$  u.m.a.;  $C=12$  u.m.a.) hay que empezar por hacer el cambio de escala

$\eta_i = \sqrt{m_i} \cdot x_i$ , con lo que al ser  $(F_{\eta})_j = \frac{(F_x)_j}{\sqrt{m_i m_j}}$ , se tiene:

$$F_x = k \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} ; \quad F_{\eta} = k \begin{pmatrix} 0.0625 & -0.0722 & 0 \\ -0.0722 & 0.1667 & -0.0722 \\ 0 & -0.0722 & 0.0625 \end{pmatrix}$$

Las coordenadas normales se relacionan con la matriz  $N$  que diagonaliza  $F_n$  por:

$$\mathbf{x} = (\mathbf{M}^{-1/2}\mathbf{N})\mathbf{Q} = \mathbf{LQ}$$

Hay que prestar atención a que  $L$  ya no es necesariamente una matriz ortogonal, esto a que  $L^{-1}$  ya no tiene porque ser igual a  $\tilde{L}$ , por tanto  $\mathbf{Q} = (\tilde{\mathbf{N}}\mathbf{M}^{1/2}) \cdot \mathbf{x}$ .

Diagonalizando  $F_n$  mediante el programa JACOBI encontramos:

$$\tilde{\mathbf{N}}\mathbf{F}_n \underset{\mathbf{N}}{=} \begin{pmatrix} -0.369 & -0.707 & 0.603 \\ 0.853 & 0 & 0.522 \\ -0.369 & 0.707 & 0.603 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.229 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0625 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{Q} = (\tilde{\mathbf{N}}\mathbf{M}^{1/2}) \cdot \mathbf{x} = \begin{pmatrix} -0.369 & 0.853 & -0.369 \\ -0.707 & 0 & 0.707 \\ 0.603 & 0.522 & 0.603 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 3.464 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \mathbf{x}$$

luego:

$$Q_1 = -1.477x_1 + 2.954x_2 - 1.477x_3$$

$$Q_2 = -2.828x_1 + 2.828x_3$$

$$Q_3 = 2.412x_1 + 1.809x_2 + 2.401x_3$$

Por tanto, los niveles de energía son  $E(v_1, v_2) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$  con:

$$\epsilon_1 = \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{0.229k}$$

$$\epsilon_2 = \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{0.0625k}$$

$$\epsilon_3 = 0$$

Las energías están en unidades un tanto arbitrarias, ya que se han empleado u.m.a. Vamos a calcular el factor de conversión para obtener  $\epsilon$  en  $\text{cm}^{-1}$  a partir de esos resultados ( $m$  en u.m.a.,  $k$  en milidinas/Angstrom,  $\hbar \approx 1$ ). Para un oscilador lineal armónico  $\Delta E = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$ . La energía,  $\Delta E$ , vendrá expresada en ergios si  $k$  viene expresado en dinas/cm, la masa  $m$  en gramos y  $h$  en ergios.segundo. Así pues:

- $k \left( \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} \right) = k \left( \frac{\text{milidinas}}{\text{A}} \right) \cdot \frac{1 \text{ dina}}{10^3 \text{ milidinas}} \cdot \frac{1 \text{ A}}{10^{-8} \text{ cm}} = 10^5 k \left( \frac{\text{milidinas}}{\text{A}} \right)$
- $m(\text{gramos}) = \frac{m(\text{u.m.a.})}{6.022 \times 10^{23}}$

por tanto:

$$\Delta E_{(\text{erg})} = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{10^5 k_{(\text{mdinas/A})}}{(6.022 \times 10^{23})^{-1} m_{(\text{u.m.a.})}}}$$

La frecuencia viene determinada por la expresión  $\nu(\text{s}^{-1}) = \frac{\Delta E}{h}$  si  $\Delta E$  se expresa en ergios. Por otro lado, el numero de ondas es:

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{\sqrt{6.022 \times 10^{28}}}{2\pi c(\text{cm/s})} \sqrt{\frac{k_{(\text{mdinas/A})}}{m_{(\text{u.m.a.})}}} = 1302.8 \sqrt{\frac{k_{(\text{mdinas/A})}}{m_{(\text{u.m.a.})}}}$$

Por tanto el factor de conversión es 1302.8.

Las primeras transiciones de vibración se producirán entre el estado fundamental  $|0,0,0\rangle$  y los estados  $|1,0,0\rangle$  y  $|0,1,0\rangle$ . Las energías puestas en juego serán:

$$E_{1,0,0} - E_{0,0,0} = 1302.8 \cdot \hbar \cdot \sqrt{0.229 k_{(\text{mdinas/A})}} = \hbar \nu_1$$

$$E_{0,1,0} - E_{0,0,0} = 1302.8 \cdot \hbar \cdot \sqrt{0.0625 k_{(\text{mdinas/A})}} = \hbar \nu_2$$



El número de ondas mayor por tanto mayor energía ( $2400 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponderá a la primera de las dos transiciones y el de menor ( $1300 \text{ cm}^{-1}$ ) a la segunda.

De la primera deducimos:

$$2400 \text{ cm}^{-1} = 1302.8 \sqrt{0.229 k}$$

$$k = \left( \frac{2400}{1302.8} \right)^2 \frac{1}{0.229} = 14.8 \text{ milidinas / Angstrom}$$

De la segunda:

$$1300 \text{ cm}^{-1} = 1302.8 \sqrt{0.0625 k}$$

$$k = \left( \frac{1300}{1302.8} \right)^2 \frac{1}{0.0625} = 15.9 \text{ milidinas / Angstrom}$$

La diferencia permite estimar el grado de aproximación del modelo de potencial (ya que si éste hubiera sido exacto, debería haber salido el mismo resultado). Sus principales defectos son:

- despreciar una de las constantes de fuerza cuadráticas ( $f_{13} \neq 0$ ).
- despreciar los términos de orden superior al cuadrático.

Normalmente la más grave de las dos aproximaciones es la más primera.

Nótese que la coordenada  $Q_1$  es una tensión *antisimétrica* y por consiguiente es activa en IR mientras que la  $Q_2$  es una tensión *simétrica* activa en Raman.



## Capítulo VIII:

# Vibraciones moleculares

---

---

- *Coordenadas de valencia*
  - *Separación de la traslación y la rotación*
  - *Acoplamiento vibración-rotación*
  - *Coordenadas de simetría*
- 

### Teoría Básica

#### 8.1 Coordenadas de valencia.

Para el estudio de las vibraciones moleculares suelen emplearse *coordenadas internas*. Éstas son combinaciones lineales de coordenadas cartesianas relacionadas con las propiedades geométricas de la molécula considerada.

Las coordenadas internas más empleadas son las *coordenadas de valencia* y las *coordenadas de simetría*. Las primeras se relacionan con las distancias y ángulos de enlace de la molécula y las segundas con las operaciones de simetría que puedan definirse en ella. Ambas permiten describir el potencial de vibración molecular en función de un número de constantes de fuerza muy inferior al que se necesita cuando se emplean coordenadas cartesianas.

Empleando notación matricial, cualquier conjunto de coordenadas internas puede representarse como:

$$\mathbf{q} = \mathbb{B} \cdot \mathbf{x} \quad (8.1)$$

siendo  $\mathbf{x}$  un vector columna cuyas componentes son las coordenadas cartesianas de desplazamiento. La matriz de constantes de fuerza  $F_q$ , correspondiente a las coordenadas internas  $q$ , puede obtenerse a partir de la correspondiente a las coordenadas cartesianas,  $F_x$  (si se conoce), o puede representar directamente a un potencial de vibración desconocido:

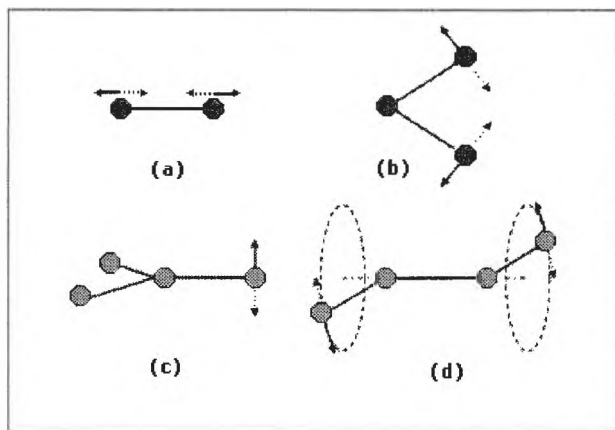
$$V(q_i) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (F_{q_i q_j}) q_i q_j \quad (8.2)$$

Si se eligen de forma adecuada las coordenadas  $q_i$ , puede conseguirse que este potencial sólo contenga términos diagonales:

$$V(q_i) = \frac{1}{2} \sum_i (F_{q_i q_i}) q_i^2 \quad (8.3)$$

por resultar nulas (o despreciables) todas las constantes  $F_{ij}$  con  $i \neq j$ .

Las *coordenadas de valencia* son las variaciones de las longitudes o ángulos de enlace de una molécula respecto a sus valores de equilibrio. Obsérvese que estas coordenadas *no son las propias longitudes o ángulos*, sino los cambios que experimentan estas magnitudes por efecto de la vibración. Las hay de cuatro tipos (figura 8.1):



**Figura 8.1.** Tipos de coordenadas de valencia: a) tensión, b) flexión, c) flexión fuera del plano y d) torsión.

- *Tensión* de enlace. Miden la variación de las longitudes de enlace en la vibración.
- *Flexión* de enlace. Miden la variación del ángulo entre dos enlaces contiguos.
- *Flexión fuera del plano*. Miden la variación del ángulo formado por un enlace y el plano que corresponde a otros dos.
- *Torsión*. Miden la variación del ángulo diedro formado por tres enlaces consecutivos.

El potencial de vibración en coordenadas de valencia,  $q$ , puede expresarse de la forma:

$$V(q_i) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j F_{ij} q_i q_j = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{F}_q \mathbf{q} \quad (8.4)$$

y el operador de energía cinética en la forma:

$$\hat{T}(q_i) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j G_{ij} \hat{p}_i \hat{p}_j = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}}_q \mathbf{G} \mathbf{p}_q \quad (8.5)$$

La ecuación de Schrödinger vibracional expresada en coordenadas de valencia puede resolverse directamente. Esta resolución directa equivale a encontrar una transformación lineal:

$$\mathbf{q} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{Q} \quad (8.6)$$

tal que para las nuevas coordenadas  $Q$  la matriz  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$  sólo tenga términos diagonales:

$$\mathbf{H}(Q) = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \sum_i (\hat{p}_i^2 + \lambda_i Q_i^2) \quad (8.7)$$

La transformación se determina en dos pasos. El primero consiste en buscar la transformación:

$$\mathbf{q} = \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\chi} \quad (8.8)$$

que reduzca a (8.5) a forma diagonal:

$$T(\chi) = \frac{1}{2} \tilde{p}_Q p_Q = \sum_i p_i^2 \quad (8.9)$$

Se puede demostrar que la matriz  $\Lambda$  es la matriz simétrica  $G^{1/2}$ , luego:

$$q = G^{1/2} \cdot \chi \quad (8.10)$$

La obtención de la raíz cuadrada de una matriz sólo resulta trivial con matrices diagonales, para las cuales puede escribirse  $(\Lambda^{1/2})_{ii} = \sqrt{\lambda_{ii}}$ . Como la matriz  $G$  no tiene porqué ser diagonal, su raíz cuadrada ha de obtenerse mediante métodos como el explicado en el apartado 8.1 del texto de teoría. Según éste:

$$G^{1/2} = U \Lambda^{1/2} U^{-1} \quad (8.11)$$

siendo  $U$  una matriz ortogonal que diagonaliza a la matriz  $G$ :  $U^{-1}GU = \Lambda$ . El cálculo informatizado de  $G^{1/2}$  se encuentra incluido dentro del programa WILSON.BAS.

Por otro lado la matriz  $G$  puede hallarse a partir de la definición:

$$G = BM^{-1}\tilde{B} \quad (8.12)$$

siendo  $B$  la matriz que relaciona las coordenadas de valencia con las cartesianas  $q = B \cdot x$ . Así es como se hace en el programa BYG.BAS. Sin embargo, también es posible recurrir a fórmulas explícitas de los elementos  $G_{ij}$  obtenidas por el *método de los vectores de Wilson*. En el caso de las coordenadas de tensión de enlace:

$$q_i = \Delta R_{\alpha\beta} \quad ; \quad q_j = \Delta R_{\beta\gamma}$$

resulta, para los elementos diagonales:

$$G_{ii} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta} \quad (8.13)$$

cuando  $q_i$  y  $q_j$  son tales que tienen el núcleo  $\beta$  común,

$$G_{ij} = \frac{\cos \theta_{\alpha\beta\gamma}}{m_\beta} \quad (8.14)$$

mientras que:

$$G_{ij} = 0 \quad (8.15)$$

cuando las coordenadas de tensión  $q_i$  y  $q_j$  corresponden a enlaces independientes.

La matriz de constantes de fuerza  $F_x$  se obtiene a partir de  $F_q$ , de manera que:

$$F_x = G^{1/2} \cdot F_q \cdot G^{1/2} \quad (8.16)$$

Aunque no es evidente, el producto obtenido,  $F_x$ , resulta ser una matriz simétrica, luego puede encontrarse una matriz ortogonal  $N$  tal que:

$$N^{-1} \cdot F_x \cdot N = \Lambda \quad (8.17)$$

siendo  $f^\epsilon$  una matriz diagonal. En consecuencia, la transformación (8.6) buscada es:

$$q = G^{1/2} N Q = L \cdot Q \quad (8.18)$$

Las coordenadas normales de vibración  $Q_i$  pueden obtenerse, entonces, a partir de las coordenadas de valencia mediante la fórmula:

$$Q = L^{-1} \cdot q \quad (8.19)$$

es decir  $Q_\lambda = \sum (L^{-1})_{\lambda i} q_i$

Es importante subrayar que  $L$  no tiene porqué ser una matriz ortogonal,  $L^{-1} \neq \tilde{L}$ , es decir su matriz inversa no tiene porqué coincidir con su traspuesta.

## 8.2 Separación de la traslación y la rotación.

Cuando se obtienen las coordenadas normales de una molécula a partir de sus  $3N$  coordenadas de desplazamiento se ve que varias de ellas *tienen frecuencia nula*,  $\Lambda_i = 0$ . El número de éstas últimas depende del tipo de molécula: cinco en moléculas lineales, seis en no lineales rígidas y más de seis en moléculas con rotaciones internas que puedan considerarse libres.

La existencia de este tipo de coordenadas normales puede aprovecharse para reducir a priori el orden de las matrices  $F$  y  $G$ . Para ello basta incluir

entre las coordenadas internas directamente a las coordenadas normales de frecuencia nula. De ese modo tanto  $\mathbf{q}$  como  $\mathbf{B}$  pueden separarse en submatrices:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} \mathbf{q}_1 \\ \mathbf{q}_2 \end{pmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_1 \\ \mathbf{B}_2 \end{pmatrix} \quad (8.20)$$

donde  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{B}_1$  se refieren a las  $M$  coordenadas de frecuencia nula y  $\mathbf{q}_2$ ,  $\mathbf{B}_2$  a las restantes. Las matrices  $\mathbf{B}_1$  y  $\mathbf{B}_2$  son por lo tanto rectangulares. Como el potencial de vibración no depende de las coordenadas  $\mathbf{q}_1$ , la matriz  $\mathbb{F}$  debe ser de la forma:

$$\mathbb{F} = \begin{pmatrix} \mathbf{O} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbb{F}_2 \end{pmatrix} \quad (8.21)$$

donde  $\mathbf{O}$  representa una matriz nula de las dimensiones adecuadas y  $\mathbb{F}_2$  es una matriz de constantes de fuerza que se refiere sólo a las  $3N-M$  coordenadas  $\mathbf{q}_2$ .

La matriz  $\mathbf{G}$  tendrá la forma:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_1\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}_1 & \mathbf{B}_1\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}_2 \\ \mathbf{B}_2\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}_1 & \mathbf{B}_2\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}_2 \end{pmatrix} \quad (8.22)$$

si las coordenadas  $\mathbf{q}_2$  se eligen de manera que  $\mathbf{B}_2\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}_1$  y  $\mathbf{B}_1\mathbf{M}^{-1}\tilde{\mathbf{B}}_2$  sean nulas,  $\mathbf{G}$  queda semidiagonalizada también en dos cajas independientes:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{G}_2 \end{pmatrix} \quad (8.23)$$

Cuando  $\mathbb{F}$  y  $\mathbf{G}$  están ambas semidiagonalizadas en dos cajas de iguales dimensiones puede operarse separadamente con las cajas superiores e inferiores, pues la obtención de las coordenadas normales sólo mezclará coordenadas internas de la misma clase. Ello permite obtener, de forma rigurosa, las coordenadas normales a partir de solamente las  $3N-6$  (ó  $3N-5$  en



moléculas lineales) coordenadas internas que acompañan a las de frecuencia nula que, normalmente ni siquiera se toman en cuenta.

### 8.3 Acoplamiento vibración-rotación.

Los efectos principales de la rotación sobre los niveles de vibración de las moléculas diatómicas son, en principio:

- Introducir un término de energía de rotación pura:

$$\Delta E_\ell = \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (8.24)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida.

- Alargar un poco el enlace, tanto más cuanto mayor sea el momento angular.
- Aumentar un poco la constante de fuerza, tanto más cuanto mayor sea el momento angular.

Como ecuación para describir los estados de vibración-rotación de una molécula diatómica puede tomarse:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 S}{dq^2} + \left( \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} + \frac{1}{2} k_e q^2 \right) S(q) = E \cdot S(q) \quad (8.25)$$

cuyas funciones propias  $S(q)$  son prácticamente iguales a las del oscilador armónico y cuyas energías propias  $E_v$ , difieren de las de éste en el término correctivo:

$$\Delta E_\ell = \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (8.26)$$

el cual tiene en cuenta los efectos de la rotación de manera totalmente independiente de los de vibración.

Los efectos en las moléculas poliatómicas son parecidos, pero su estudio detallado resulta mucho más complicado que en el caso de las moléculas diatómicas.

### 8.4 Coordenadas de simetría.

La consideración de la simetría molecular en el estudio de las vibraciones moleculares, permite utilizar el formalismo matemático de la teoría de grupos para clasificar los modos normales de vibración de acuerdo con sus propiedades de simetría. Partiendo de las coordenadas internas y haciendo uso de la simetría, se puede definir un nuevo conjunto de coordenadas que tenga las mismas propiedades de simetría que las coordenadas normales. Estas coordenadas reciben el nombre de *coordenadas de simetría* y, utilizándolas se consigue que las energías cinética,  $G$ , y potencial,  $F$ , queden factorizadas en tantos bloques como especies de simetría tenga el grupo puntual al que pertenezca la molécula. Todo ello se traduce, en la práctica, en que se pueden estudiar las vibraciones pertenecientes a cada especie de simetría de forma independiente de las demás.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Clasificar a la molécula en un grupo de simetría.
- Determinar a que especie de simetría pertenece cada coordenada normal.
- Obtener las coordenadas de simetría. Para obtenerlas basta aplicar a cada coordenada interna el operador proyección:

$$\hat{P}(\Gamma_i) = \sum_R \chi_i(R) \hat{R} \quad (8.27)$$

donde  $R$  son todos los operadores de simetría del grupo y  $\chi_i(R)$  es el carácter de la operación de  $R$  en la  $i$ -ésima representación irreducible.

- El siguiente paso es escribir la relación entre las coordenadas de valencia y las coordenadas de simetría  $\mathbf{S}=\mathbf{U}\cdot\mathbf{q}$
- Obtener la matriz  $F$  para las coordenadas de simetría mediante la expresión:

$$F_S = \mathbf{U} \cdot F_q \cdot \mathbf{U}^{-1}$$

- Obtener la matriz  $G_S$  :

$$G_S = \hat{\mathbf{U}} \cdot G_q \cdot \hat{\mathbf{U}}^{-1}$$

Los problemas relativos a este apartado (8.6, 8.7 y 8.8) sólo pueden resolverse si se poseen conocimientos suficientes de la Teoría de Grupos.

## Ejercicios Resueltos

### Problema 8.1

Obtener la matriz  $G$  para las coordenadas de valencia:

$$q_1 = x_2 - x_1$$

$$q_2 = x_3 - x_2$$

del sistema formado por tres masas iguales moviéndose sobre el eje  $Ox$ .

La matriz  $G$  es el producto:

$$G = B \cdot M^{-1} \cdot \tilde{B}$$

en el que  $B$  representa a la matriz que define a las coordenadas  $q_i$  a partir de las cartesianas. La matriz  $M$  es la que contiene a las masas, esto es:

$$M = \begin{pmatrix} m & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & m \end{pmatrix} \Rightarrow M^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m} \end{pmatrix}$$

Por otro lado,  $q = B \cdot x$ , y en nuestro caso:

$$q_1 = x_2 - x_1$$

$$q_2 = x_3 - x_2$$

por tanto, podemos escribir:

$$\begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

donde  $B = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$

Una vez conocidas las matrices  $B$  y  $M$ , se multiplican para calcular  $G$ :

$$\begin{aligned} G &= \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{m} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{m} & \frac{1}{m} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{m} & \frac{1}{m} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{m} & -\frac{1}{m} \\ -\frac{1}{m} & \frac{2}{m} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

### Problema 8.2



**Obtener las coordenadas normales del sistema formado por tres masas iguales que se mueven sobre el eje OX sometidas al potencial**

$$V(q_1, q_2) = \frac{1}{2}kq_1^2 + \frac{1}{2}kq_2^2$$

**siendo  $q_1 = \Delta r_{12}$  y  $q_2 = \Delta r_{23}$  las coordenadas de valencia para la tensión de los enlaces 1-2 y 2-3.**

En primer lugar tenemos que calcular la matriz  $G$ . En el caso de las coordenadas de tensión de enlace, los elementos diagonales  $G_{ii}$  son:

$$G_{ij} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta}$$

El valor de los no diagonales depende de la situación de las coordenadas  $q_i$  y  $q_j$  consideradas. Si corresponden a enlaces contiguos:

$$G_{ij} = \frac{\cos \theta_{i\beta j}}{m_\beta}$$

donde  $\beta$  es el núcleo común. Cuando  $q_i$  y  $q_j$  no comparten ningún núcleo:

$$G_{ij} = 0$$

En nuestro caso, teniendo en cuenta que las tres masas son iguales y que el ángulo  $\theta_{123}$  es de  $180^\circ$ , obtenemos:

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{m} + \frac{1}{m} & -\frac{1}{m} \\ -\frac{1}{m} & \frac{1}{m} + \frac{1}{m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{m} & -\frac{1}{m} \\ -\frac{1}{m} & \frac{2}{m} \end{pmatrix}$$

Una vez conocida  $G$  tenemos que calcular  $G^{1/2}$ , para lo cual es necesario realizar una diagonalización. Debemos encontrar una matriz  $U$  tal que  $U^{-1}GU = \Lambda$ . Puede hacerse de varias formas, una de ellas empieza por calcular los valores propios de  $G$  igualando a cero el determinante:

$$\begin{vmatrix} \frac{2}{m} - \lambda & -\frac{1}{m} \\ -\frac{1}{m} & \frac{2}{m} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

operando:

$$\left(\frac{2}{m} - \lambda\right)^2 - \frac{1}{m^2} = 0 \Rightarrow \lambda^2 - \frac{4}{m}\lambda + \frac{3}{m^2} = 0$$

$$\lambda = \frac{\frac{4}{m} \pm \sqrt{\frac{16}{m^2} - \frac{12}{m^2}}}{2} = \frac{2}{m} \pm \frac{1}{m}$$

$$\lambda = \frac{3}{m} \quad ; \quad \lambda = \frac{1}{m}$$

por tanto:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{1}{m} & 0 \\ 0 & \frac{3}{m} \end{pmatrix}$$

como es una matriz diagonal  $(\Lambda^{1/2})_{ii} = \sqrt{\lambda_{ii}}$ , de manera que:

$$\Lambda^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{m}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{m}} \end{pmatrix}$$

Por último se hallan los vectores propios correspondientes a los dos valores propios obtenidos. Con ellos se forma la matriz  $U$ , ya que son sus columnas:

- Para  $\lambda = \frac{1}{m}$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{m} U_{11} - \frac{1}{m} U_{21} &= 0 \\ -\frac{1}{m} U_{11} + \frac{1}{m} U_{21} &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow U_{11} = U_{21}$$

Normalizando:

$$U_{11}^2 + U_{21}^2 = 2U_{11}^2 = 1 \Rightarrow U_{11} = U_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

- Para  $\lambda = \frac{3}{m}$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{m} U_{12} - \frac{1}{m} U_{22} &= 0 \\ -\frac{1}{m} U_{12} - \frac{1}{m} U_{22} &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow U_{12} = -U_{22}$$

Normalizando:

$$U_{12}^2 + U_{22}^2 = 2U_{12}^2 = 1 \Rightarrow \begin{cases} U_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ U_{22} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

Ahora ya conocemos la matriz  $\mathbf{U}$ :

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

como  $\mathbf{U}^{-1} = \tilde{\mathbf{U}}$  (por ser  $\mathbf{U}$  una matriz ortogonal):

$$\mathbf{U}^{-1} = \tilde{\mathbf{U}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

En este caso  $\mathbf{U}^{-1}$  coincide con  $\mathbf{U}$ . Es una propiedad sorprendente de algunas matrices (¡no es un error!).

Ahora ya estamos en disposición de calcular  $\mathbf{G}^{1/2} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda}^{1/2} \mathbf{U}^{-1}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{1/2} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{m}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{m}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2m}} & \sqrt{\frac{3}{2m}} \\ \frac{1}{\sqrt{2m}} & -\sqrt{\frac{3}{2m}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{4m}} + \sqrt{\frac{3}{4m}} & \sqrt{\frac{1}{4m}} - \sqrt{\frac{3}{4m}} \\ \sqrt{\frac{1}{4m}} - \sqrt{\frac{3}{4m}} & \sqrt{\frac{1}{4m}} + \sqrt{\frac{3}{4m}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

En definitiva, obtenemos:

$$G^{1/2} = \begin{pmatrix} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \\ \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \end{pmatrix}$$

El siguiente paso es calcular la matriz de constantes de fuerza  $F_x$  a partir de  $F_q$ :

$$F_x = G^{1/2} \cdot F_q \cdot G^{1/2}$$

en nuestro caso  $F_q$  es:

$$F_q = \begin{pmatrix} k & 0 \\ 0 & k \end{pmatrix}$$

por consiguiente:

$$\begin{aligned} F_x &= \begin{pmatrix} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \\ \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k & 0 \\ 0 & k \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \\ \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} k & \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} k \\ \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} k & \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} k \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \\ \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}}\right)^2 k + \left(\frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}}\right)^2 k & 2k \left(\frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}}\right) \left(\frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}}\right) \\ 2k \left(\frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}}\right) \left(\frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}}\right) & \left(\frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}}\right)^2 k + \left(\frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}}\right)^2 k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2k}{m} & \frac{-k}{m} \\ \frac{-k}{m} & \frac{2k}{m} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

luego:



$$F_x = \begin{pmatrix} \frac{2k}{m} & -k \\ -k & \frac{2k}{m} \end{pmatrix}$$

Ahora hay que realizar una segunda diagonalización:

$$N^{-1} \cdot F_x \cdot N = \Lambda$$

Calculamos los valores propios de  $F_x$ :

$$\begin{vmatrix} \frac{2k}{m} - \lambda & -k \\ -k & \frac{2k}{m} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

resolvemos:

$$\left(\frac{2k}{m} - \lambda\right)^2 - \frac{k^2}{m^2} = 0 \Rightarrow \lambda^2 - \frac{4k}{m}\lambda + \frac{3k^2}{m^2} = 0$$

$$\lambda = \frac{\frac{4k}{m} \pm \sqrt{\frac{16k^2}{m^2} - \frac{12k^2}{m^2}}}{2} = \frac{2k}{m} \pm \frac{k}{m} \Rightarrow \begin{cases} \lambda = \frac{3k}{m} \\ \lambda = \frac{k}{m} \end{cases}$$

Por tanto:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{k}{m} & 0 \\ 0 & \frac{3k}{m} \end{pmatrix}$$

Vamos a hallar ahora  $N$  (yuxtaponiendo los vectores propios de  $F_x$ ):

- Para  $\lambda = \frac{k}{m}$

$$\left. \begin{aligned} \frac{k}{m} N_{11} - \frac{k}{m} N_{21} &= 0 \\ -\frac{k}{m} N_{11} + \frac{k}{m} N_{21} &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_{11} = N_{21}$$

Normalizando:

$$N_{11}^2 + N_{21}^2 = 2N_{11}^2 = 1 \Rightarrow N_{11} = N_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

- Para  $\lambda = \frac{3k}{m}$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{k}{m} N_{12} - \frac{k}{m} N_{22} &= 0 \\ -\frac{k}{m} N_{12} - \frac{k}{m} N_{22} &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_{12} = -N_{22}$$

Normalizando:

$$N_{12}^2 + N_{22}^2 = 2N_{12}^2 = 1 \Rightarrow \begin{cases} N_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ N_{22} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

Luego la matriz  $\mathbf{N}$  es:

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Ahora ya estamos en disposición de calcular  $\mathbf{L}$  como  $\mathbf{L} = \mathbf{G}^{1/2} \mathbf{N}$ :

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \\ \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1+\sqrt{3}}{2\sqrt{m}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2m}} & \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2m}} \\ \frac{1}{\sqrt{2m}} & -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2m}} \end{pmatrix}$$

y, como  $\mathbf{q} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{Q}$ , las coordenadas normales  $Q_i$  pueden obtenerse a partir de:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{q}$$

Dado que  $\mathbf{L}$  no tiene por qué ser una matriz ortogonal,  $\mathbf{L}^{-1} \neq \tilde{\mathbf{L}}$ , es necesario determinar la inversa. Para ello basta construir una matriz compuesta por los *menores*<sup>1</sup> de  $\mathbf{L}$ , trasponerla y dividirla por el determinante de  $\mathbf{L}$ .

El determinante es:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2m}} & \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2m}} \\ \frac{1}{\sqrt{2m}} & -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2m}} \end{vmatrix} = \frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{2m}} \frac{1}{\sqrt{2m}} - \frac{1}{\sqrt{2m}} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2m}} = -\frac{\sqrt{3}}{m}$$

por tanto:

$$\mathbf{L}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{-\sqrt{3}/\sqrt{2m}}{-\sqrt{3}/m} & \frac{-\sqrt{3}/\sqrt{2m}}{-\sqrt{3}/m} \\ \frac{-1/\sqrt{2m}}{-\sqrt{3}/m} & \frac{1/\sqrt{2m}}{-\sqrt{3}/m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{m}{2}} & \sqrt{\frac{m}{2}} \\ \sqrt{\frac{m}{6}} & -\sqrt{\frac{m}{6}} \end{pmatrix}$$

como  $\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{q}$ , entonces:

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{m}{2}} & \sqrt{\frac{m}{2}} \\ \sqrt{\frac{m}{6}} & -\sqrt{\frac{m}{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}$$

<sup>1</sup> El menor de cada elemento  $A_{ij}$  de una matriz  $\mathbf{A}$  es el determinante que resulta de eliminar la fila y columna del elemento multiplicado por  $(-1)^{i+j}$ .

o bien:

$$Q_1 = \sqrt{\frac{m}{2}} (q_1 + q_2) \quad \text{tensión simétrica}$$

$$Q_2 = \sqrt{\frac{m}{6}} (q_1 - q_2) \quad \text{tensión antisimétrica}$$

**Problema 8.3**



Los niveles de energía de vibración de una molécula diatómica son:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

siendo  $k$  la constante de fuerza y  $\mu$  la masa reducida:

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

**Obtenga este resultado aplicando el método de las matrices F y G tomando como coordenada de valencia la distancia internuclear. Repita el cálculo tomando como coordenadas internas las coordenadas cartesianas de los dos núcleos de la molécula.**

Los niveles de energía de una molécula diatómica se obtienen en la mayoría de los textos de Química Física a partir del oscilador armónico monodimensional y la separación del movimiento del centro de masas. La ventaja del método propuesto aquí es que se puede aplicar a las moléculas poliatómicas mientras que el de la masa reducida no es aplicable.

En el primer caso tenemos una única coordenada de tensión que vendrá definida por  $q = \Delta r_{12}$ . La matriz G será una matriz de 1x1, de manera que:

$$G = \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right) = \left( \frac{1}{\mu} \right)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida. Obviamente es una matriz diagonal, por tanto:

$$G^{1/2} = \left( \sqrt{\frac{1}{\mu}} \right)$$

Por otro lado la matriz  $F$  será sencillamente:

$$F = (k)$$

y por tanto

$$F_x = G^{1/2} F G^{1/2} = \left( \sqrt{\frac{1}{\mu}} \right) (k) \left( \sqrt{\frac{1}{\mu}} \right) = \left( \frac{k}{\mu} \right)$$

Esta matriz obviamente no necesita ser diagonalizada. Por tanto los niveles de energía que venían dados por la expresión:

$$E_{v_i} = \sum_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\Lambda_{ii}}$$

en nuestro caso son:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

tal como queríamos comprobar.

En el segundo caso tenemos dos coordenadas  $x_1$  y  $x_2$ . El potencial será del tipo:

$$V = \frac{1}{2} k (x_2 - x_1)^2 = \frac{1}{2} k (x_2^2 + x_1^2 - 2x_1x_2)$$

La matriz  $F$  en este caso será:

$$F = \begin{pmatrix} k & -k \\ -k & k \end{pmatrix}$$

Para calcular  $G$  en coordenadas cartesianas, recurrimos a la definición de esta matriz:

$$G_{ij} = \left( B M^{-1} B^T \right)_{ij}$$

La matriz  $M$  es la que contiene a las masas, esto es:

$$M = \begin{pmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix} \Rightarrow M^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2} \end{pmatrix}$$

que ya es una matriz diagonal, por tanto:

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2} \end{pmatrix}$$

y, por consiguiente:

$$G^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{m_1}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{m_2}} \end{pmatrix}$$

El siguiente paso es calcular la matriz de constantes de fuerza  $F_\chi$  a partir de  $F$ :

$$F_\chi = G^{1/2} \cdot F \cdot G^{1/2}$$

esto es:

$$F_\chi = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{m_1}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{m_2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & -k \\ -k & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{m_1}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{m_2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k}{m_1} & \frac{-k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ \frac{-k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} \end{pmatrix}$$

Calculamos sus valores propios:

$$\begin{vmatrix} \frac{k}{m_1} - \lambda & \frac{-k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ \frac{-k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\left(\frac{k}{m_1} - \lambda\right) \cdot \left(\frac{k}{m_2} - \lambda\right) - \left(\frac{-k}{\sqrt{m_1 m_2}}\right)^2 = 0$$

$$\lambda^2 - \lambda k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = 0$$

pero  $\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} = \frac{1}{\mu}$ , entonces:

$$\lambda^2 - \lambda \frac{k}{\mu} = 0 \Rightarrow \lambda \left(\lambda - \frac{k}{\mu}\right) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \lambda = 0 \\ \lambda = \frac{k}{\mu} \end{cases}$$

Como los niveles de energía vienen dados por la expresión:

$$E_{v_i} = \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\Lambda_{ii}}$$

donde los  $\Lambda_{ii}$  son los valores propios, y sólo hay un valor propio no nulo, obtenemos:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

con lo que, tal como cabía esperar, se reencuentra la expresión habitual para los niveles de energía de vibración de una molécula diatómica.

#### Problema 8.4



El HCN es una molécula lineal con distancias de enlace  $d_{\text{CH}} = 1.06 \text{ \AA}$  y  $d_{\text{CN}} = 1.16 \text{ \AA}$ . Los elementos de su matriz  $G$  correspondientes a la coordenada de flexión  $\phi$  (entre los núcleos H-C-N) valen:

$$G_{\phi\phi} = \frac{1}{m_H r_{HC}^2} + \frac{1}{m_N r_{NC}^2} + \frac{1}{m_C} \left( \frac{1}{r_{HC}^2} + \frac{1}{r_{CN}^2} - \frac{2 \cos \phi}{r_{HC} r_{CN}} \right)$$

$$G_{r_{XC}\phi} = \frac{-\text{sen } \phi}{r_{XC} m_C}$$

Obtener, para esta molécula y su derivado deuterado DCN:

a) Las matrices G

b) Las frecuencias fundamentales de vibración (en  $\text{cm}^{-1}$ ) empleando el programa WILSON. Las constantes de fuerza en milidinas/Angstrom valen:  $k_{CH}=5.9$  ;  $k_{CN}=18.0$  ;  $k_{HCN}=0.25$

a) Estamos ante un sistema con tres coordenadas internas de valencia, dos tensiones y una flexión, que denominaremos:

$$Q_1 = \Delta r_{CN} ; Q_2 = \Delta r_{CH} ; Q_3 = \Delta \phi_{HCN}$$

Para construir la matriz G de la molécula HCN utilizaremos las ecuaciones (8.13)-(8.15) en el caso de las coordenadas de tensión de enlace, y para la flexión las que nos proporciona el enunciado del problema. Dado que el programa WILSON.BAS opera con los elementos de G en moles/gramo, las masas deben expresarse en u.m.a. (unidad de masa atómica y *no* unidad atómica de masa, ver sección 6.2), que es lo más cómodo. Por consiguiente:

$$G_{11} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_N} = \frac{1}{12} + \frac{1}{14} = 0.155$$

$$G_{22} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_H} = \frac{1}{12} + \frac{1}{1} = 1.083$$

$$G_{33} = \frac{1}{m_H r_{HC}^2} + \frac{1}{m_N r_{NC}^2} + \frac{1}{m_C} \left( \frac{1}{r_{HC}^2} + \frac{1}{r_{CN}^2} - \frac{2 \cos \phi}{r_{HC} r_{CN}} \right)$$

$$= \frac{1}{1(1.06)^2} + \frac{1}{14(1.16)^2} + \frac{1}{12} \left( \frac{1}{(1.06)^2} + \frac{1}{(1.16)^2} + \frac{2 \cos 180^\circ}{(1.06)(1.16)} \right) = 1.21$$



$$G_{12} = G_{21} = \frac{\cos \phi}{m_C} = \frac{\cos 180^\circ}{12} = -0.08$$

$$G_{13} = G_{31} = \frac{-\text{sen } \phi}{r_{NC}m_C} = \frac{-\text{sen } 180^\circ}{(1.16)12} = 0$$

$$G_{23} = G_{32} = \frac{-\text{sen } \phi}{r_{HC}m_C} = \frac{-\text{sen } 180^\circ}{(1.06)12} = 0$$

entonces:

$$G_{(\text{HCN})} = \begin{pmatrix} 0.155 & -0.08 & 0 \\ -0.08 & 1.08 & 0 \\ 0 & 0 & 1.21 \end{pmatrix}$$

Para el derivado deuterado, suponiendo que las distancias de enlace no se modifican, sólo cambian los elementos  $G_{22}$  y  $G_{23}$ . Calculamos estos elementos:

$$G_{22} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_D} = \frac{1}{12} + \frac{1}{2} = 0.58$$

$$G_{33} = \frac{1}{m_D^2 r_{DC}^2} + \frac{1}{m_N^2 r_{NC}^2} + \frac{1}{m_C} \left( \frac{1}{r_{DC}^2} + \frac{1}{r_{CN}^2} - \frac{2 \cos \phi}{r_{DC} r_{CN}} \right)$$

$$= \frac{1}{2(1.06)^2} + \frac{1}{14(1.16)^2} + \frac{1}{12} \left( \frac{1}{(1.06)^2} + \frac{1}{(1.16)^2} + \frac{2 \cos 180^\circ}{(1.06)(1.16)} \right) = 0.77$$

luego la matriz  $G$  será:

$$G_{(\text{DCN})} = \begin{pmatrix} 0.155 & -0.08 & 0 \\ -0.08 & 0.58 & 0 \\ 0 & 0 & 0.77 \end{pmatrix}$$

b) Suponemos que la matriz  $F$  es una matriz diagonal:

$$F = \begin{pmatrix} 18.0 & 0 & 0 \\ 0 & 5.9 & 0 \\ 0 & 0 & 0.25 \end{pmatrix}$$

común para las dos moléculas.

Utilizando el programa WILSON.BAS obtenemos los siguientes resultados:

HCN		DCN		Asignación
$\lambda_i$	$\nu_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_i$	$\nu_i$ (cm <sup>-1</sup> )	
6.57	3339.3	3.99	2602.1	Tensión C-N
2.61	2104.8	2.22	1942.5	Tensión C-H (D)
0.30	716.5	0.19	571.6	Flexión

De los espectros infrarrojo y Raman del HCN se deduce que las frecuencias fundamentales experimentales se encuentran a 3312 cm<sup>-1</sup>, 2089 cm<sup>-1</sup> y 712 cm<sup>-1</sup>, en muy buen acuerdo con lo calculado. Para el DCN las frecuencias experimentales son 2629 cm<sup>-1</sup>, 1906 cm<sup>-1</sup> y 569 cm<sup>-1</sup>. La causa de la discrepancia entre frecuencias calculadas y experimentales es, sobretudo, la existencia de términos no diagonales en la matriz F que aquí se han despreciado. También influye, aunque en menor medida, el hecho de que el verdadero potencial de vibración no es completamente armónico.

**Problema 8.5**



**Las frecuencias de vibración fundamentales del CO<sub>2</sub> (corregidas para eliminar los efectos de la anarmonicidad), son:**

$$2396 \text{ cm}^{-1} \quad 1354 \text{ cm}^{-1} \quad 673 \text{ cm}^{-1}$$

- a) Determinar, haciendo uso del programa WILSON, el valor de las constantes de fuerza  $k_{11}$ ,  $k_{22}$  y  $k_{33}$  correspondientes a un campo de valencia simple (es decir,  $k_{ij}=0$  si  $i \neq j$ ) cuando:

$$q_1 = \Delta R_{\text{CO}_1} \quad q_2 = \Delta R_{\text{CO}_2} \quad q_3 = \Delta \phi_{\text{OCO}}$$

- b) Corregir el campo de valencia simple con las constantes de fuerza de interacción  $k_{12}$  y  $k_{21}$  que relacionan las dos coordenadas de tensión.
- c) Corregir el resultado precedente añadiendo el efecto de las constantes de fuerza  $k_{13}=k_{23}$
- d) Estudiar los efectos de suponer totalmente independientes las vibraciones de tensión y de flexión.

Para resolver este problema hay que seguir un procedimiento de prueba y error, pues no se pueden calcular las constantes de fuerza de forma directa. El primer paso es calcular la matriz G, para ello podemos emplear el programa BYG.BAS. Este programa necesita como datos las coordenadas cartesianas de equilibrio en Angstrom y la masa en u.m.a., para cada núcleo de la molécula. En la tabla se muestran estos datos que se obtienen de considerar que la molécula es lineal y la distancia de enlace CO de  $1.16 \text{ \AA}$ .

Átomo	n°	x	y	z	Masa
O	1	0	0	0	16
C	2	1.16	0	0	12
O	3	2.32	0	0	16

Además hay que suministrar al programa la definición de las coordenadas de valencia elegidas. En este caso tenemos 3 coordenadas, que son las siguientes:

<i>coordenada</i>	<i>Tipo</i>	<i>Átomos implicados</i>		
$q_1$	tensión	1	2	
$q_2$	tensión	2	3	
$q_3$	flexión	1	2	3

con ello obtenemos:

$$G = \begin{pmatrix} 0.14583 & -0.08333 & 0.00000 \\ -0.08333 & 0.14583 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.34062 \end{pmatrix}$$

Esta matriz también se puede calcular a partir de las ecuaciones (8.13)-(8.15) en el caso de las coordenadas de tensión de enlace y para la flexión las que nos proporciona el enunciado del problema anterior, de manera que:

$$G_{11} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_O} = \frac{1}{12} + \frac{1}{16} = 0.14583$$

$$G_{12} = \frac{\cos 180}{m_C} = \frac{-1}{12} = -0.08333 = G_{21}$$

$$G_{13} = \frac{-\text{sen } 180}{d_{CO} \cdot m_C} = 0 = G_{31}$$

$$G_{22} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_O} = \frac{1}{12} + \frac{1}{16} = 0.14583$$

$$G_{23} = \frac{-\text{sen } 180}{d_{CO} \cdot m_C} = 0 = G_{32}$$

$$G_{33} = \frac{1}{m_O d_{CO}^2} + \frac{1}{m_O d_{CO}^2} + \frac{1}{m_C} \left( \frac{1}{d_{CO}^2} + \frac{1}{d_{CO}^2} - \frac{2 \cos 180}{d_{CO}^2} \right)$$

$$= \frac{2}{m_O d_{CO}^2} + \frac{4}{m_C d_{CO}^2} = \frac{2}{16 (1.16)^2} + \frac{4}{12 (1.16)^2} = 0.34062$$

Se obtiene, como cabía esperar, el mismo resultado que con el programa BYG.BAS.

a) En el primer apartado hay que determinar el valor de las constantes de fuerza  $k_{11}$ ,  $k_{22}$  y  $k_{33}$ . Dado que  $k_{11}$  y  $k_{22}$  son las constantes de fuerza de la tensión C-O, ambas son iguales, con lo que matriz  $F$  es una matriz con sólo dos incógnitas:

$$F = \begin{pmatrix} k_{11} & 0 & 0 \\ 0 & k_{11} & 0 \\ 0 & 0 & k_{33} \end{pmatrix}$$

Utilizamos el programa WILSON.BAS para ensayar valores. Si introducimos:

$$k_{11} = k_{22} = 2$$

$$k_{33} = 1$$

obtenemos:

$$v_1 = 881 \quad v_2 = 760 \quad v_3 = 462$$

resultados muy lejos de los experimentales. Si aumentamos  $k_{11}=k_{22}$ :

$$k_{11} = k_{22} = 10$$

$$k_{33} = 1$$

obtenemos:

$$v_1 = 1971 \quad v_2 = 1034 \quad v_3 = 760$$

Este resultado indica que habría que aumentar  $k_{11}=k_{22}$  y disminuir  $k_{33}$ . Elegimos:

$$k_{11} = k_{22} = 14$$

$$k_{33} = 0.7$$

obtenemos:

$$v_1 = 2332 \quad v_2 = 1223 \quad v_3 = 636$$

Este proceso lo repetimos hasta que la suma de las desviaciones  $(v-v_{cal})^2$  sea mínima. Con un poco de paciencia encontramos que los mejores valores son:

$$k_{11} = k_{22} = 14.8$$

$$k_{33} = 0.785$$

a los que corresponden las frecuencias:

$$v_1 = 2398 \quad v_2 = 1258 \quad v_3 = 674$$

**b)** Este segundo apartado se trata de corregir el campo de valencia simple con las constantes de fuerza de interacción  $k_{12}=k_{21}$  que relacionan las dos coordenadas de tensión.

En una primera aproximación mantenemos los valores anteriores y asignamos a  $k_{12}=1$ , esto es:

$$k_{11} = k_{22} = 14.8$$

$$k_{33} = 0.785$$

$$k_{12} = 1$$

obtenemos:

$$v_1 = 2316 \quad v_2 = 1299 \quad v_3 = 674$$

como nos ha disminuido la primera frecuencia vamos a aumentar  $k_{11}=k_{22}$  y vamos a disminuir ligeramente  $k_{33}$  para mejorar  $v_3$  probamos:

$$k_{11} = k_{22} = 15$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1$$

obtenemos:

$$v_1 = 2332 \quad v_2 = 1308 \quad v_3 = 673$$

El valor de  $k_{33}$  parece bastante bueno, sin embargo se necesitaría aumentar las otras tres constantes, ensayamos los valores:

$$k_{11} = k_{22} = 16$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.4$$

obtenemos:

$$v_1 = 2382 \quad v_2 = 1368 \quad v_3 = 673$$

A la vista de estos resultados vemos que  $v_1$  sigue por debajo del valor experimental pero  $v_2$  está por encima. Vamos a mantener todas las constantes y modificar ligeramente  $k_{12}$ :

$$k_{11} = k_{22} = 16$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.3$$

obtenemos:

$$v_1 = 2390 \quad v_2 = 1360 \quad v_3 = 673$$

Volvemos a modificar  $k_{12}$ :

$$k_{11} = k_{22} = 16$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.2$$

y obtenemos:

$$v_1 = 2398 \quad v_2 = 1356 \quad v_3 = 673$$

Estos valores están muy cerca de los experimentales (2396, 1354 y 673  $\text{cm}^{-1}$ ).

c) Ahora vamos a corregir el resultado precedente añadiendo el efecto de las constantes de fuerza  $k_{13}=k_{23}$ . Elegimos por ejemplo:

$$k_{11} = k_{22} = 16$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.2$$

$$k_{13} = k_{23} = 1$$

obtenemos:

$$\nu_1 = 2398 \quad \nu_2 = 1356 \quad \nu_3 = 607$$

El efecto de estas nuevas constantes de fuerza no es mejorar  $\nu_1$  y  $\nu_2$  sino empeorar el resultado de  $\nu_3$ , por tanto vamos a disminuirla drásticamente e intentaremos modificar las otras constantes. Por ejemplo ensayamos los valores:

$$k_{11} = k_{22} = 16$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.21$$

$$k_{13} = k_{23} = 0.01$$

obtenemos:

$$\nu_1 = 2397 \quad \nu_2 = 1356 \quad \nu_3 = 673$$

Volvemos a modificar las constantes:

$$k_{11} = k_{22} = 15.98$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.21$$

$$k_{13} = k_{23} = 0.01$$



y obtenemos:

$$v_1 = 2396 \quad v_2 = 1355.8 \quad v_3 = 673$$

Volvemos a disminuir  $k_{12}$ ,

$$k_{11} = k_{22} = 15.98$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.205$$

$$k_{13} = k_{23} = 0.01$$

obtenemos:

$$v_1 = 2396.4 \quad v_2 = 1355.6 \quad v_3 = 673.2$$

Vamos a probar a disminuir  $k_{11} = k_{22}$  y  $k_{12}$ ,

$$k_{11} = k_{22} = 15.97$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.2$$

$$k_{13} = k_{23} = 0.01$$

obtenemos:

$$v_1 = 2396.0 \quad v_2 = 1355.0 \quad v_3 = 673$$

Disminuimos un poco más hasta llegar:

$$k_{11} = k_{22} = 15.965$$

$$k_{33} = 0.783$$

$$k_{12} = 1.19$$

$$k_{13} = k_{23} = 0.01$$

obtenemos:

$$\lambda_1 = 3.383475 \quad \nu_1 = 2396.4 \quad (\text{experimental: } 2396)$$

$$\lambda_2 = 1.08077 \quad \nu_2 = 1354.4 \quad (\text{experimental: } 1354)$$

$$\lambda_3 = 0.2669978 \quad \nu_3 = 673.2 \quad (\text{experimental: } 673)$$

por tanto la matriz  $F$  que mejor reproduce las frecuencias experimentales corregidas es:

$$F = \begin{pmatrix} 15.965 & 1.19 & 0.01 \\ 1.19 & 15.965 & 0.01 \\ 0.01 & 0.01 & 0.783 \end{pmatrix}$$

### Problema 8.6



Considérese, para la molécula de benceno (grupo  $D_{6h}$ ) las siguientes coordenadas internas:

- las seis tensiones de enlace  $CC(r_i)$
- las seis tensiones de enlace  $CH(h_i)$
- los doce ángulos de enlace  $CCH(\alpha_i \text{ y } \beta_i)$
- los seis ángulos de torsión  $HCCH(\sigma_i)$

Comprobar que cada uno de los conjuntos (a), (b), (c) y (d) es un conjunto de coordenadas de valencia equivalentes. Calcular el número de vibraciones para cada especie de simetría en cada conjunto de coordenadas equivalentes, y en total. Determinar la forma de las coordenadas de simetría para la especie  $A_{1g}$  y para la  $E_{1u}$ .

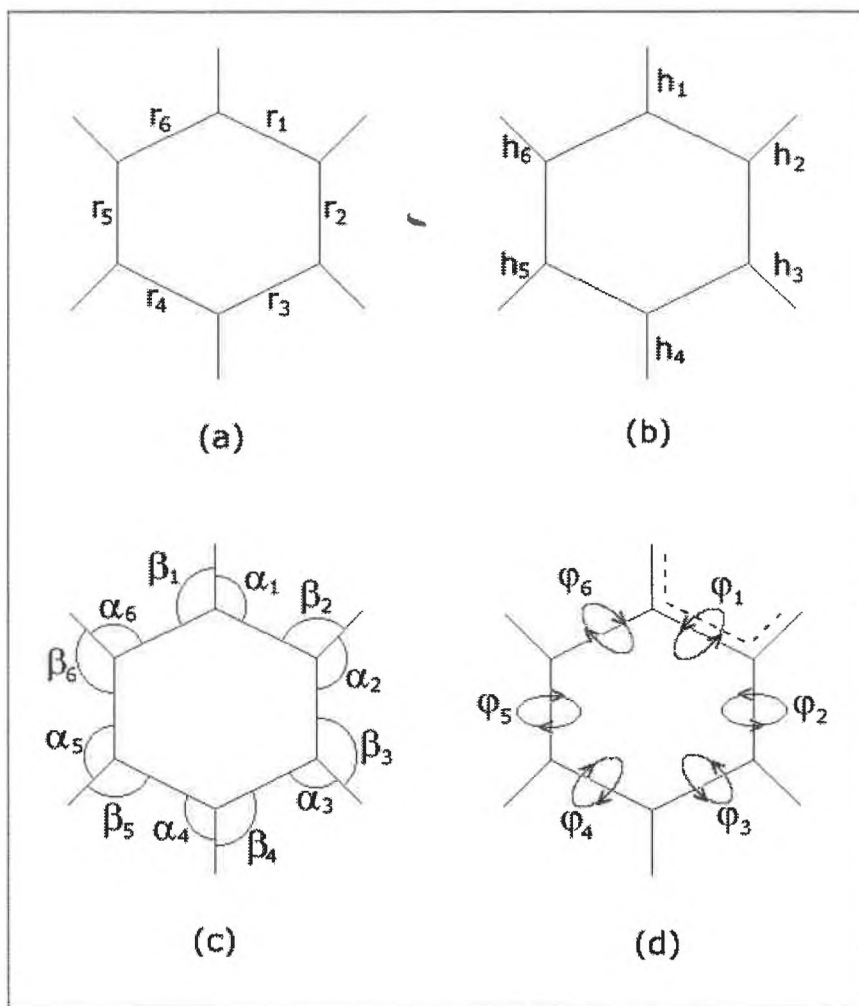
Nota: Este problema sólo podrá resolverlo si dispone de conocimientos suficientes acerca de la teoría de grupos. Tiene que emplear la tabla de caracteres del grupo  $D_{6h}$  que se adjunta.

TABLA DE CARACTERES DEL GRUPO  $D_{6h}$ 

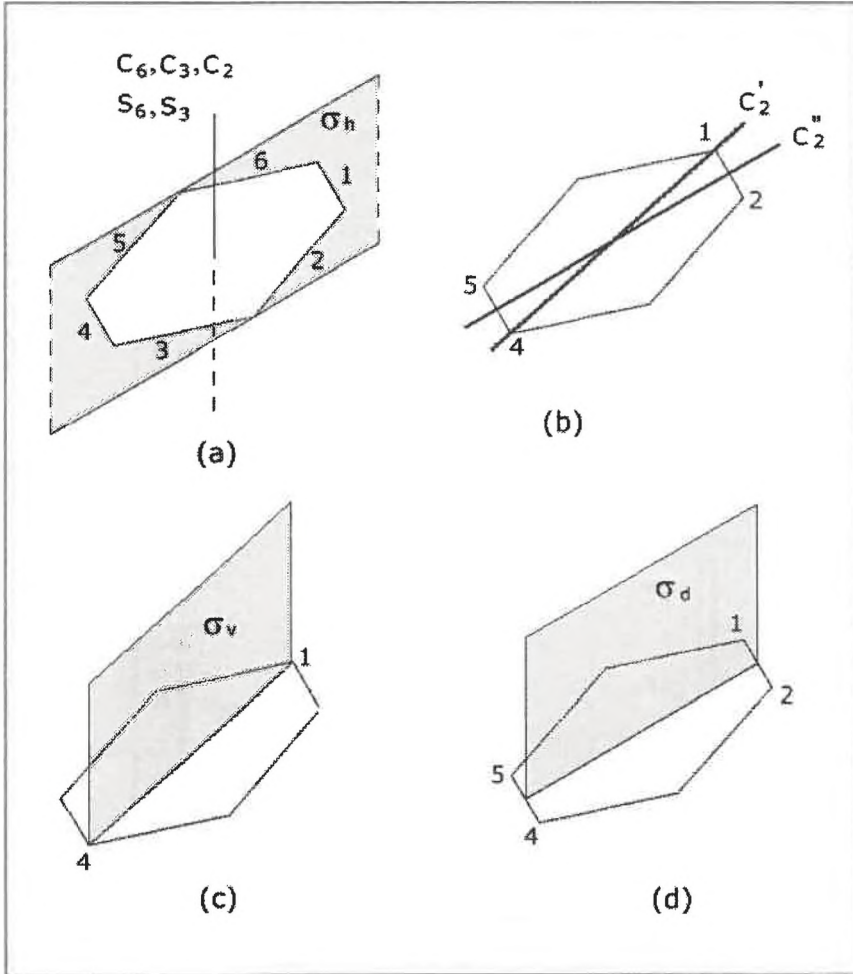
$D_{6h}$	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2^I$	$3C_2^{II}$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$\sigma_d$	$3\sigma_v$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{1u}$	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0

En esta clase de problemas es muy importante definir la nomenclatura empleada sin ambigüedades, y mantenerla invariante a lo largo de todos los cálculos. La que utilizaremos nosotros puede verse en las figuras 8.2 y 8.3.

Un conjunto de coordenadas se consideran *simétricamente equivalentes* cuando es "cerrado" respecto a todas las operaciones de simetría del grupo que se esté considerando. Es decir, cuando las coordenadas se transforman unas en otras por efecto de todas las operaciones de simetría. En las tablas 8.1 a 8.4 se indica el resultado de efectuar, sobre cada coordenada, todas las operaciones de simetría del grupo  $D_{6h}$ . Como el resultado es siempre otra coordenada del mismo conjunto (hubiera servido también una combinación lineal), podemos afirmar que los cuatro conjuntos considerados son simétricamente equivalentes.



**Figura 8.2.** Representaciones gráficas de las coordenadas consideradas: (a) las seis tensiones de enlace CC ( $r_i$ ), (b) las seis tensiones de enlace CH ( $h_i$ ), (c) los doce ángulos de enlace CCH ( $\alpha_i$  y  $\beta_i$ ) y (d) los seis ángulos de torsión HCCH ( $\varphi_i$ )



**Figura 8.3.** Representación de los ejes elegidos para cada operador de rotación (a) y (b), y de los planos correspondientes a los operadores de reflexión (c) y (d). El operador  $\sigma_h$  corresponde, evidentemente, al plano de la molécula.

Clase	Operación	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$
$2C_6$	$C_6$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_1$
	$C_6^5$	$r_6$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$
$2C_3$	$C_3$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_1$	$r_2$
	$C_3^2$	$r_5$	$r_6$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$
$C_2$	$C_2$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_1$	$r_2$	$r_3$
$3C_2'$	$C_2'(1)$	$r_6$	$r_5$	$r_4$	$r_3$	$r_2$	$r_1$
	$C_2'(2)$	$r_2$	$r_1$	$r_6$	$r_5$	$r_4$	$r_3$
	$C_2'(3)$	$r_4$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_6$	$r_5$
$3C_2''$	$C_2''(1)$	$r_1$	$r_6$	$r_5$	$r_4$	$r_3$	$r_2$
	$C_2''(2)$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_6$	$r_5$	$r_4$
	$C_2''(3)$	$r_5$	$r_4$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_6$
$i$	$i$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_1$	$r_2$	$r_3$
$2S_3$	$S_3$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_1$	$r_2$
	$S_3^2$	$r_5$	$r_6$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$
$2S_6$	$S_6$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_1$
	$S_6^5$	$r_6$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$
$3\sigma_v$	$\sigma_v(1)$	$r_6$	$r_5$	$r_4$	$r_3$	$r_2$	$r_1$
	$\sigma_v(2)$	$r_2$	$r_1$	$r_6$	$r_5$	$r_4$	$r_3$
	$\sigma_v(3)$	$r_4$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_6$	$r_5$
$3\sigma_d$	$\sigma_d(1)$	$r_1$	$r_6$	$r_5$	$r_4$	$r_3$	$r_2$
	$\sigma_d(2)$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_6$	$r_5$	$r_4$
	$\sigma_d(3)$	$r_5$	$r_4$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_6$

**Tabla 8.1.** Efecto de las operaciones de simetría del grupo  $D_{6h}$  sobre las coordenadas del conjunto (a)

Clase	Operación	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_5$	$h_6$
$2C_6$	$C_6$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_5$	$h_6$	$h_1$
	$C_6^5$	$h_6$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_5$
$2C_3$	$C_3$	$h_3$	$h_4$	$h_5$	$h_6$	$h_1$	$h_2$
	$C_3^2$	$h_5$	$h_6$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$
$C_2$	$C_2$	$h_4$	$h_5$	$h_6$	$h_1$	$h_2$	$h_3$
$3C_2'$	$C_2'(1)$	$h_1$	$h_6$	$h_5$	$h_4$	$h_3$	$h_2$
	$C_2'(2)$	$h_3$	$h_2$	$h_1$	$h_6$	$h_5$	$h_4$
	$C_2'(3)$	$h_5$	$h_4$	$h_3$	$h_2$	$h_1$	$h_6$
$3C_2''$	$C_2''(1)$	$h_2$	$h_1$	$h_6$	$h_5$	$h_4$	$h_3$
	$C_2''(2)$	$h_4$	$h_3$	$h_2$	$h_6$	$h_1$	$h_5$
	$C_2''(3)$	$h_6$	$h_5$	$h_4$	$h_3$	$h_2$	$h_1$
$i$	$i$	$h_4$	$h_5$	$h_6$	$h_1$	$h_2$	$h_3$
$2S_3$	$S_3$	$h_3$	$h_4$	$h_5$	$h_6$	$h_1$	$h_2$
	$S_3^2$	$h_5$	$h_6$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$
$2S_6$	$S_6$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_5$	$h_6$	$h_1$
	$S_6^5$	$h_6$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_5$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_5$	$h_6$
$3\sigma_v$	$\sigma_v(1)$	$h_1$	$h_6$	$h_5$	$h_4$	$h_3$	$h_2$
	$\sigma_v(2)$	$h_3$	$h_2$	$h_1$	$h_6$	$h_5$	$h_4$
	$\sigma_v(3)$	$h_5$	$h_4$	$h_3$	$h_2$	$h_1$	$h_6$
$3\sigma_d$	$\sigma_d(1)$	$h_2$	$h_1$	$h_6$	$h_5$	$h_4$	$h_3$
	$\sigma_d(2)$	$h_4$	$h_3$	$h_2$	$h_6$	$h_1$	$h_5$
	$\sigma_d(3)$	$h_6$	$h_5$	$h_4$	$h_3$	$h_2$	$h_1$

Tabla 8.2. Efecto de las operaciones de simetría del grupo  $D_{6h}$  sobre las coordenadas del conjunto b).

Clase	Operación	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$
$2C_6$	$C_6$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$
	$C_6^5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$
$2C_3$	$C_3$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$
	$C_3^2$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
$C_2$	$C_2$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
$3C_2$	$C_2(1)$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$
	$C_2(2)$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$
	$C_2(3)$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$
$3C_2'$	$C_2'(1)$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$
	$C_2'(2)$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$
	$C_2'(3)$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$
$i$	$i$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
$2S_3$	$S_3$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$
	$S_3^2$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
$2S_6$	$S_6$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_1$
	$S_6^5$	$\alpha_6$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\beta_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$
$3\sigma_v$	$\sigma_v(1)$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$
	$\sigma_v(2)$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$
	$\sigma_v(3)$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$
$3\sigma_d$	$\sigma_d(1)$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$
	$\sigma_d(2)$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$
	$\sigma_d(3)$	$\beta_6$	$\beta_5$	$\beta_4$	$\beta_3$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\alpha_6$	$\alpha_5$	$\alpha_4$	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$

Tabla 8.3. Efecto de las operaciones de simetría del grupo  $D_{6h}$  sobre las coordenadas del conjunto c).



Clase	Operación	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
2C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub>	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_1$
	C <sub>6</sub> <sup>5</sup>	$\varphi_6$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_6$	$\varphi_4$	$\varphi_5$
2C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
	C <sub>3</sub> <sup>2</sup>	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$
3C <sub>2</sub> <sup>*</sup>	C <sub>2</sub> <sup>*</sup> (1)	$\varphi_6$	$\varphi_5$	$\varphi_4$	$\varphi_3$	$\varphi_2$	$\varphi_1$
	C <sub>2</sub> <sup>*</sup> (2)	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_6$	$\varphi_5$	$\varphi_4$	$\varphi_3$
	C <sub>2</sub> <sup>*</sup> (3)	$\varphi_4$	$\varphi_3$	$\varphi_2$	$\varphi_1$	$\varphi_6$	$\varphi_5$
3C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (1)	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$
	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (2)	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$
	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (3)	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$
i	i	$-\varphi_4$	$-\varphi_5$	$-\varphi_6$	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	$-\varphi_3$
2S <sub>3</sub>	S <sub>3</sub>	$-\varphi_3$	$-\varphi_4$	$-\varphi_5$	$-\varphi_6$	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$
	S <sub>3</sub> <sup>2</sup>	$-\varphi_5$	$-\varphi_6$	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	$-\varphi_3$	$-\varphi_4$
2S <sub>6</sub>	S <sub>6</sub>	$-\varphi_2$	$-\varphi_3$	$-\varphi_4$	$-\varphi_5$	$-\varphi_6$	$-\varphi_1$
	S <sub>6</sub> <sup>5</sup>	$-\varphi_6$	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	$-\varphi_6$	$-\varphi_4$	$-\varphi_5$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	$-\varphi_3$	$-\varphi_4$	$-\varphi_5$	$-\varphi_6$
3 $\sigma_v$	$\sigma_v(1)$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$
	$\sigma_v(2)$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$
	$\sigma_v(3)$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$
3 $\sigma_d$	$\sigma_d(1)$	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$
	$\sigma_d(2)$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$
	$\sigma_d(3)$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$

Tabla 8.4. Efecto de las operaciones de simetría del grupo D<sub>6h</sub> sobre las coordenadas del conjunto d).

Para calcular el número de vibraciones normales de cada especie de simetría que corresponden a un conjunto de coordenadas simétricamente equivalentes se aplica la fórmula:

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{g} \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \cdot \chi(\hat{R}) = \frac{1}{g} \sum_{\text{clases}} g_i \chi_i(\hat{R}) \cdot \chi(\hat{R})$$

en la que  $n(\Gamma_i)$  es el número buscado, y "g" es el *orden del grupo*, esto es el número de sus *operadores*<sup>2</sup> de simetría incluyendo el de identidad  $\hat{E}$  (para el grupo  $D_{6h}$ , vale por consiguiente  $g=24$ ). El símbolo  $\hat{R}$  representa a cada operador de simetría como  $\hat{C}_6$ ,  $\hat{C}_6^5 = \hat{C}_6^{-1}$ ,  $\hat{\sigma}_v(1)$ ,  $\hat{\sigma}_v(2)$ , etc. Obsérvese que  $\hat{C}_6^2$  ó  $\hat{C}_6^3$  no se cuentan, pues ya quedan contados como  $\hat{C}_3$  ó  $\hat{C}_2$ . Por último, la nomenclatura  $\chi_i(\hat{R})$  y  $\chi(\hat{R})$  representa el carácter del operador  $\hat{R}$  en las representaciones  $\chi_i(\hat{R})$  en la i-ésima representación irreducible y  $\chi(\hat{R})$  en la representación engendrada por las coordenadas que se estén considerando.

Los caracteres  $\chi_i(\hat{R})$  se toman de la tabla de caracteres. Para calcular  $\chi(\hat{R})$  hay que sumar "+1" por cada coordenada que  $\hat{R}$  deje invariante, "-1" por cada coordenada que convierta en menos si misma, y "0" por cada coordenada que cambie la considerada en otra. En la tabla 8.5 podemos ver los caracteres  $\chi(\hat{R})$  correspondientes a los cuatro conjuntos de coordenadas analizados:

$\Gamma$	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
a)	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
b)	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
c)	12	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0
d)	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0

**Tabla 8.5.** Caracteres  $\chi(\hat{R})$  correspondientes a los cuatro conjuntos de coordenadas analizados.

<sup>2</sup> NOTA: No confundir el número de operadores de simetría con el número de clases, que es menor.

Con los datos de la tabla 8.5 y la tabla de caracteres del grupo  $D_{6h}$  podemos hallar finalmente, el número de vibraciones de cada especie de simetría en cada conjunto. Por ejemplo, para el conjunto a) tenemos:

$$n(\Gamma_a) = \frac{1}{g} \sum_{\text{clases}} g_i \cdot \chi_i \cdot \chi$$

para  $A_{1g}$  todos los caracteres  $\chi_i$  valen la unidad de manera que:

$$n(A_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 3 \cdot 1 \cdot 0] = 1$$

para  $A_{2g}$ :

$$n(A_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 3 \cdot (-1) \cdot 0] = 0$$

y prescindiendo, en adelante de los términos nulos por tener  $\Gamma_a(\hat{R}) = 0$ :

$$n(B_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(E_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot (-2) \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 0$$

$$n(E_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 1$$

$$n(A_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(A_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 1$$

$$n(E_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 1$$

$$n(E_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot (-2) \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 0$$

por consiguiente:

$$\Gamma(a) = A_{1g} + E_{1g} + B_{2u} + E_{1u}$$

Con las seis coordenadas  $r_i$  ( $i=1-6$ ) podemos construir seis coordenadas de simetría, una  $A_{1g}$  otra  $B_{2u}$ , dos  $E_{2g}$  degeneradas y dos  $E_{1u}$  degeneradas. Operando análogamente con las coordenadas del conjunto (b):

$$n(A_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 1$$

$$n(A_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 0$$

$$n(E_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot (-2) \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 0$$

$$n(E_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 1$$

$$n(A_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(A_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 1$$

$$n(B_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(E_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 1$$

$$n(E_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot (-2) \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 0$$

luego:

$$\Gamma(b) = A_{1g} + E_{2g} + B_{1u} + E_{1u}$$

Operando con las coordenadas del conjunto (c):

$$n(A_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot 1 \cdot 12] = 1$$

$$n(A_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot 1 \cdot 12] = 1$$

$$n(B_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot (-1) \cdot 12] = 0$$

$$n(B_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot (-1) \cdot 12] = 0$$

$$n(E_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 12 + 1 \cdot (-2) \cdot 12] = 0$$

$$n(E_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 12 + 1 \cdot 2 \cdot 12] = 2$$

$$n(A_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot (-1) \cdot 12] = 0$$

$$n(A_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot (-1) \cdot 12] = 0$$

$$n(B_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot 1 \cdot 12] = 1$$

$$n(B_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot 1 \cdot 12] = 1$$

$$n(E_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 12 + 1 \cdot 2 \cdot 12] = 2$$

$$n(E_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 12 + 1 \cdot (-2) \cdot 12] = 0$$

luego:

$$\Gamma(c) = A_{1g} + A_{2g} + 2E_{2g} + B_{1u} + B_{2u} + 2E_{1u}$$

y operando, finalmente con las coordenadas del conjunto (d):

$$n(A_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 1$$

$$n(A_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 0$$

$$n(E_{1g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot (-2) \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 0$$

$$n(E_{2g}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 1$$

$$n(A_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(A_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0$$

$$n(B_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 1$$

$$n(E_{1u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 1$$

$$n(E_{2u}) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot (-2) \cdot 6 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 0$$

luego:

$$\Gamma(d) = A_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{1u}$$

Para encontrar las coordenadas de simetría correspondientes a una especie de simetría no degenerada basta construir el operador de proyección adecuado y aplicarlo a una cualquiera de las coordenadas internas. El operador de proyección correspondiente a una especie de simetría  $\Gamma(i)$  es:

$$\hat{P}(\Gamma_i) = \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \hat{R}$$

siendo  $\chi_i$  los elementos de la tabla de caracteres que correspondan a la especie elegida. Es el caso de la especie  $A_{1g}$  todos los elementos  $\chi_i$  valen la unidad, de manera que:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{A_{1g}} = & \hat{E} + \hat{C}_6 + \hat{C}_6^{-1} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^{-1} + \hat{C}_2 + \hat{C}_2(1) + \hat{C}_2(2) + \hat{C}_2(3) + \hat{C}_2''(1) + \hat{C}_2''(2) + \\ & + \hat{C}_2''(3) + \hat{i} + \hat{S}_3 + \hat{S}_3^{-1} + \hat{S}_6 + \hat{S}_6^{-1} + \hat{\sigma}_h + \hat{\sigma}_d(1) + \hat{\sigma}_d(2) + \hat{\sigma}_d(3) + \hat{\sigma}_v(1) + \\ & + \hat{\sigma}_v(2) + \hat{\sigma}_v(3) \end{aligned}$$

Si lo aplicamos a la coordenada  $r_1$  del conjunto (a) obtenemos:

$$\begin{aligned} P_{A_{1g}} r_1 = & r_1 + r_2 + r_6 + r_3 + r_5 + r_4 + r_6 + r_2 + r_4 + r_1 + r_3 + r_5 + r_4 + \\ & + r_3 + r_5 + r_2 + r_6 + r_1 + r_1 + r_3 + r_5 + r_6 + r_2 + r_4 \\ = & 4r_1 + 4r_2 + 4r_3 + 4r_4 + 4r_5 + 4r_6 \end{aligned}$$

$$P_{A_{1g}} r_1 = 4 (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6)$$

o normalizando con la condición  $\sum C_i^2 = 1$ :

$$q_a(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6)$$

Aplicando el mismo operador de proyección a la primera coordenada del segundo conjunto y normalizando obtenemos:

$$N \cdot \hat{P}_{A_{1g}} \cdot h_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + h_5 + h_6)$$

y análogamente:

$$P_{A_{1g}}\alpha_1 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_6 + \alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_4 + \beta_1 + \beta_3 + \beta_5 + \beta_2 + \beta_4 + \beta_6 \\ + \alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_2 + \alpha_6 + \alpha_1 + \alpha_2 + \beta_2 + \beta_4 + \beta_6 + \beta_1 + \beta_3 + \beta_5$$

$$P_{A_{1g}}\alpha_1 = 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + 2\alpha_4 + 2\alpha_5 + 2\alpha_6 + 2\beta_1 + 2\beta_2 \\ + 2\beta_3 + 2\beta_4 + 2\beta_5 + 2\beta_6$$

$$q_c(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{12}}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6)$$

y:

$$q_d(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

Para especies no degeneradas el resultado de aplicar el proyector a cualquiera de las coordenadas equivalentes es el mismo. Para especies degeneradas se obtienen distintos resultados según que  $P(\Gamma_i)$  se aplique a unas coordenadas o a otras. Así por ejemplo, al ser:

$$\hat{P}_{E_{1u}} = 2\hat{E} + \hat{C}_6 + \hat{C}_6^{-1} - \hat{C}_3 - \hat{C}_3^{-1} + 2\hat{C}_2 - 2\hat{i} + \hat{S}_3 + \hat{S}_3^{-1} + \hat{S}_6 + \hat{S}_6^{-1} - 2\hat{\sigma}_h$$

su aplicación a  $r_1$  da:



$$\hat{P}_{E_{1u}} r_1 = 2r_1 + r_2 + r_6 - r_3 - r_5 + 2r_4 - 2r_4 + r_3 + r_5 + r_2 + r_6 - 2r_1$$

$$\hat{P}_{E_{1u}} r_1 = 2(r_2 + r_6)$$

y a  $r_2$  da:

$$\hat{P}_{E_{1u}} r_2 = 2r_2 + r_3 + r_1 - r_4 - r_6 + 2r_5 - 2r_5 + r_4 + r_6 + r_3 + r_1 - 2r_2$$

$$\hat{P}_{E_{1u}} r_2 = 2(r_1 + r_3)$$

Así, podemos tomar:

$$q_1(E_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 + r_6)$$

$$q_2(E_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 + r_3)$$

Las coordenadas  $q_1 = \sum C_{1i} r_i$  y  $q_2 = \sum C_{2i} r_i$  obtenidas son ya ortogonales, pues cumplen la condición:

$$\langle q_1 | q_2 \rangle = \sum C_{1i} C_{2i} = 0$$

Cuando el operador de proyección conduce a dos coordenadas  $q_1$  y  $q_2$  de la misma especie que no sean ortogonales, es preciso ortogonalizarlas. Puede emplearse para ellos el método estudiado en la sección 4.6 del libro de teoría, o tomando simplemente:

$$q'_1 = N(q_1 + q_2)$$

$$q'_2 = N(q_1 - q_2)$$

ya que:

$$\langle q'_1 | q'_2 \rangle = N^2(\langle q_1 | q_1 \rangle + \langle q_1 | q_2 \rangle + \langle q_2 | q_1 \rangle - \langle q_2 | q_2 \rangle)$$

y si  $q_1$  y  $q_2$  están normalizadas :

$$\langle q_1 | q_1 \rangle = \langle q_2 | q_2 \rangle$$

$$\langle q_1' | q_2' \rangle = 0$$

**Problema 8.7**



Las coordenadas normales de la molécula de agua son las representadas en la figura 8.2 y la tabla de caracteres del grupo  $C_{2v}$  es:

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(zy)$	
$A_1$	1	1	1	1	Z
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	x $R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	y $R_y$

- a) Demostrar que la molécula de agua pertenece al grupo  $C_{2v}$ .
- b) Determinar a que especie de simetría pertenece cada una de las tres vibraciones normales de la molécula de agua.

a) En general, para clasificar a una molécula en un grupo de simetría hay que comenzar por ver que elementos de simetría posee. En el caso que nos ocupa, la molécula de agua, el eje propio de orden superior es un eje  $C_2$  que atraviesa el átomo de oxígeno. Además posee dos planos de simetría, uno de los cuales es el molecular y el otro abarca el átomo de oxígeno y es perpendicular al plano molecular. Así pues la molécula de agua que posee los

elementos de simetría  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  y  $\sigma_v(yz)$  pertenece al grupo  $C_{2v}$  como queríamos demostrar.

b) La molécula de agua tiene  $3n-6=3$  coordenadas normales, que son una tensión simétrica ( $Q_1$ ), una flexión ( $Q_2$ ) y una tensión antisimétrica ( $Q_3$ ), descritas en la figura 8.4.

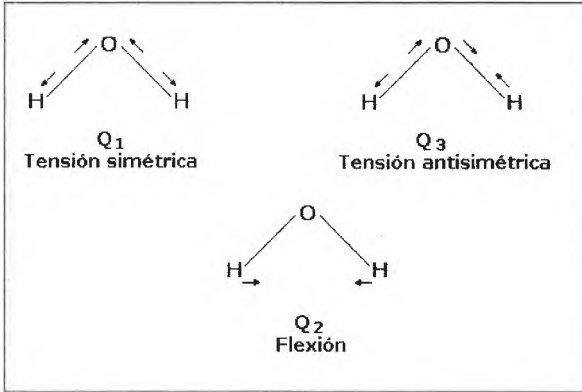


Figura 8.4. Descripción de las coordenadas normales para la molécula de agua.

Comparando los diagramas que aparecen en dicha figura con la tabla de caracteres  $C_{2v}$ , que nos proporciona el enunciado, vamos a ver a que especie de simetría pertenece cada modo normal. Para ello suponemos la molécula situada en el plano  $xz$ , aplicamos los operadores de simetría a cada coordenada y asignamos carácter (+) cuando no cambian y carácter (-) cuando cambian de signo. Obtenemos:

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(zy)$	
$Q_1$	1	1	1	1	$A_1$
$Q_2$	1	1	1	1	$A_1$
$Q_3$	1	-1	1	-1	$B_1$

Por tanto la tensión simétrica y flexión pertenecen a la especie  $A_1$  y la tensión antisimétrica a la  $B_1$ .

**Problema 8.8**



**Partiendo de las coordenadas internas para la molécula de agua  $q_1 = \Delta r_{OH_1}$ ,  $q_2 = \Delta r_{OH_2}$  y  $q_3 = \Delta \alpha_{HOH}$ , hallar las coordenadas de simetría y las matrices  $F_S$  y  $G_S$  que les corresponden. Emplear la tabla de caracteres del problema 8.7.**

Las coordenadas de simetría ( $S_i$ ) se obtienen como combinaciones lineales de las coordenadas de valencia equivalentes ( $q_i$ ), esto es, que se transforman unas en otras por la acción de los operadores de simetría. En nuestro caso puede tomarse  $\Delta r_{OH_1}$  y  $\Delta r_{OH_2}$  como primer conjunto de coordenadas de valencia equivalentes y  $\Delta \alpha_{HOH}$  como segundo conjunto, formado por una sola coordenada. Como éste último conjunto posee únicamente una coordenada y es simétrica respecto a todas las operaciones del grupo, podemos afirmar que  $\Delta \alpha_{HOH}$  es ya una coordenada de simetría  $A_1$ . Para obtener la forma de las coordenadas de simetría en el primer caso basta aplicar a cada coordenada el operador proyección:

$$\hat{P}(\Gamma_i) = \sum_R \chi_i(R) \hat{R}$$

donde  $\hat{R}$  son todos los operadores de simetría del grupo y  $\chi_i(R)$  es el carácter de la operación de  $\hat{R}$  en la  $i$ -ésima representación irreducible. Esto es:

$$\begin{aligned} \hat{P}(A_1) \Delta r_{OH_1} &= (\hat{E} + \hat{C}_2 + \hat{\sigma} + \hat{\sigma}') \Delta r_{OH_1} = \Delta r_{OH_1} + \Delta r_{OH_2} + \Delta r_{OH_1} + \Delta r_{OH_2} \\ &= N (\Delta r_{OH_1} + \Delta r_{OH_2}) \end{aligned}$$

y normalizando con la condición  $\sum_i C_i^2 = 1$ :

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_{OH_1} + \Delta r_{OH_2})$$

Análogamente:

- $\hat{P}(A_2)\Delta r_{OH_1} = (\hat{E} + \hat{C}_2 - \hat{\sigma} - \hat{\sigma}')\Delta r_{OH_1} = \Delta r_{OH_1} + \Delta r_{OH_2} - \Delta r_{OH_1} - \Delta r_{OH_2} = 0$
- $\hat{P}(B_1)\Delta r_{OH_1} = (\hat{E} - \hat{C}_2 + \hat{\sigma} - \hat{\sigma}')\Delta r_{OH_1} = \Delta r_{OH_1} - \Delta r_{OH_2} + \Delta r_{OH_1} - \Delta r_{OH_2}$   
 $= N(\Delta r_{OH_1} - \Delta r_{OH_2})$

y normalizando:

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_{OH_1} - \Delta r_{OH_2})$$

- $\hat{P}(B_2)\Delta r_{OH_1} = (\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma} + \hat{\sigma}')\Delta r_{OH_1} = \Delta r_{OH_1} - \Delta r_{OH_2} - \Delta r_{OH_1} + \Delta r_{OH_2} = 0$

Por tanto, la serie completa de coordenadas de simetría para la vibración de la molécula de agua es:

A <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> = Δα <sub>HOH</sub>
	S <sub>2</sub> = $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_{OH_1} + \Delta r_{OH_2})$
B <sub>1</sub>	S <sub>3</sub> = $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_{OH_1} - \Delta r_{OH_2})$

El siguiente paso es escribir la relación entre las coordenadas de valencia y las coordenadas de simetría  $\mathbf{S} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{q}$ .

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta r_{OH_1} \\ \Delta r_{OH_2} \\ \Delta \alpha_{HOH} \end{pmatrix}$$

Consideremos la matriz  $F$  en coordenadas de valencia:

$$F = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{pmatrix}$$

En ella,  $k_{11}$  y  $k_{22}$  son las constantes de fuerza para la tensión del enlace OH y por tanto deben ser iguales, las designaremos como  $k_r$ . La constante  $k_{33}$  es la constante de fuerza de la flexión del ángulo HOH ( $k_\alpha$ ),  $k_{12}=k_{21}$  es la interacción de la tensión de un enlace con el otro enlace, que representaremos por  $k_{rr}$ . Por último  $k_{13}=k_{31}=k_{23}=k_{32}$  es la constante de interacción de la tensión de un enlace con la flexión del ángulo y la designaremos como  $k_{r\alpha}$ . Esto equivale a escribir la matriz  $F$  como:

$$F = \begin{pmatrix} k_r & k_{rr} & k_{r\alpha} \\ k_{rr} & k_r & k_{r\alpha} \\ k_{r\alpha} & k_{r\alpha} & k_\alpha \end{pmatrix}$$

La matriz  $F$  para el nuevo conjunto de coordenadas, esto es para las coordenadas de simetría, la podemos obtener fácilmente sin más que aplicar:

$$F_S = U \cdot F_Q \cdot U^{-1}$$

siendo  $U$  la matriz de transformación entre los dos conjuntos de coordenadas.

La inversa de la matriz  $U$  es simplemente su transpuesta, puesto que  $U$  describe una transformación ortogonal lineal, por tanto, para el caso del agua:

$$F_S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_r & k_{rr} & k_{r\alpha} \\ k_{rr} & k_r & k_{r\alpha} \\ k_{r\alpha} & k_{r\alpha} & k_\alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{ra} & \frac{1}{\sqrt{2}}(k_r + k_{rr}) & \frac{1}{\sqrt{2}}(k_r - k_{rr}) \\ k_{ra} & \frac{1}{\sqrt{2}}(k_{rr} + k_r) & \frac{1}{\sqrt{2}}(k_{rr} - k_r) \\ k_a & \frac{2}{\sqrt{2}}k_{ra} & 0 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} k_a & \sqrt{2}k_{ra} & 0 \\ \sqrt{2}k_{ra} & k_r + k_{rr} & 0 \\ 0 & 0 & k_r - k_{rr} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Nótese que la matriz  $F$  resulta factorizada en un bloque  $2 \times 2$  para las dos vibraciones  $A_1$  y en un bloque unidimensional para la vibración única de la especie  $B_1$ .

La matriz  $G_S$  puede determinarse por un procedimiento análogo al empleado para la matriz  $F_S$ . Así se cumple:

$$G_S = U \cdot G_q \cdot U^{-1}$$

Para la molécula de agua la matriz  $G$  vendrá dada, teniendo en cuenta que es una matriz simétrica y que  $g_{11} = g_{22}$  y  $g_{13} = g_{23}$ , por:

$$G_q = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{11} & g_{13} \\ g_{13} & g_{13} & g_{33} \end{pmatrix}$$

por tanto el resultado de la multiplicación matricial será:

$$G_S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{11} & g_{13} \\ g_{13} & g_{13} & g_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{13} & \frac{1}{\sqrt{2}}(g_{11} + g_{12}) & \frac{1}{\sqrt{2}}(g_{11} - g_{12}) \\ g_{13} & \frac{1}{\sqrt{2}}(g_{12} + g_{11}) & \frac{1}{\sqrt{2}}(g_{12} - g_{11}) \\ g_{33} & \frac{2}{\sqrt{2}}g_{13} & 0 \end{pmatrix} \\
 = \begin{pmatrix} g_{33} & \sqrt{2}g_{13} & 0 \\ \sqrt{2}g_{13} & g_{11} + g_{12} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11} - g_{12} \end{pmatrix}$$

La ventaja de este método es que ahora se puede operar separadamente para cada especie de simetría. En el caso del agua, tenemos por un lado las dos vibraciones  $A_1$  para las cuales las matrices F y G serán:

$$F = \begin{pmatrix} k_\alpha & \sqrt{2}k_{r\alpha} \\ \sqrt{2}k_{r\alpha} & k_r + k_{r'r'} \end{pmatrix} ; \quad G = \begin{pmatrix} g_{33} & \sqrt{2}g_{13} \\ \sqrt{2}g_{13} & g_{11} + g_{12} \end{pmatrix}$$

y por otro la  $B_1$  para la cual las matrices F y G son unidimensionales:

$$F = (k_r - k_{r'r'}) ; \quad G = (g_{11} - g_{12})$$



## Capítulo IX:

# Origen del Enlace Químico y del Potencial Internuclear de las Moléculas

---

---

- *Separación de movimientos electrónicos y nucleares*
- *Funciones de onda electrónicas de las moléculas*
- *La molécula ion de hidrógeno*
- *Métodos de combinación lineal*
- *Soluciones aproximadas en el sistema  $H_2^+$*

---

## Teoría Básica

### 9.1 Separación de movimientos electrónicos y nucleares.

Las moléculas están formadas por núcleos y electrones unidos como consecuencia del comportamiento cuántico de los electrones. El comportamiento cuántico es tanto más acusado cuanto más pequeña es la masa, de manera que, para estudiar las moléculas, se puede considerar que los núcleos son aproximadamente partículas clásicas y los electrones entes cuánticos. Ello conduce a la conclusión de que el movimiento de los núcleos se efectúa bajo el potencial obtenido sumando la energía electrónica (de naturaleza mecanocuántica) y la energía electrostática de repulsión internuclear (de naturaleza clásica):

$$V_{\text{nuc}}(\vec{R}_A) = E_{\text{el}}(\vec{R}_A) + E_{\text{rep}}(\vec{R}_A) \quad (9.1)$$

siendo  $E_{el}$  el valor propio de la ecuación:

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \cdot \psi_{el} \quad (9.2)$$

con:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{\mu}^{el} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_A^{nuc.} \sum_{\mu}^{el.} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A\mu}} + \sum_{\nu > \mu} \sum_{\mu} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\mu\nu}} \quad (9.3)$$

y

$$E_{rep} = \sum_{B > A} \sum \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (9.4)$$

La existencia de una molécula está determinada por la existencia de mínimos suficientemente profundos en el potencial (9.1), cuya situación determina las geometrías de equilibrio posibles (esto es, los distintos conformeros).

Mientras que los núcleos no se alejen demasiado de sus posiciones de equilibrio, el potencial internuclear (9.1) se puede representar con suficiente aproximación como un potencial armónico generalizado:

$$V_{nuc}(\vec{R}_A) = V(q_i) = V_e + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j F_{ij} q_i q_j \quad (9.5)$$

en donde  $q_i$  pueden ser coordenadas de valencia o cartesianas de desplazamiento,  $V_e$  es el potencial (9.1) calculado en una geometría de equilibrio  $\{R_A^e\}$  y  $F_{ij}$  son las constantes de fuerza:

$$F_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{R_A^e} \quad (9.6)$$

Las constantes de fuerza diagonales  $F_{ii}$  se pueden determinar por vía teórica aplicando la expresión:

$$F_{ii} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} 2 \left[ \frac{V_i(\epsilon) - V_e}{\epsilon^2} \right] \quad (9.7)$$

en donde  $V_i(\epsilon)$  es el potencial calculado con  $q_i = \epsilon$  y  $q_{j \neq i} = 0$ . El valor de  $\epsilon$  debe ser pequeño para que se cumpla la hipótesis de armonicidad, pero no tan pequeño que (9.7) carezca de sentido por la acumulación de errores en la diferencia  $V_i(\epsilon) - V_e$ . También es fundamental usar unos datos de equilibrio

$R_A^e$  suficientemente precisos.

Para determinar los valores de constantes de fuerza no diagonales,  $F_{ij}$  basta calcular la energía electrónica con  $q_i = q_j = \epsilon$  y  $q_k = 0$  si  $k \neq i, j$ . El potencial para esta geometría se puede calcular como:

$$V_{ij}(\epsilon) = V_e + \frac{1}{2}(F_{ii}\epsilon^2 + F_{jj}\epsilon^2 + F_{ij}\epsilon^2 + F_{ji}\epsilon^2) \quad (9.8)$$

Como  $F_{ij} = F_{ji}$  y como  $F_{ii}$  y  $F_{jj}$  se pueden suponer calculados por (9.7), podemos despejar:

$$F_{ij} = \frac{V_{ij}(\epsilon) - V_e}{\epsilon^2} - \frac{1}{2}(F_{ii} + F_{jj}) \quad (9.9)$$

## 9.2 Funciones de onda electrónicas de las moléculas.

La ecuación de Schrödinger electrónica molecular (9.2) se plantea por lo común en *unidades atómicas*:

$$\left( \sum_{\mu} -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_A \sum_{\mu} \frac{Z_A}{r_{A\mu}} + \sum_{v>\mu} \sum_{\mu} \frac{1}{r_{\mu v}} \right) \Psi_{el} = E_{el}(\mathbf{R}_A) \cdot \Psi_{el} \quad (9.10)$$

y sólo es resoluble por métodos exactos cuando corresponde a un solo electrón. Pero en la actualidad hay medios para obtener soluciones de (9.10) casi tan aproximadas como se quiera, al menos para sistemas con un número moderado de electrones.

La mayoría de los métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica molecular están basados en el *principio variacional*, que aunque no da por sí mismo la solución de la ecuación de Schrödinger, sirve para seleccionar entre varias soluciones plausibles cuál es la mejor. Cuando las soluciones aproximadas de una ecuación de Schrödinger dependen de algún parámetro,  $p$ , el principio variacional permite decidir cual es su mejor valor,  $p_0$ , que estará determinado por la condición necesaria de mínimo:

$$\left( \frac{\partial \tilde{E}}{\partial p} \right)_{p_0} = \left( \frac{\partial}{\partial p} \int \Psi(p)^* \hat{H} \Psi(p) d\tau \right)_{p_0} = 0 \quad (9.11)$$

Cuando los sistemas son polielectrónicos, la forma más sencilla para la función  $\psi$  es un producto simple de espinorbitales monoeléctronicos:

$$\tilde{\Psi} = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdots \phi_n(n) \quad (9.12)$$

Sin embargo, para que se cumpla el principio de antisimetría es conveniente construir el determinante de Slater:

$$\tilde{\Psi} = N \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (9.13)$$

Cuando los espinorbitales  $\phi_i(\mu)$  son ortonormales, la constante de normalización del determinante (9.13) vale:

$$N = (n!)^{-1/2} \quad (9.14)$$

y la energía aproximada que le corresponde es:

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \sum_{i < j} \sum (J_{ij} - K_{ij}) \quad (9.15)$$

con los parámetros  $H_{ii}^c, J_{ij}, K_{ij}$  determinados por los orbitales  $\phi_i$ :

$$H_{ii}^c = \int \phi_i^*(\mu) \left[ -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \right] \phi_i(\mu) d\tau_{\mu} \quad (9.16)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_i(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j^*(\nu) \phi_j(\nu) d\tau_{\mu} d\tau_{\nu} \quad (9.17)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_j(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j^*(\nu) \phi_i(\nu) d\tau_{\mu} d\tau_{\nu} \quad (9.18)$$

y con las integrales incluyendo a la coordenada de espín,  $d\tau = dV d\sigma$

### 9.3 La molécula ion de hidrógeno.

Es la más simple de todas las moléculas. Está formada por dos núcleos de hidrógeno y un solo electrón,  $H_2^+$ . Su importancia radica en que es la única molécula cuya ecuación de Schrödinger electrónica puede resolverse de forma exacta.

Llamando  $r_a$  y  $r_b$  a las distancias del electrón a cada núcleo, el hamiltoniano electrónico es, en unidades atómicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \quad (9.19)$$

La ecuación de Schrödinger electrónica del  $H_2^+$  se resuelve en *coordenadas esferoidales*  $\lambda$ ,  $\mu$  y  $\varphi$ . Las dos primeras se definen a partir de las distancias  $r_a$ ,  $r_b$  del electrón a los núcleos A y B (véase figura 9.1):

$$\lambda = (r_a + r_b) / R \quad (9.20)$$

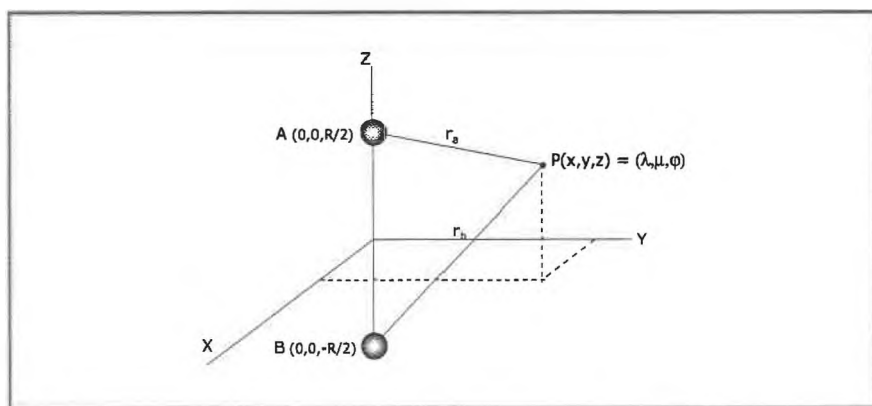
$$\mu = (r_a - r_b) / R \quad (9.21)$$

siendo R la distancia entre los dos núcleos. La coordenada esferoidal  $\varphi$  es idéntica a su homónima de las coordenadas polares esféricas:

$$\varphi = \arctg\left(\frac{y}{x}\right) \quad (9.22)$$

Las relaciones entre estas coordenadas y las cartesianas son:

$$x = \left[ \frac{R}{2} \cos \varphi \right] \cdot \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \quad (9.23)$$



**Figura 9.1.** Sistema de coordenadas empleado en el estudio de la molécula-ion de hidrógeno (coordenadas *esferoidales*).

$$y = \left[ \frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \right] \cdot \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \quad (9.24)$$

$$z = \frac{R}{2} \cdot \lambda \mu \quad (9.25)$$

y a partir de éstas, es fácil determinar (véase problema 9.2) la forma del elemento de volumen y la del operador laplaciano en coordenadas esferoidales:

$$dV = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi \quad (9.26)$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 = \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} & \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial}{\partial \mu} \left( (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \end{aligned} \quad (9.27)$$

Empleando estas coordenadas, la ecuación de Schrödinger electrónica del  $H_2^+$  es:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{2}{R(\lambda + \mu)} - \frac{2}{R(\lambda - \mu)} \right] \psi_R(\lambda, \mu, \varphi) = E_R \cdot \psi_R(\lambda, \mu, \varphi) \quad (9.28)$$

y puede resolverse por el método de separación de variables.

#### 9.4 Métodos de combinación lineal.

La generalización de la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica del  $H_2^+$  a moléculas más complicadas es prácticamente imposible. Sin embargo, tanto el  $H_2^+$  como cualquier otra molécula pueden estudiarse mediante métodos aproximados basados en el *principio variacional*, que puede combinarse con la suposición de que la función de prueba  $\tilde{\psi}$  sea una combinación lineal de funciones  $\chi_p$  conocidas, que constituyen lo que se llama la "base" del cálculo aproximado:

$$\tilde{\psi} = \sum_p C_p \chi_p \quad (9.29)$$

Denominando  $H_{pq}$  a las integrales:

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H}_{el} \chi_q d\tau_1 \cdots d\tau_n \quad (9.30)$$

la energía aproximada de una molécula con un solo electrón vale:

$$\tilde{E} = \sum_p \sum_q C_p C_q \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q d\tau = \sum_p \sum_q C_p C_q H_{pq} \quad (9.31)$$

La ecuación (9.11) permitiría obtener entonces, igualando a cero las derivadas de (9.31) respecto a los coeficientes  $C_p$ , tantas ecuaciones homogéneas como funciones compongan la base:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial C_p} = \sum_q C_q (H_{pq} + H_{qp}) = 0 \quad (p = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.32)$$

Además, como normalmente  $H_{qp} = H_{pq}$ , estas ecuaciones equivalen a:

$$\sum_q C_q H_{pq} = 0 \quad (p = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.33)$$

No obstante, las igualdades (9.32) ó (9.33) *no son del todo correctas*, pues en su obtención se ha "olvidado" que escribir el principio variacional en la forma (9.11) da por supuesto que la función de prueba  $\tilde{\psi}$  *está normalizada*.

La minimización de  $\tilde{E}$  respecto a los coeficientes  $C_p$  por consiguiente, debe llevarse a cabo introduciendo en los cálculos la condición de normalización. Esto puede hacerse por aplicación del método de los multiplicadores de Lagrange, o bien directamente (véase problema 9.6).

Empleando el método de los multiplicadores se llega a las ecuaciones:

$$\sum_{p=1}^{p=n} C_p (H_{pq} - \lambda S_{pq}) = 0 \quad (q = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (9.34)$$

en las que  $S_{pq}$  y  $H_{pq}$  son las integrales:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau \quad (9.35)$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q d\tau \quad (9.36)$$

y  $n$  representa el número de funciones de base empleadas. Un sistema así posee soluciones distintas de la trivial  $C_p=0$ , sólo para los valores de  $\lambda$  que anulen el "determinante secular":

$$\det |H_{pq} - \lambda S_{pq}| = 0 \quad (9.37)$$

La resolución del sistema para cada uno de los valores de  $\lambda$  determinados por (9.37) permite obtener un conjunto de soluciones variacionales de la ecuación de Schrödinger que se esté tratando. Entre éstas se deberá seleccionar la adecuada, que normalmente será la correspondiente al valor mas bajo de la energía  $\tilde{E}$ .

### 9.5 Soluciones aproximadas en el sistema $H^{2+}$ .

El método más sencillo para abordar la obtención aproximada de un orbital molecular es el de combinación lineal de orbitales atómicos. Para aplicarlo en el caso de la molécula-ion de hidrógeno se supone (en la versión más sencilla) que la función de prueba es:

$$\tilde{\Psi} = C_A \phi_A + C_B \phi_B \quad (9.38)$$

con  $\phi_A$  y  $\phi_B$  orbitales hidrogenoides  $1s$  centrados, respectivamente, en los núcleos A y B. Esta función de prueba conduce, suponiendo normalizadas las funciones de base  $\phi_A$  y  $\phi_B$  a las ecuaciones seculares:

$$\left. \begin{aligned} (\alpha - \tilde{E})C_A + (\beta - \tilde{E}S)C_B &= 0 \\ (\beta - \tilde{E}S)C_A + (\alpha - \tilde{E})C_B &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9.39)$$

en las que:

$$S_{12} = \int \phi_A \phi_B d\tau = S \quad (9.40)$$

$$H_{12} = \int \phi_A \hat{H} \phi_B d\tau = \beta \quad (9.41)$$

$$H_{11} = \int \phi_A \hat{H} \phi_A d\tau = \alpha \quad (9.42)$$



y, por supuesto:

$$H_{22} = H_{11} ; H_{21} = H_{12} ; S_{21} = S_{12}$$

El sistema de ecuaciones homogéneas obtenido sólo posee solución no nula si su determinante es cero, es decir si:

$$\tilde{E} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (9.43)$$

o bien si:

$$\tilde{E} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (9.44)$$

Resolviendo el sistema para cada una de las dos posibilidades se comprueba que a la energía (9.43)- que es la más baja, por ser  $\beta$  una integral con valor negativo - le corresponde la función de onda:

$$\tilde{\Psi}_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_A + \phi_B) \quad (9.45)$$

y a la energía (9.44) la función de onda:

$$\tilde{\Psi}_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi_A - \phi_B) \quad (9.46)$$

Las integrales de tipo (9.40), (9.41) y (9.42) se calculan empleando las coordenadas esféricas  $\lambda$  y  $\mu$ , introducidas en conexión con la resolución "exacta" de este problema. Los resultados son funciones de la distancia internuclear  $R$  y del exponente  $\xi$  asignado a los orbitales  $1s$ :

$$S = e^{-\xi R} \left( 1 + \xi R + \frac{\xi^2 R^2}{3} \right) \quad (9.47)$$

$$\alpha = H_{11} = H_{22} = \frac{\xi^2}{2} - \xi - \frac{1}{R} + e^{-2\xi R} \left( \xi + \frac{1}{R} \right) \quad (9.48)$$

$$\beta = H_{12} = \frac{-\xi^2 S}{2} + \xi(\xi - 2)(1 + \xi R) e^{-\xi R} \quad (9.49)$$

## Ejercicios Resueltos

### Problema 9.1



La energía total  $E = E_{el} + E_{rep}$  de la molécula de dióxido de carbono (lineal, con el núcleo de carbono en su centro) vale, en función de las distancias de enlace CO(1) y CO(2) expresadas en Angstroms:

CO(1)	CO(2)	$E_{total}$ (u.a.)	Observaciones
1.158	1.158	-187.327981	Mínimo energético absoluto
1.168	1.168	-187.327529	Alargamiento simétrico
1.148	1.148	-187.327563	Acortamiento simétrico
1.168	1.158	-187.327779	Alargamiento de un solo enlace
1.148	1.158	-187.327796	Acortamiento de un solo enlace

A partir de estos datos (obtenidos con el programa MICROMOL y base 4-31G), calcular:

a) Las constantes de fuerza  $k_{11} = k_{22}$  y  $k_{12}$  del potencial que determina las vibraciones lineales de la molécula:

$$V(q_1, q_2) = \frac{1}{2} k_{11} (q_1^2 + q_2^2) + k_{12} q_1 q_2$$

b) Los números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las dos vibraciones de tensión de la molécula y sus *modos normales*.

c) Estimar el orden de magnitud de los efectos de la anarmonicidad en esas vibraciones, y compararlos con el efecto de despreciar la constante de fuerza  $k_{12}$ .

Una vez calculadas las constantes  $k_{ij}$  haga el planteamiento del problema analíticamente, y los cálculos mediante el programa WILSON.

Los datos suministrados en el enunciado transformados a unidades atómicas se muestran en la tabla 9.1. En ella las coordenadas  $q_1$  y  $q_2$  se obtienen por diferencia entre los diferentes valores de distancias de enlace y la distancia de enlace en el mínimo energético absoluto. Por otro lado, dado que el potencial de vibración:

$$V(q_1, q_2) = \frac{1}{2} k_{11} (q_1^2 + q_2^2) + k_{12} q_1 q_2$$

vale cero cuando  $q_1=q_2=0$ , debemos interpretar que el potencial de vibración es la variación de la energía total respecto a su valor en  $q_1=q_2=0$ .

$i$	$q_1 \times 10^2$ (u.a.)	$q_2 \times 10^2$ (u.a.)	$E_{total}$	$V(q_1, q_2) \times 10^4$ (u.a.)
0	0	0	-187.327981	0
1	1.8897	1.8897	-187.327529	4.52
2	-1.8897	-1.8897	-187.327563	4.18
3	1.8897	0	-187.327779	2.02
4	-1.8897	0	-187.327796	1.85

**Tabla 9.1.** Valores de las coordenadas  $q_1$  y  $q_2$  y del potencial de vibración en unidades atómicas.

a) Si no hubiera anarmonicidad, es decir, si el potencial de vibración tuviera exactamente la forma supuesta, debería cumplir que:

$$V(q_1, 0) = \frac{1}{2} k_{11} q_1^2$$

por tanto,

$$k_{11} = \frac{2 \cdot V(q_1, 0)}{q_1^2}$$

Con los datos suministrados podemos obtener dos valores algo distintos para  $k_{11}$ :

- con  $q_1 = 1.8897 \cdot 10^{-2}$  u.a. , entonces  $k_{11}(+) = 1.13$  u.a.
- con  $q_1 = -1.8897 \cdot 10^{-2}$  u.a. , entonces  $k_{11}(-) = 1.04$  u.a.

como constante de fuerza se debe tomar la media, esto es:

$$\bar{k} = 1.09 \pm 0.05 \text{ u.a.} \xrightarrow[\text{u.a.}]{\times 15.569 \frac{\text{millidinas} \cdot \text{\AA}^{-1}}{\text{u.a.}}} \bar{k}_{11} = 16.9 \text{ millidinas} \cdot \text{\AA}^{-1}$$

donde la constante de fuerza se ha pasado a millidinas \* Angstroms<sup>-1</sup> por ser ésta la unidad habitual en los trabajos sobre espectroscopía de vibración.

Para obtener el valor de la constante no diagonal  $k_{12}$  podemos aplicar:

$$V(q_2 = q_1) = \frac{1}{2} k_{11} (2q_1^2) + k_{12} q_1^2$$

de donde obtenemos:

$$k_{12} = \frac{V(q_2 = q_1)}{q_1^2} - k_{11}$$

Cuando se obtiene  $k_{12}$  por este procedimiento se presenta el problema de decidir que valor de  $k_{11}$  conviene emplear  $k_{11}(+)$ ,  $k_{11}(-)$  o  $\bar{k}_{11}$ . El resultado depende mucho de la forma de operar, debido a que se obtiene como diferencia de dos números parecidos. Con los datos de alargamiento simétrico conviene usar  $k_{11}(+)$  y con los de acortamiento  $k_{11}(-)$ . Con ellos obtenemos:

$$k_{12}(+) = \frac{4.52 \cdot 10^{-4}}{(1.8897 \cdot 10^{-2})^2} - k_{11}(+) = 1.27 - 1.13 = 0.14 \text{ u.a.}$$

$$k_{12}(-) = \frac{4.18 \cdot 10^{-4}}{(1.8897 \cdot 10^{-2})^2} - k_{11}(-) = 1.17 - 1.04 = 0.13 \text{ u.a.}$$

por consiguiente, el valor medio será 0.135 u.a. con una incertidumbre de 0.005 u.a:

$$\bar{k}_{12} = 0.135 \pm 0.005 \text{ u.a.} \ll 2.10 \text{ millidinas} \cdot \text{\AA}^{-1}$$

En caso de haber empleado  $\bar{k}_{11}$  habríamos obtenido para  $k_{12}$  los valores:

$k_{12}=0.18$  u.a. con el alargamiento simétrico

$k_{12}=0.08$  u.a. con el acortamiento simétrico

el valor medio será en este caso  $k_{12}= 0.13 \pm 0.05$  u.a. La incertidumbre es ahora del orden del 30%, a pesar de manejar los mismos datos que antes.

Otra forma de obtener  $k_{11}$  y  $k_{12}$ , algo más compleja que la expuesta pero que tiene la ventaja de poderse generalizar con facilidad, consiste en plantear y resolver un sistema de ecuaciones sobredeterminado. En nuestro caso podemos plantear cuatro ecuaciones para determinar solo dos incógnitas:

$$\frac{1}{2}(q_1^2 + q_2^2) \cdot k_{11} + (q_1 q_2) \cdot k_{12} = V_i \quad \text{con } i = 1, 2, 3, 4$$

Con los datos de la tabla 9.1, sustituimos:

$$\frac{1}{2} \left[ 2 (1.8897 \cdot 10^{-2})^2 \right] \cdot k_{11} + (1.8897 \cdot 10^{-2})^2 \cdot k_{12} = 4.52 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{1}{2} \left[ 2 (-1.8897 \cdot 10^{-2})^2 \right] \cdot k_{11} + (-1.8897 \cdot 10^{-2})^2 \cdot k_{12} = 4.18 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{1}{2} \left[ (1.8897 \cdot 10^{-2})^2 \right] \cdot k_{11} = 2.02 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{1}{2} \left[ (-1.8897 \cdot 10^{-2})^2 \right] \cdot k_{11} = 1.85 \cdot 10^{-4}$$

y obtenemos:

$$k_{11} + k_{12} = 1.2658$$

$$k_{11} + k_{12} = 1.1706$$

$$\frac{1}{2} k_{11} = 0.5657$$

$$\frac{1}{2} k_{11} = 0.5181$$

Dado que este sistema no puede cumplirse con exactitud ( $\sum_j a_{ij}x_j \neq b_i$ ) hay que resolverlo aplicando la condición de mínimos cuadrados a los residuos:

$$S = \sum_i d_i^2 = \sum_i \left[ b_i - \sum_j a_{ij}x_j \right]^2 = \text{MÍNIMO}$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_\lambda} = \sum_i 2 \left[ b_i - \sum_j a_{ij}x_j \right] (-a_{i\lambda}) = 0$$

$$\sum_i \sum_j a_{ij}a_{i\lambda}x_j - \sum_i b_i a_{i\lambda} = 0$$

$$\sum_j \left( \sum_i a_{ij}a_{i\lambda} \right) \cdot x_j = \sum_i b_i a_{i\lambda} \quad \lambda = 1, 2 \dots N$$

El sistema de N ecuaciones con N incógnitas que se obtiene, en notación matricial puede escribirse:

$$\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{X} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{b}$$

siendo **A** la matriz rectangular formada por los coeficientes  $a_{ij}$  del sistema sobredeterminado, **b** el vector de términos independientes y **X** el vector de soluciones. En el caso que nos ocupa, el sistema original  $\mathbf{AX} \approx \mathbf{b}$  es:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_{11} \\ k_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.2658 \\ 1.1706 \\ 0.5657 \\ 0.5181 \end{pmatrix}$$

El sistema ordinario  $\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{X} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{b}$  es:

$$\begin{pmatrix} 5/2 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_{11} \\ k_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.9783 \\ 2.4364 \end{pmatrix}$$

y obtenemos:

$$k_{11} = 1.0838 \text{ u.a.} \cdot \overset{\circ}{\text{Å}} < > 16.87 \text{ milidinas}/\overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$k_{12} = 0.1345 \text{ u.a.} \cdot \overset{\circ}{\text{Å}} < > 2.09 \text{ milidinas}/\overset{\circ}{\text{Å}}$$

resultado que está en muy buen acuerdo con el obtenido por el primer procedimiento.

**b)** Para obtener las frecuencias de vibración y los modos normales hay que diagonalizar el producto  $G^{1/2} F G^{1/2}$ , en el que  $F$  es la matriz de constantes de fuerza:

$$F = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{12} & k_{11} \end{pmatrix}$$

y  $G$  es la matriz de Wilson, cuyos elementos:

$$G_{ij} = \sum_k \frac{B_{ik} B_{jk}}{m_k}$$

se calculan a partir de las masas de los núcleos y de los elementos de la matriz  $B$  que relaciona a las coordenadas internas empleadas con las cartesianas de desplazamiento:

$$q = B \cdot x$$

$$q_i = \sum_{\lambda=1}^{3N} B_{i\lambda} x_{\lambda}$$

La matriz  $G$  correspondiente a nuestro problema se puede calcular con el programa BYG. Si empleamos  $m_1 = m_3 = 16 \text{ u.m.a.}$  y  $m_2 = 12 \text{ u.m.a.}$  y  $R_{12} = R_{23} = 1 \overset{\circ}{\text{Å}}$  (el valor es, en este caso, indiferente), obtenemos:

$$G = \begin{pmatrix} 0.1458 & -0.0833 \\ -0.0833 & 0.1458 \end{pmatrix}$$

Empleando ahora el programa WILSON (con  $k_{11}$  y  $k_{12}$  en milidinas/ $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ):

$$F = \begin{pmatrix} 16.87 & 2.09 \\ 2.09 & 16.87 \end{pmatrix}$$

obtenemos los números de ondas

$$\nu_1 = 2397 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 1418 \text{ cm}^{-1}$$

para las dos vibraciones de tensión de la molécula.

A partir del espectro infrarrojo del  $\text{CO}_2$  podemos obtener los valores experimentales  $\nu_1 = 2349 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_2 = 1410 \text{ cm}^{-1}$ , la primera de forma directa pues corresponde a una transición permitida y la segunda por diferencia entre dos transiciones observables (pues la tensión simétrica, a la que corresponde, es una transición prohibida en infrarrojo).

Los *modos normales* de vibración, es decir los desplazamientos de las coordenadas empleadas que representan a cada coordenada normal, son las columnas de la matriz  $L$  que relaciona a las coordenadas normales con las empleadas para definir  $F$  y  $G$ :

$$Q = L q$$

Mediante el propio programa WILSON obtenemos para la coordenada de mayor frecuencia  $\nu_1$ :

$$L_{11} = -0.3385 \quad L_{21} = 0.3385$$

lo que significa que es una tensión *antisimétrica* ( $L_{21} = -L_{11}$ ), y para la de menor frecuencia  $\nu_2$ :

$$L_{21} = 0.1768 \quad L_{22} = 0.1768$$

lo que significa que es una tensión *simétrica* ( $L_{21} = L_{22}$ ).

c) En la siguiente tabla comparamos los resultados de emplear como matriz  $F$

1. El valor obtenido de  $k_{11}$  y despreciando  $k_{12}$ .
2. Variando  $k_{11}$  en las 0.005 u.a. = 0.08 milidinas/Å<sup>2</sup> (que, tal como hemos visto al principio del apartado (a) es una estimación del error debido a la anarmonicidad).
3. La obtenida anteriormente, esto es  $k_{11} = 16.9$  milidinas/Å<sup>2</sup> y  $k_{12} = 2.1$  milidinas/Å<sup>2</sup>.



	Matriz F (millidinas/Å)	$\nu_1$ y $\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	Matriz L
<b>caso 1</b>	$\begin{pmatrix} 16.87 & 0 \\ 0 & 16.87 \end{pmatrix}$	2561 1338	$\begin{pmatrix} -0.3385 & 0.1768 \\ 0.3385 & 0.1768 \end{pmatrix}$
<b>caso 2</b>	$\begin{pmatrix} 16.79 & 0 \\ 0 & 16.79 \end{pmatrix}$	2555 1335	$\begin{pmatrix} -0.3385 & 0.1768 \\ 0.3385 & 0.1768 \end{pmatrix}$
<b>caso 3</b>	$\begin{pmatrix} 16.87 & 2.09 \\ 2.09 & 16.87 \end{pmatrix}$	2397 1418	$\begin{pmatrix} -0.3385 & 0.1768 \\ 0.3385 & 0.1768 \end{pmatrix}$

Se observa entonces, que la influencia del término no diagonal  $k_{12}$  es mucho mayor que la de la anarmonicidad, ya que cambia las frecuencias calculadas del orden de un 7%, mientras que la segunda sólo las cambia del orden del 0.2%. La influencia de cualquiera de las dos cosas sobre los modos normales es, en cambio, despreciable.

### Problema 9.2



**Demostrar, para las coordenadas esféricas:**

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R} \quad ; \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad ; \quad \varphi = \arctg(y/x)$$

**a) Que son coordenadas ortogonales**

**b) Que su elemento de volumen vale:**

$$dV = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi$$

**c) Que el operador laplaciano vale:**

$$\frac{4}{R^2 (\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial}{\partial \mu} \left( (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{\lambda^2 - \mu^2}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]$$

NOTA: Las coordenadas ortogonales son las que cumplen:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial q_i}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial q_j}\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial q_i}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial q_j}\right) + \left(\frac{\partial z}{\partial q_i}\right)\left(\frac{\partial z}{\partial q_j}\right) = \text{CERO} \quad \text{si } i \neq j$$

Para esta clase de coordenadas, el elemento de volumen es:

$$dV = h_1 h_2 h_3 dq_1 dq_2 dq_3$$

y el laplaciano es:

$$\nabla^2 = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[ \frac{\partial}{\partial q_1} \left( \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left( \frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left( \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right]$$

donde:

$$h_i = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial q_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_i}\right)^2}$$

a) Para demostrar que son coordenadas ortogonales tenemos que demostrar que se cumple:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \lambda}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial \mu}\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial \lambda}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial \mu}\right) + \left(\frac{\partial z}{\partial \lambda}\right)\left(\frac{\partial z}{\partial \mu}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \lambda}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial \lambda}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right) + \left(\frac{\partial z}{\partial \lambda}\right)\left(\frac{\partial z}{\partial \varphi}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \mu}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial \mu}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right) + \left(\frac{\partial z}{\partial \mu}\right)\left(\frac{\partial z}{\partial \varphi}\right) = 0$$

para ello utilizamos las expresiones dadas en el resumen teórico (9.23) - (9.25):

$$x = \left[\frac{R}{2} \cos \varphi\right] \cdot \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}$$

$$y = \left[\frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi\right] \cdot \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}$$

$$z = \frac{R}{2} \lambda \mu$$

y calculamos las diversas derivadas parciales. Para la coordenada  $x$  obtenemos:

$$\frac{\partial x}{\partial \lambda} = \frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{1 - \mu^2} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}}$$

$$\frac{\partial x}{\partial \mu} = -\frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{\lambda^2 - 1} \frac{\mu}{\sqrt{1 - \mu^2}}$$

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -\frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}$$

para la coordenada  $y$ :

$$\frac{\partial y}{\partial \lambda} = \frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \sqrt{1 - \mu^2} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}}$$

$$\frac{\partial y}{\partial \mu} = -\frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \sqrt{\lambda^2 - 1} \frac{\mu}{\sqrt{1 - \mu^2}}$$

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = \frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}$$

y, por último, para la coordenada  $z$ :

$$\frac{\partial z}{\partial \lambda} = \frac{R}{2} \mu \quad ; \quad \frac{\partial z}{\partial \mu} = \frac{R}{2} \lambda \quad ; \quad \frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0$$

Ahora basta sustituir en las expresiones anteriores cada derivada parcial por su valor, esto es:

$$\bullet \left( \frac{\partial x}{\partial \lambda} \right) \left( \frac{\partial x}{\partial \mu} \right) + \left( \frac{\partial y}{\partial \lambda} \right) \left( \frac{\partial y}{\partial \mu} \right) + \left( \frac{\partial z}{\partial \lambda} \right) \left( \frac{\partial z}{\partial \mu} \right) =$$

$$\frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{1 - \mu^2} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \left( -\frac{R}{2} \right) \cos \varphi \sqrt{\lambda^2 - 1} \frac{\mu}{\sqrt{1 - \mu^2}} +$$

$$\frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \sqrt{1 - \mu^2} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \left( -\frac{R}{2} \right) \operatorname{sen} \varphi \sqrt{\lambda^2 - 1} \frac{\mu}{\sqrt{1 - \mu^2}} + \frac{R}{2} \mu \frac{R}{2} \lambda =$$

$$-\frac{R^2}{4} \lambda \mu (\cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi) + \frac{R^2}{4} \lambda \mu = -\frac{R^2}{4} \lambda \mu + \frac{R^2}{4} \lambda \mu = \boxed{0}$$

$$\bullet \left( \frac{\partial x}{\partial \lambda} \right) \left( \frac{\partial x}{\partial \varphi} \right) + \left( \frac{\partial y}{\partial \lambda} \right) \left( \frac{\partial y}{\partial \varphi} \right) + \left( \frac{\partial z}{\partial \lambda} \right) \left( \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right) =$$

$$-\frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{1-\mu^2} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}} \left( \frac{R}{2} \right) \operatorname{sen} \varphi \sqrt{(\lambda^2-1)(1-\mu^2)} +$$

$$\frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \sqrt{1-\mu^2} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}} \left( \frac{R}{2} \right) \cos \varphi \sqrt{(\lambda^2-1)(1-\mu^2)} + \frac{R}{2} \mu \cdot 0 = \boxed{0}$$

$$\bullet \left( \frac{\partial x}{\partial \mu} \right) \left( \frac{\partial x}{\partial \varphi} \right) + \left( \frac{\partial y}{\partial \mu} \right) \left( \frac{\partial y}{\partial \varphi} \right) + \left( \frac{\partial z}{\partial \mu} \right) \left( \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right) =$$

$$-\frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{\lambda^2-1} \frac{\mu}{\sqrt{1-\mu^2}} \sqrt{1-\mu^2} \left( -\frac{R}{2} \right) \operatorname{sen} \varphi \sqrt{(\lambda^2-1)(1-\mu^2)} +$$

$$\left( -\frac{R}{2} \right) \operatorname{sen} \varphi \sqrt{\lambda^2-1} \frac{\mu}{\sqrt{1-\mu^2}} \left( \frac{R}{2} \right) \cos \varphi \sqrt{(\lambda^2-1)(1-\mu^2)} + \frac{R}{2} \lambda \cdot 0 = \boxed{0}$$

Consecuentemente, las coordenadas esféricas son coordenadas ortogonales.

b) El elemento de volumen para estas coordenadas es:

$$dV = h_\lambda h_\mu h_\varphi d\lambda d\mu d\varphi$$

con:

$$h_i = \sqrt{\left( \frac{\partial x}{\partial q_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial q_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial q_i} \right)^2}$$

Calculamos  $h_\lambda$ ,

$$h_\lambda = \sqrt{\left( \frac{\partial x}{\partial \lambda} \right)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial \lambda} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial \lambda} \right)^2}$$

donde,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \lambda}\right)^2 = \left[\frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{1-\mu^2} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}}\right]^2 = \frac{R^2}{4} \cos^2 \varphi \frac{\lambda^2(1-\mu^2)}{(\lambda^2-1)}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \lambda}\right)^2 = \left[\frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \sqrt{1-\mu^2} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2-1}}\right]^2 = \frac{R^2}{4} \operatorname{sen}^2 \varphi \frac{\lambda^2(1-\mu^2)}{(\lambda^2-1)}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \lambda}\right)^2 = \left[\frac{R}{2} \mu\right]^2 = \frac{R^2}{4} \mu^2$$

sustituyendo,

$$h_\lambda = \sqrt{\frac{R^2}{4} \frac{\lambda^2(1-\mu^2)}{(\lambda^2-1)} (\cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi) + \frac{R^2}{4} \mu^2} = \sqrt{\frac{R^2}{4} \left(\frac{\lambda^2(1-\mu^2)}{\lambda^2-1} + \mu^2\right)} = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\lambda^2 - \mu^2}{\lambda^2 - 1}}$$

Calculamos ahora  $h_\mu$ :

$$h_\mu = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \mu}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \mu}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \mu}\right)^2}$$

donde,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \mu}\right)^2 = \left[-\frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{\lambda^2-1} \frac{\mu}{\sqrt{1-\mu^2}}\right]^2 = \frac{R^2}{4} \cos^2 \varphi \frac{\mu^2(\lambda^2-1)}{(1-\mu^2)}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \mu}\right)^2 = \left[-\frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \sqrt{\lambda^2-1} \frac{\mu}{\sqrt{1-\mu^2}}\right]^2 = \frac{R^2}{4} \operatorname{sen}^2 \varphi \frac{\mu^2(\lambda^2-1)}{(1-\mu^2)}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \mu}\right)^2 = \left[\frac{R}{2} \lambda\right]^2 = \frac{R^2}{4} \lambda^2$$

sustituyendo,

$$h_{\mu} = \sqrt{\frac{R^2}{4} \frac{\mu^2(\lambda^2 - 1)}{(1 - \mu^2)} (\cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi) + \frac{R^2}{4} \lambda^2} = \sqrt{\frac{R^2}{4} \left( \frac{\mu^2(\lambda^2 - 1)}{1 - \mu^2} + \lambda^2 \right)} = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\lambda^2 - \mu^2}{1 - \mu^2}}$$

y, por último, calculamos  $h_{\varphi}$ :

$$h_{\varphi} = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \varphi}\right)^2}$$

donde,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 = \left[-\frac{R}{2} \operatorname{sen} \varphi \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}\right]^2 = \frac{R^2}{4} \operatorname{sen}^2 \varphi (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2 = \left[\frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}\right]^2 = \frac{R^2}{4} \cos^2 \varphi (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \varphi}\right)^2 = 0$$

sustituyendo,

$$h_{\varphi} = \sqrt{\frac{R^2}{4} (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) (\cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi)} = \frac{R}{2} \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}$$

Una vez calculados  $h_{\lambda}$ ,  $h_{\mu}$  y  $h_{\varphi}$  los introducimos en la expresión del elemento de volumen:

$$dV = h_{\lambda} h_{\mu} h_{\varphi} d\lambda d\mu d\varphi = \frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}{\sqrt{1 - \mu^2}} \frac{R}{2} \sqrt{\lambda^2 - 1} \sqrt{1 - \mu^2}$$

y, por lo tanto:

$$dV = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi$$

c) El operador laplaciano tiene la forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{h_\lambda h_\mu h_\phi} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{h_\mu h_\phi}{h_\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{h_\lambda h_\phi}{h_\mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{h_\lambda h_\mu}{h_\phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right]$$

sustituyendo los valores calculados en el apartado anterior para  $h_\lambda$ ,  $h_\mu$  y  $h_\phi$ :

$$\begin{aligned} \nabla^2 = & \frac{1}{\frac{R^3}{8}(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{\frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}{\sqrt{1 - \mu^2}} \cdot \frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - 1} \sqrt{1 - \mu^2}}{\sqrt{\lambda^2 - 1}}}{\frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}{\sqrt{\lambda^2 - 1}}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{\frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \cdot \frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - 1} \sqrt{1 - \mu^2}}{\sqrt{\lambda^2 - 1}}}{\frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}{\sqrt{1 - \mu^2}}} \frac{\partial}{\partial \mu} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{\frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \cdot \frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}{\sqrt{1 - \mu^2}}}{\frac{R}{2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - 1} \sqrt{1 - \mu^2}}{\sqrt{\lambda^2 - 1}}} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \end{aligned}$$

operamos,

$$\begin{aligned} \nabla^2 = & \frac{8}{R^3(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{R}{2} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{R}{2} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{R}{2} \frac{(\lambda^2 - \mu^2)}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \end{aligned}$$

sacando factor común  $\frac{R}{2}$  y operando se llega a:

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial}{\partial \mu} \left( (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{(\lambda^2 - \mu^2)}{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right]$$

que es la expresión buscada.

**Problema 9.3**



Las funciones de tipo:

$$\varphi_n = (\varphi_1)^n = (x+a)^n(x-a)^n$$

son simétricas respecto al origen y se anulan en los puntos  $x=a$  y  $x=-a$ , por lo que resultan adecuadas para representar funciones de onda pares de la partícula en una caja de anchura  $L=2a$ . Sabiendo que para este sistema es  $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ :

a) Estimar la energía del primer nivel de la partícula en esa caja a partir de la función de prueba:

$$\varphi_1 = (x-a)(x+a)$$

y comparar el resultado con el valor exacto:

$$E_1 = \hbar^2/8mL^2 = \hbar^2/32ma^2$$

b) Repetir el cálculo tomando como función de prueba variacional:

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

c) Proponer una aproximación polinómica sencilla para el primer estado impar de la caja, y calcular su energía.

a) Empleando unidades atómicas  $\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}$ , así pues el valor medio de la energía será:

$$\tilde{E} = \frac{\frac{1}{2} \int_{-a}^a (x^2 - a^2) \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - a^2) dx}{\int_{-a}^a (x^2 - a^2)^2 dx} = \frac{\frac{1}{2} \int_{-a}^a 2(x^2 - a^2) dx}{\int_{-a}^a (x^4 - 2a^2x^2 + a^4) dx}$$



$$\tilde{E} = \frac{\frac{4}{3}a^3}{\frac{16}{15}a^5} = \frac{5}{4a^2} = \frac{5}{L^2}$$

La energía exacta del estado fundamental es:

$$\tilde{E} = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\pi^2}{2L^2} \text{ u.a.}$$

es decir  $4.9348/L^2$ , lo que significa que el error cometido tomando  $\tilde{E} = \frac{5}{L^2}$  es sólo del 1.3% (por exceso, en buen acuerdo con el principio variacional).

**b)** Cuando  $\Psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$  los coeficientes y la energía aproximada  $\tilde{E}$  están determinados por el sistema homogéneo:

$$(H_{11} - \tilde{E}S_{11})C_1 + (H_{12} - \tilde{E}S_{12})C_2 = 0$$

$$(H_{21} - \tilde{E}S_{21})C_1 + (H_{22} - \tilde{E}S_{22})C_2 = 0$$

Calculando las integrales (preferentemente con el programa DERIVE o alguno similar) obtenemos:

$$S_{11} = \int_{-a}^a (x^2 - a^2)^2 dx = 1.066666 a^5$$

$$S_{22} = \int_{-a}^a (x^2 - a^2)^4 dx = 0.812698 a^9$$

$$S_{12} = S_{21} = \int_{-a}^a (x^2 - a^2)^3 dx = 0.914286 a^7$$

como:

$$\hat{H}\phi_1 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - a^2) = -1$$

$$\dot{H}\varphi_2 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - a^2)^2 = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} (4x^3 - 4a^2x) = 2a^2 - 6x^2$$

entonces:

$$H_{11} = \int_{-a}^a (x^2 - a^2)(-1) dx = 1.333333 a^3$$

$$H_{22} = \int_{-a}^a (x^2 - a^2)^2 (12x^2 - 4a^2) dx = 1.219048 a^7$$

$$H_{12} = H_{21} = \int_{-a}^a (x^2 - a^2)^2 (-1) dx = -1.066666 a^5$$

con lo cual, las ecuaciones seculares resultan:

$$(1.333333 a^3 - 1.066666 a^5 \tilde{E}) C_1 + (-1.066666 a^5 + 0.914286 a^7 \tilde{E}) C_2 = 0$$

$$(-1.066666 a^5 + 0.914286 a^7 \tilde{E}) C_1 + (1.219048 a^7 - 0.812698 a^9 \tilde{E}) C_2 = 0$$

dividiendo por  $a^3$  y definiendo  $a^2 \tilde{E} = x$  y  $a^2 C_2 = C_2'$ :

$$(1.333333 - 1.066666 x) C_1 + (-1.066666 + 0.914286 x) C_2' = 0$$

$$(-1.066666 + 0.914286 x) C_1 + (1.219048 - 0.812698 x) C_2' = 0$$

Desarrollando el determinante del sistema obtenemos la ecuación característica:

$$0.154792 x^2 - 2.16719 x + 2.43810 = 0$$

cuyas raíces son:

$$x=1.23371 \quad \text{y} \quad x=12.7669$$

a las que corresponden energías:

$$E_1 = \frac{1.23371}{a^2} = \frac{4.93484}{L^2} \quad \left( \text{valor exacto } \frac{4.93480}{L^2} \right)$$

$$E_2 = \frac{12.7669}{a^2} = \frac{51.04}{L^2} \quad \left( \text{valor exacto } n = 3, \frac{44.4132}{L^2} \right)$$

El resultado pone de manifiesto que  $\varphi_2$  era muy buena para corregir a  $\varphi_1$ , pero mala como aproximación a un estado excitado.

Con  $E_1$ ,  $x=1.23371$  la función de onda está determinada por la ecuación:

$$0.017387 C_1 + 0.061289 C_2 = 0$$

por otra parte,

$$C_2 = \frac{C_2}{a^2} = -\frac{0.017387 C_1}{0.061289 a^2} = -\frac{0.28369}{a^2} C_1$$

así pues, la función aproximada será:

$$\tilde{\psi} = C_1 \left[ (x^2 - a^2) - \frac{0.28369}{a^2} (x^2 - a^2)^2 \right]$$

Normalizando:

$$1 = \int_{-a}^a \tilde{\psi}^2 dx = C_1^2 \left[ \int \varphi_1^2 dx + \frac{(0.28369)^2}{a^4} \int \varphi_2^2 dx - \frac{2 \cdot (0.28369)}{a^2} \int \varphi_1 \varphi_2 dx \right]$$

$$1 = C_1^2 \left[ 1.066666 a^5 + (0.28369)^2 \cdot 0.812698 a^5 + 2 \cdot 0.28369 \cdot 0.914286 a^5 \right]$$

$$1 = C_1^2 \left[ 1.066666 a^5 + 0.065406 a^5 + 0.518747 a^5 \right] = C_1^2 \cdot 1.650819 a^5$$

$$C_1^2 = \frac{1}{1.650819 a^5} \Rightarrow C_1 = \sqrt{\frac{1}{1.650819 a^5}} = 0.7783 a^{-5/2}$$

por tanto:

$$\tilde{\psi} = 0.7783 a^{-5/2} \left[ (x^2 - a^2) - \frac{0.28369}{a^2} (x^2 - a^2)^2 \right]$$

Es interesante constatar que cuando se dibujan con DERIVE la función:

$$\tilde{\psi} = 0.7783 \left[ (x^2 - 1) - 0.28369 (x^2 - 1)^2 \right] = 0.7783 (x^2 - 1) - 0.2208 (x^2 - 1)^2$$

y la función exacta para  $a=1$ :

$$\psi(n=1) = \cos\left(\frac{\pi x}{2}\right)$$

resultan prácticamente indistinguibles a la escala de la pantalla (cambiando el signo de una de ellas. Obsérvese que el signo de las funciones de onda es totalmente irrelevante, ya que si  $\psi_\lambda$  cumple la ecuación  $\hat{H}\psi_\lambda = E_\lambda\psi_\lambda$ , la función  $-\psi_\lambda$  también la cumple). Por otro lado, recordando que el parecido entre funciones se comprueba calculando su ángulo cuando se consideran como vectores (véase problema 3.6.b):

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 \tilde{\psi}\psi \, dx &= 0.7783 \int_{-1}^1 (x^2 - 1) \cos\left(\frac{\pi x}{2}\right) dx - 0.2208 \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^2 \cos\left(\frac{\pi x}{2}\right) dx \\ &= 0.999996 \end{aligned}$$

lo que corresponde a un ángulo de sólo  $0.16^\circ$ .

c) El primer estado excitado sabemos que es una función impar, luego si no conociéramos su forma exacta,  $\sin\frac{\pi x}{2a}$ , podríamos emplear un polinomio impar que se anulase en  $\pm a$ , por ejemplo:

$$\tilde{\psi} = x(x^2 - a^2)$$

como  $\hat{H}\tilde{\psi} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} (x^3 - a^2x) = -3x$ , la energía será:

$$\tilde{E} = \frac{\int (x^3 - a^2x)(-3x) dx}{\int x^2 (x^2 - a^2)^2 dx} = \frac{5.2500}{a^2} \quad \left( E_2^{\text{exacto}} = \frac{\pi^2}{2a^2} = \frac{4.93}{a^2} \right)$$

La aproximación no es demasiado buena, pero podría mejorarse tomando:

$$\tilde{\psi} = C_1 x (x^2 - a^2) + C_2 x (x^2 - a^2)^2$$

o bien:

$$\tilde{\psi} = C_1 x (x^2 - a^2) + C_2 x^3 (x^2 - a^2)$$

#### Problema 9.4



Determinar, aplicando el principio variacional, el valor que debe tomar el parámetro  $p$  de la función  $\psi_p(x) = N \exp(-px^2)$  para que ésta constituya la mejor aproximación a la función de ondas del estado fundamental de un oscilador armónico de hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2$$

Operar como si el resultado exacto fuera desconocido.

En primer lugar vamos a calcular la constante de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2px^2) dx = 1$$

Si recurrimos a las tablas nos encontramos que  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ , por tanto:

$$N^2 \sqrt{\frac{\pi}{2p}} = 1 \Rightarrow N = \left(\frac{2p}{\pi}\right)^{1/4}$$

El siguiente paso es evaluar  $\frac{d^2\psi}{dx^2}$  y  $\hat{H}\psi$ :

$$\frac{d\psi}{dx} = -2pN \exp(-px^2) = -2p \times \psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -2p \frac{d}{dx}(x\psi) = -2p\psi + 4p^2x^2\psi = (4p^2x^2 - 2p)\psi$$

Como el hamiltoniano para un oscilador armónico monodimensional tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}x^2$$

entonces:

$$\hat{H}\psi = -2p^2x^2\psi + p\psi + \frac{x^2}{2}\psi$$

por último se calcula la energía  $E(p)$  y se optimiza  $p$ :

$$E(p) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \left( \frac{1}{2} - 2p^2 \right) \int \psi^* x^2 \psi dx + p \int \psi^* \psi dx$$

La primera integral da como resultado:

$$\int \psi^* x^2 \psi dx = N^2 \int x^2 \exp(-2px^2) dx = \frac{1}{4p}$$

pues  $\int x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ . Obtenemos para  $E(p)$ , por lo tanto:

$$E(p) = \left( -2p^2 + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{4p} + p = \frac{p}{2} + \frac{1}{8p}$$

El valor óptimo de  $p$  está dado por la condición:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{1}{2} - \frac{1}{8p^2} = 0 \Rightarrow p = \frac{1}{2}$$

y la energía optimizada:

$$E(\text{optimizada}) = \frac{1}{2}$$

igual al valor exacto de la energía del estado fundamental, pues  $\pi^{1/4}e^{-x^2/2}$  es precisamente la primera función propia de este oscilador.

### Problema 9.5



**Proponer algún método que sirva para estimar la función de ondas de una partícula sometida a un potencial  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \lambda x^3$ , en el estado fundamental, expresándola como combinación lineal de las primeras funciones propias de un oscilador armónico.**

Si llamamos  $\Psi_0$  y  $\Psi_1$  las dos primeras funciones propias del oscilador armónico correspondientes a  $v=0$  y  $v=1$  respectivamente, podríamos definir la función de prueba como:

$$\tilde{\Psi} = C_0\Psi_0 + C_1\Psi_1$$

En general podría también tomarse  $\tilde{\Psi} = \sum_{v=0}^N C_v\Psi_v$  con  $N$  mayor que 2, pero nos limitaremos a tratar el caso más simple,  $N=2$ .

Por usar una combinación lineal los coeficientes  $C_0$  y  $C_1$  estarán determinados por el sistema secular:

$$\left(H_{00} - \tilde{E}S_{00}\right)C_0 + \left(H_{01} - \tilde{E}S_{01}\right)C_1 = 0$$

$$\left(H_{10} - \tilde{E}S_{10}\right)C_0 + \left(H_{11} - \tilde{E}S_{11}\right)C_1 = 0$$

Tomando  $\Psi_0$  y  $\Psi_1$  normalizadas:

$$\psi_0 = \left(\frac{2P_0}{\pi}\right)^{1/4} e^{-P_0x^2} \quad ; \quad \psi_1 = \left(\frac{P_0}{2\pi}\right)^{1/4} 2P_0x e^{-P_0x^2}$$

con  $P_0 = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}$ , el sistema secular se reduce a:

$$(H_{00} - \tilde{E})C_0 + (H_{01} - \tilde{E}S)C_1 = 0$$

$$(H_{01} - \tilde{E}S)C_0 + (H_{11} - \tilde{E})C_1 = 0$$

donde  $S = \int \psi_0 \psi_1 dx = 0$  por ser funciones propias de  $\hat{H}_0 = \hat{H} - \lambda x^3$  con

$E_0^0 \neq E_1^0$ , y:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \psi_i (\hat{H}_0 + \lambda x^3) \psi_j d\tau = E_j^0 \int \psi_i \psi_j dx + \lambda \int \psi_i x^3 \psi_j dx \\ &= \delta_{ij} \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} + \lambda \langle v_i | x^3 | v_j \rangle \end{aligned}$$

Ahora bien, de las propiedades de las funciones propias del oscilador (Apartado 3.6 del libro de teoría) se deduce que:

$$x \phi_n = \frac{1}{\alpha \sqrt{2}} (\sqrt{n} \phi_{n-1} + \sqrt{n+1} \phi_{n+1})$$

$$x^2 \phi_n = \frac{1}{2\alpha^2} (\sqrt{n(n-1)} \phi_{n-2} + (2n+1) \phi_n + \sqrt{(n+1)(n+2)} \phi_{n+2})$$

$$\begin{aligned} x^3 \phi_n &= \frac{1}{\alpha^3 2^{3/2}} (\sqrt{n(n-1)(n-2)} \phi_{n-3} + (n-1)\sqrt{n} \phi_{n-1} + (2n+1)\sqrt{n} \phi_{n-1} \\ &\quad + (2n+1)\sqrt{n+1} \phi_{n+1} + (n+2)\sqrt{n+1} \phi_{n+1} + \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \phi_{n+3}) \end{aligned}$$

y como además  $\int \phi_m \phi_n dx = \delta_{mn}$  y  $\alpha = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$ , entonces:



$$\langle m|x^3|n\rangle = 0 \quad \text{si} \quad m \neq n \pm 1, n \pm 3$$

$$\langle n+1|x^3|n\rangle = 3\hbar^3 \left( \frac{n+1}{2mk} \right)^{3/2}$$

$$\langle n+3|x^3|n\rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \frac{\hbar^3}{(2mk)^{3/2}}$$

Con lo cual:

$$\left( \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} - \tilde{E} \right) C_0 + \lambda \frac{3\hbar^3}{(2mk)^{3/2}} C_1 = 0$$

$$\lambda \frac{3\hbar^3}{(2mk)^{3/2}} C_0 + \left( \frac{3\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} - \tilde{E} \right) C_1 = 0$$

y como el determinante debe ser cero, tenemos:

$$\begin{vmatrix} E_0 - \tilde{E} & \lambda H_{12} \\ \lambda H_{12} & 3E_0 - \tilde{E} \end{vmatrix} = 0$$

Operando:

$$\tilde{E}^2 - 4E_0 \tilde{E} + 3E_0^2 - \lambda^2 \frac{9\hbar^6}{(2mk)^3} = 0$$

de donde:

$$\tilde{E} = E_0 \left( 2 \pm \sqrt{1 + \lambda^2 \frac{9\hbar^6}{(2mk)^3 E_0^2}} \right)$$

En general se cumple que si  $x \ll 1$  entonces  $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$ . En el caso que

nos ocupa si  $\lambda^2 \frac{9\hbar^6}{(2mk)^3 E_0^2} \ll 1$  se puede sustituir:

$$\sqrt{1 + \lambda^2 \frac{9\hbar^6}{(2mk)^3 E_0^2}} \approx 1 + \lambda^2 \frac{9\hbar^6}{2^4 (mk)^3 E_0^2}$$

Por consiguiente:

$$\tilde{E} = E_0 \left[ 2 \pm \left( 1 + \lambda^2 \frac{9\hbar^6}{2^4(mk)^3 E_0^2} \right) \right] \begin{cases} = 3E_0 + \lambda^2 \frac{9\hbar^6}{2^4(mk)^3 E_0} = 3E_0 + \varepsilon \\ = E_0 - \lambda^2 \frac{9\hbar^6}{2^4(mk)^3 E_0} = E_0 - \varepsilon \end{cases}$$

donde  $\varepsilon = \lambda^2 \frac{9\hbar^6}{2^4(mk)^3 E_0}$ .

Obsérvese que la diferencia de energía entre el nivel fundamental y el primer estado excitado (que determina la frecuencia de vibración del oscilador anarmónico estudiado) varía en una magnitud  $2\varepsilon$  respecto a la que tendría el oscilador armónico, y que al ser  $\varepsilon$  proporcional a  $\lambda^2$  aumenta rápidamente con la constante de anarmonicidad  $\lambda$ .

**Problema 9.6**



Comprobar que las ecuaciones:

$$\sum C_p (H_{pq} - \tilde{E} S_{pq}) = 0$$

que determinan los coeficientes óptimos de una función aproximada de tipo combinación lineal:

$$\tilde{\Psi} = \sum C_p \chi_p$$

pueden obtenerse minimizando directamente la función:

$$\tilde{E} = \frac{\int \tilde{\Psi} \hat{H} \tilde{\Psi} d\tau}{\int |\tilde{\Psi}|^2 d\tau} = \frac{\sum_p \sum_q C_p C_q H_{pq}}{\sum_p \sum_q C_p C_q S_{pq}}$$

en vez de aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange.

Minimizamos  $\tilde{E}$  respecto a  $C_p$ , esto es:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial C_p} = \frac{\partial}{\partial C_p} \left( \frac{\sum \sum C_p C_q H_{pq}}{\sum \sum C_p C_q S_{pq}} \right) = 0$$

resolvemos,

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial C_p} = \frac{\sum C_q H_{pq} \sum \sum C_p C_q S_{pq} - \sum C_q S_{pq} \sum \sum C_p C_q H_{pq}}{\left( \sum \sum C_p C_q S_{pq} \right)^2} = 0$$

operando,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial C_p} &= \frac{\sum C_q H_{pq}}{\sum \sum C_p C_q S_{pq}} - \frac{\sum C_q S_{pq}}{\sum \sum C_p C_q S_{pq}} \cdot \frac{\sum \sum C_p C_q H_{pq}}{\sum \sum C_p C_q S_{pq}} \\ &= \frac{\sum C_q H_{pq}}{\sum \sum C_p C_q S_{pq}} - \frac{\sum C_q S_{pq}}{\sum \sum C_p C_q S_{pq}} \cdot \tilde{E} \\ &= \frac{\sum C_q H_{pq} - \tilde{E} \sum C_q S_{pq}}{\sum \sum C_p C_q S_{pq}} = \frac{\sum C_q (H_{pq} - \tilde{E} S_{pq})}{\sum \sum C_p C_q S_{pq}} = 0 \end{aligned}$$

por tanto, obtenemos:

$$\sum C_q (H_{pq} - \tilde{E} S_{pq}) = 0$$

que es el mismo sistema de ecuaciones homogéneas que se obtiene aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange.

**Problema 9.7**


Calcular, aplicando las coordenadas esféricas, el valor de la integral de solapamiento entre dos orbitales hidrogenoides  $1s$  con distintos centros, en función de la distancia  $R$  entre éstos. Los orbitales, en unidades atómicas son:

$$1s_A = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp(-r_a) \quad ; \quad 1s_B = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp(-r_b)$$

La integral de solapamiento será:

$$S_{AB} = \frac{\xi^3}{\pi} \iiint e^{-\xi(r_a+r_b)} d\tau$$

Ahora bien, en coordenadas esféricas:

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R} \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad \varphi = \arctg \frac{y}{x}$$

y

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi$$

luego  $e^{-\xi(r_a+r_b)} = e^{-\xi R \lambda}$  y la integral de solapamiento toma la forma:

$$S_{AB} = \frac{\xi^3 R^3}{\pi 8} \iiint (\lambda^2 - \mu^2) \cdot e^{-\xi R \lambda} d\lambda d\mu d\varphi$$

siendo los límites de integración:

$$1 < \lambda < \infty$$

$$-1 < \mu < 1$$

$$0 < \varphi < 2\pi$$

Por tanto:

$$S_{AB} = \frac{\xi^3 R^3}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 (\lambda^2 - \mu^2) e^{-\xi R \lambda} d\lambda d\mu$$

Resolvemos primero la integral respecto a  $\varphi$ :

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{\xi^3 R^3}{\pi} \frac{2\pi}{8} \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 (\lambda^2 - \mu^2) e^{-\xi R \lambda} d\lambda d\mu \\ &= \frac{\xi^3 R^3}{4} \left[ \int_1^{\infty} \lambda^2 e^{-\xi R \lambda} d\lambda \int_{-1}^1 d\mu - \int_1^{\infty} e^{-\xi R \lambda} d\lambda \int_{-1}^1 \mu^2 d\mu \right] \end{aligned}$$

Ahora resolvemos las integrales con respecto a  $\mu$ , obteniendo:

$$S_{AB} = \frac{\xi^3 R^3}{4} \left[ 2 \int_1^{\infty} \lambda^2 e^{-\xi R \lambda} d\lambda - \frac{2}{3} \int_1^{\infty} e^{-\xi R \lambda} d\lambda \right]$$

Acudiendo a la tabla de integrales del apéndice, vemos que:

$$\int_0^1 x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \left[ 1 - e^{-a} \sum_{j=0}^n \frac{a^j}{j!} \right]$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

por tanto:

$$\int_1^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx - \int_0^1 x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-a}}{a^{n+1}} \sum_{j=0}^n \frac{a^j}{j!}$$

luego:

$$S_{AB} = \frac{\xi^3 R^3}{4} \left[ 2 \frac{2e^{-\xi R}}{\xi^3 R^3} \left( 1 + \xi R + \frac{\xi^2 R^2}{2} \right) - \frac{2}{3} \frac{e^{-\xi R}}{\xi R} \right] =$$

$$= e^{-\xi R} \left( 1 + \xi R + \frac{\xi^2 R^2}{2} \right) - e^{-\xi R} \frac{\xi^2 R^2}{6}$$

y agrupando convenientemente los términos:

$$S_{AB} = e^{-\xi R} \left( 1 + \xi R + \frac{\xi^2 R^2}{3} \right)$$

### Problema 9.8



Calcular la energía del  $H_2^+$  a distancia internuclear  $R=2.0$  u.a. empleando orbitales hidrogenoides  $1s$  con exponente  $\xi$  variable. Usar las integrales:

$$S = \int \phi_1 \phi_2 dV = e^{-\xi R} \left( 1 + \xi R + \frac{\xi^2 R^2}{3} \right)$$

$$\alpha = \int \phi_1 \hat{h} \phi_1 d\tau = \frac{\xi^2}{2} - \xi - \frac{1}{R} + e^{-2\xi R} \left( \xi + \frac{1}{R} \right)$$

$$\beta = \int \phi_1 \hat{h} \phi_2 d\tau = -\frac{\xi^2}{2} + \xi(\xi - 2)(1 + \xi R)e^{-\xi R}$$

y buscar el mejor valor del exponente  $\xi$  para esa distancia internuclear.

Los orbitales hidrogenoides  $1s$  con exponente variable serían:

$$\phi_A = \left( \frac{\xi^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\xi r_a) \quad \text{y} \quad \phi_B = \left( \frac{\xi^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\xi r_b)$$

de manera que la función de ondas será una combinación lineal de ambos orbitales:

$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B$$

que puede normalizarse aplicando la condición:

$$1 = \int \tilde{\Psi}^2 d\tau = C_A^2 S_{11} + C_B^2 S_{22} + 2 C_A C_B S_{12}$$

donde  $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau$ .

Como  $\phi_A$  y  $\phi_B$  están normalizados  $S_{11}=S_{22}=1$  y  $S_{12}=S$ . Sabemos además que los coeficientes  $C_A$  y  $C_B$  son iguales, de manera que:

$$C_A = C_B = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

por tanto la función tiene la forma:

$$\tilde{\Psi} = \frac{(\phi_A + \phi_B)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

La energía electrónica será entonces:

$$E_{el} = \langle \hat{H} \rangle = \left\langle \tilde{\Psi} \left| -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right| \tilde{\Psi} \right\rangle = \frac{H_{11} + H_{12}}{1+S} = \frac{\alpha + \beta}{1+S}$$

Calculamos ahora el valor de  $E_{el}$  para unos cuantos valores de  $\xi$ . En el caso de  $\xi=1$ , tenemos:

$$S = \left( 1 + 2 + \frac{2^2}{3} \right) \cdot e^{-2} = 0.586452$$

$$\alpha = \frac{1}{2} - 1 - \frac{1}{2} + \left( 1 + \frac{1}{2} \right) \cdot e^{-4} = -0.972526$$

$$\beta = -\frac{0.586452}{2} + (1-2) \cdot (1+2) \cdot e^{-2} = -0.699231$$

$$E_{el} = \frac{\alpha + \beta}{1+S} = -1.05377 \text{ u.a.}$$

Operando de manera igual para otros valores de  $\xi$ , obtenemos las energías electrónicas que figuran en la siguiente tabla:

$\xi$	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
$E_{el}$	-1.05377	-1.075466	-1.085645	-1.084338	-1.071424	-1.046694

de donde se deduce que el valor óptimo está comprendido entre  $\xi=1.2$  y  $\xi=1.3$ .

Para calcular el valor de  $\xi$  que minimiza la energía, calculamos el valor de  $E_{el}$  en un punto intermedio  $\xi=1.25$  ( $E_{el}=-1.086432$ ) e interpolamos con una parábola:

$$E = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2$$

ajustada a los tres valores  $E_{el}(\xi=1.2)$ ,  $E_{el}(\xi=1.25)$  y  $E_{el}(\xi=1.3)$ , esto es:

$$-1.085645 = a_0 + 1.2 a_1 + (1.2)^2 a_2$$

$$-1.086432 = a_0 + 1.25 a_1 + (1.25)^2 a_2$$

$$-1.084338 = a_0 + 1.3 a_1 + (1.3)^2 a_2$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos:

$$a_0 = -0.199713 \quad a_1 = -1.43184 \quad a_2 = 0.577978$$

El valor óptimo de  $\xi$  que minimiza la energía será:

$$\left( \frac{\partial E_{el}}{\partial \xi} \right)_{\xi_0} = a_1 + 2a_2\xi_0 = 0$$

$$\xi_0 = \frac{-a_1}{2a_2}$$

Sustituyendo, obtenemos:

$$\xi_0 = \frac{1.43184}{2 \cdot 0.577978} = 1.24$$



## Problema 9.9



Elaborar un programa que determine la energía del  $H_2^+$  a partir de las funciones de base:

$$1s_A = \left(\frac{\xi^3}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp(-\xi r_a) \quad \text{y} \quad 1s_B = \left(\frac{\xi^3}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp(-\xi r_b)$$

tomando como datos la distancia  $R$  y el exponente  $\xi$ . Emplear el programa para calcular la distancia de enlace y la energía de enlace del  $H_2^+$  por el método de Filkenstein y Horowitz.

NOTA: Las integrales necesarias valen:

$$S = e^{-\xi R} \left( 1 + \xi R + \frac{\xi^2 R^2}{3} \right)$$

$$H_{11} = H_{22} = \frac{\xi^2}{2} - \xi - \frac{1}{R} + e^{-2\xi R} \left( \xi + \frac{1}{R} \right)$$

$$H_{12} = \frac{-\xi^2 S}{2} + \xi(\xi - 2)(1 + \xi R) e^{-\xi R}$$

Dada la simetría del problema, la función de onda correspondiente al estado fundamental, esto es:

$$\tilde{\Psi} = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2$$

donde, por comodidad, representamos  $1s_A$  como  $\varphi_1$  y  $1s_B$  como  $\varphi_2$ , tiene necesariamente  $C_2 = C_1$ :

$$\tilde{\Psi} = C_1(\varphi_1 + \varphi_2)$$

que normalizada por la condición:

$$1 = \int \tilde{\Psi}^2 d\tau = C_1^2 S_{11} + C_2^2 S_{22} + 2C_1 C_2 S_{12}$$

suministra:

$$\tilde{\psi} = \frac{(\varphi_1 + \varphi_2)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

La energía electrónica será entonces:

$$E_{el} = \langle \hat{H} \rangle = \left\langle \tilde{\psi} \left| -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right| \tilde{\psi} \right\rangle = \frac{H_{11} + H_{12}}{1+S}$$

donde  $H_{ij} = \int \varphi_i \left( -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \varphi_j d\tau$  y sus soluciones están incluidas en los datos del problema. Por último, hay que sumar la repulsión internuclear  $1/R$  y entonces obtenemos la energía total.

En BASIC el programa puede ser, para R en Angstroms y energías totales en electronvoltios:

DO

```
INPUT "Introduzca R en Angstroms"; R
R = R / .529177 'factor de conversión de Angstrom -> Bohr
INPUT "xi"; X
```

```
XR = X * R
S = (1 + XR + XR ^ 2 / 3) / EXP(XR)
H11 = .5 * X ^ 2 - X - 1 / R + (X + 1 / R) / EXP(2 * XR)
H12 = -.5 * X ^ 2 * S + X * (X - 2) * (1 + XR) / EXP(XR)
EEL = (H11 + H12) / (1 + S)
E = (EEL + 1 / R) * 27.2114
'27.2114 es el factor de conversión de Hartrees -> eV
```

```
PRINT "Energía total = "; E; " eV"
PRINT : INPUT "Desea finalizar?(S/N)"; Res$
```

```
LOOP UNTIL Res$ = "S" OR Res$ = "s"
END
```

Para encontrar la distancia de enlace pueden seguirse varias estrategias. Una que permite encontrarlo con un número reducido de evaluaciones de E consiste en seguir los siguientes pasos:

- a) Se busca  $R_e$  con  $\xi=1$

R	$E(\xi=1)$	R	$E(\xi=1)$
0.8	-13.53601	1.36	-15.36502
0.9	-14.36756	1.34	-15.36855
1.0	-14.87643	<b>1.32</b>	<b>-15.36984</b>
1.1	-15.17026	1.30	-15.36869
1.2	-15.31880	1.28	-15.36491
1.3	-15.36869		
1.4	-15.35190		

Luego  $R_e(\xi=1)=1.32$

b) Con  $R_e=1.32$  se busca  $\xi_{\text{óptimo}}$ :

$\xi$	$E(R_e=1.32)$	$\xi$	$E(R_e=1.32)$
1.0	-15.36984	1.22	-15.68309
1.1	-15.70491	1.18	-15.74210
1.2	-15.71910	1.16	-15.75215
		<b>1.15</b>	<b>-15.75232</b>
		1.14	-15.74927
		1.12	-15.73352

Por tanto para  $R_e=1.32$ ,  $\xi=1.15$ .

c) Con  $\xi=1.15$  se vuelve a buscar  $R_e$ :

R	$E(\xi=1.15)$	R	$E(\xi=1.15)$
1.00	-15.74728	1.140	-15.878939
1.02	-15.78450	1.142	-15.878985
1.04	-15.81470	<b>1.143</b>	<b>-15.878992</b>
1.06	-15.83846	1.144	-15.878988
1.08	-15.85630	1.146	-15.878952
1.10	-15.86870		
1.12	-15.87611		
1.14	-15.87894		
1.16	-15.87756		

En este caso  $R_e(\xi=1.15)=1.143$

d) Con  $R_e=1.143$  volvemos a optimizar  $\xi$ :

$\xi$	$E(R_e=1.143)$	$\xi$	$E(R_e=1.143)$
1.15	-15.878993	1.202	-15.931711
1.16	-15.895765	1.204	-15.932031
1.18	-15.919837	1.206	-15.932223
1.20	-15.931264	<b>1.208</b>	<b>-15.932290</b>
1.22	-15.930021	1.210	-15.932220

Por tanto para  $R_e=1.143$ ,  $\xi=1.208$

e) Con  $\xi=1.208$  se vuelve a buscar  $R_e$ :

R	$E(\xi=1.208)$
1.00	-15.896276
1.02	-15.919216
1.04	-15.935442
1.06	-15.945517
1.08	-15.949961
<b>1.09</b>	<b>-15.950220</b>
1.10	-15.949251

f) Con  $R_e=1.09$  volvemos a optimizar  $\xi$ :

$\xi$	$E(R_e=1.09)$	$\xi$	$E(R_e=1.09)$
1.200	-15.944485	1.222	-15.955424
1.210	-15.951342	1.224	-15.955664
1.214	-15.953206	<b>1.226</b>	<b>-15.955778</b>
1.218	-15.954566	1.228	-15.955628
1.220	-15.955058		
1.230	-15.955628		
1.240	-15.953051		

Finalmente, con  $\xi=1.226$  calculamos  $R_e$  y  $E_e$  obteniendo:

R	$E(\xi=1.208)$
1.00	-15.921364
1.02	-15.939806
1.04	-15.951625
1.06	-15.957381
<b>1.07</b>	<b>-15.958151</b>
1.08	-15.957598
1.10	-15.952747

$$R_e=1.07 \text{ \AA}$$

$$E_e=-15.958153 \text{ eV} \Rightarrow D_e=2.35 \text{ eV}$$

Los valores experimentales son  $R_e=1.06 \text{ \AA}$  y  $D_e=2.79 \text{ eV}$ . Obsérvese que si no hubiéramos " optimizado" el exponente  $\xi$  hubiéramos obtenido  $R_e(\xi=1) = 1.32 \text{ \AA}$  y  $D_e = 1.76 \text{ eV}$ .

## Capítulo X:

# Funciones de Onda de las Moléculas Polielectrónicas

- *Ecuaciones de Hartree-Fock*
- *Método de Roothaan*
- *Funciones de Base. Cálculo de las integrales moleculares*
- *Orbitales para moléculas con electrones desapareados*

## Teoría Básica

### 10.1 Ecuaciones de Hartree-Fock

Son las que determinan los orbitales óptimos para una función de onda polielectrónica monodeterminantal de electrones apareados:

$$\psi = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_n \bar{\phi}_n| \quad (10.1)$$

Cuando los espinorbitales con que se construye (10.1) son ortonormales, y se encuentran apareados en la forma  $|\dots \phi_i \bar{\phi}_i \dots|$ , la energía aproximada  $\tilde{E}$ , para sistemas que tengan sus electrones apareados, es:

$$\tilde{E} = 2 \sum_{i=1}^m H_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (10.2)$$

$$H_{ii} = \int \varphi_i^*(\mu) \left( -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \right) \varphi_i(\mu) dV_\mu \quad (10.3)$$

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (10.4)$$

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j^*(\nu) \varphi_i(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (10.5)$$

Normalmente se llaman orbitales a las funciones  $\varphi_i$ , y *espinorbitales* a las  $\varphi_i$  que incluyen la coordenada de espín.

Para que la expresión (10.2) de la energía sea válida, los orbitales  $\varphi_i$  deben ser ortonormales:

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j dV = \delta_{ij} \quad (10.6)$$

y minimizando  $\tilde{E}$  (10.2) con las condiciones (10.6), se llega a las ecuaciones:

$$\left\{ \hat{h}_\mu + \sum_j [2\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \right\} \varphi_i(\mu) = \sum_j (-\lambda_{ij} / 2) \cdot \varphi_j(\mu) \quad (10.7)$$

en las que  $\lambda_{ij}$  son multiplicadores de Lagrange, y:

$$\hat{h}_\mu = -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \quad (10.8)$$

$$\hat{J}_j(\mu) = \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) dV_\nu \quad (9.10)$$

y el operador de canje  $\hat{K}_j$  está definido por la propiedad:

$$\hat{K}_j(\mu) \varphi_i(\mu) = \varphi_j(\mu) \int \varphi_i^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) dV_\nu \quad (10.10)$$

Debido a que el conjunto de orbitales  $\varphi_i$  que suministran una función determinantal  $\tilde{\Psi}$  dada no es único, podemos seleccionar entre todos los

posibles conjuntos de funciones  $\phi_i$  que cumplen (10.7), uno para el que los multiplicadores  $\lambda_{ij}$  valgan cero si  $i \neq j$ :

$$\lambda_{ij} = -2\varepsilon_i \delta_{ij} \quad (10.11)$$

con lo que las  $m$  ecuaciones (10.7) se reducen a una sola, igual para todos los electrones:

$$\left\{ \hat{h}_\mu + \sum_j [2\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \right\} \phi_i(\mu) = \varepsilon_i \phi_i(\mu) \quad (10.12)$$

o abreviadamente:

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (10.13)$$

donde  $\hat{F}$  es el *operador de Fock*, común a todos los electrones. Ésta es la ecuación de Hartree-Fock, que sirve para todos los electrones a condición de emplear una solución diferente para cada uno de ellos.

La búsqueda de soluciones de la ecuación de Hartree-Fock (10.12) es iterativa: Se comienza postulando unas soluciones razonables  $\phi_i^{(0)}$  con las que se construye una primera aproximación a los operadores  $\hat{J}$  y  $\hat{K}$ , que se usa para obtener unos orbitales mejorados  $\phi_i^{(1)}$ . Repitiendo sucesivamente este proceso hasta obtener  $\phi_i^{(n+1)} \approx \phi_i^{(n)}$ , se obtienen los *orbitales autoconsistentes de Hartree-Fock*.

## 10.2 Método de Roothaan

Aunque las ecuaciones de Hartree-Fock son en principio resolubles, en la práctica sólo pueden tratarse con ellas problemas atómicos. Para resolver los problemas moleculares se supone  $\phi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p$ , de manera que las ecuaciones integrodiferenciales (10.12) se conviertan en unas ecuaciones algebraicas:

$$\sum_{p=1}^k (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{pi} = 0 \quad (q = 1, 2, \dots, k) \quad (10.14)$$

llamadas *ecuaciones de Roothaan*. En ellas:

$$F_{pq} = H_{pq}^E + \sum_j \sum_r \sum_s 2C_{rj}^* C_{sj} \left[ (pq | rs) - \frac{1}{2} (ps | rq) \right] \quad (10.15)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (10.16)$$

$$H_{pq}^E = \int \chi_p^*(\mu) \hat{h}_1 \chi_q(\mu) dV_\mu \quad (10.17)$$

$$(pq | rs) = \iint \chi_p^*(\mu) \chi_q(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \chi_r^*(\nu) \chi_s(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (10.18)$$

La manera de resolver estas ecuaciones es la siguiente:

- a) Se elige un conjunto de *funciones de base*  $\chi_p$ .
- b) Se construye un conjunto de orbitales moleculares aproximados  $\phi_i^{(0)}$ , definidos por unos *coeficientes de orden cero*  $C_{pi}^{(0)}$ .
- c) Se construye una matriz de Fock de orden cero  $F_{pq}^{(0)}$ , con estos coeficientes  $C_{pi}^{(0)}$ .
- d) Se resuelve la aproximación al sistema de ecuaciones (10.14) obtenida con los coeficientes  $C_{pi}^{(0)}$ , lo que conduce a nuevos valores  $C_{pi}^{(1)}$ :

$$\sum \left( F_{pq}^{(0)} - \epsilon_i S_{pq} \right) C_{pi}^{(1)} = 0 \quad (10.19)$$

- e) Con los coeficientes obtenidos  $C_{pi}^{(1)}$  se construye una matriz de Fock mejorada  $F_{pq}^{(1)}$ , con la que se plantea un sistema de ecuaciones (10.17) más próximo al exacto que el (10.22):

$$\sum \left( F_{pq}^{(1)} - \epsilon_i S_{pq} \right) C_{pi}^{(2)} = 0 \quad (10.20)$$

- f) Se repite el ciclo (d→e→d) hasta que los coeficientes obtenidos no se diferencien significativamente de los del ciclo precedente,

$$C_{pi}^{(n)} \approx C_{pi}^{(n-1)} \quad (10.21)$$

Se dice, entonces, que "se ha alcanzado la autoconsistencia en coeficientes".



Aunque en cada iteración las ecuaciones de Roothaan pueden resolverse como se quiera, por lo común se hace matricialmente. Las ecuaciones del tipo (10.20) son equivalentes a la ecuación entre matrices:

$$F C = S C \Lambda \quad (10.22)$$

en la que  $\Lambda$  es una matriz diagonal formada por los valores propios  $\epsilon_i$ . Calculando la matriz  $S^{-1/2}$  y definiendo:

$$D = S^{1/2} C \quad (10.23)$$

se ve que (10.22) es equivalente a la ecuación:

$$(S^{-1/2} F S^{-1/2}) D = D \Lambda \quad (10.24)$$

que puede resolverse por diagonalización. Por último, los coeficientes  $C_{pi}$  se obtienen mediante la relación inversa de (10.23):

$$C = S^{1/2} D \quad (10.25)$$

La energía total del sistema polielectrónico *debe calcularse* sustituyendo los valores autoconsistentes de los coeficientes  $C_{pi}$  en la expresión:

$$\tilde{E} = \sum_i \sum_p \sum_q C_{pi}^* C_{qi} (F_{pq} + H_{pq}^c) \quad (10.26)$$

o bien:

$$\tilde{E} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q P_{pq} (F_{pq} + H_{pq}^c) = \frac{1}{2} \text{Tr} [P (F + H^c)] \quad (10.27)$$

en donde Tr significa "traza" (=suma de elementos de la diagonal de una matriz) y  $P$  representa a la *matriz densidad* correspondiente al estado polielectrónico considerado:

$$P_{pq} = \sum_{i=1}^n n_i C_{pi} C_{qi} \quad (10.28)$$

donde  $n_i$  es el "número de ocupación" (0, 1 ó 2) de cada orbital. Para el estado fundamental de un sistema de electrones apareados con  $m$  pares de electrones:

$$P_{pq} = \sum_{i=1}^m 2C_{pi}^* C_{qi} \quad (10.29)$$

### 10.3 Funciones de base. Cálculo de las integrales moleculares

Las bases  $\{\chi_p\}$  más usadas se clasifican:

- Atendiendo a la clase de funciones utilizadas: La base puede estar formada por Orbitales de Slater (STO) con exponentes atómicos, STO con exponentes moleculares, STO con exponentes optimizados, o puede estar formada por Orbitales Gaussianos (GTO).
- Atendiendo al número de funciones utilizadas: La base puede ser mínima, doble-zeta, extendida, polarizada, o flotante.

Las funciones STO se caracterizan por incluir un factor de tipo  $\exp(-\alpha r)$  en cada función de base, en el que el valor de  $\alpha$  puede ser directamente el que corresponda al átomo aislado, ser un valor adaptado al hecho de formar parte de una molécula (pero fijo para cada clase de átomo), o ser un valor obtenido mediante una minimización de la energía independiente para cada función de la base empleada. Las funciones GTO poseen, en lugar del factor  $\exp(-\alpha r)$  un factor  $\exp(-\beta r^2)$  que facilita decisivamente el cálculo de las integrales (pq|rs).

Las bases mínimas contienen únicamente a los orbitales atómicos de las subcapas ocupadas (total o parcialmente) en el estado fundamental del átomo considerado. Las bases doble-zeta contienen doble número de funciones que las mínimas, pues emplean dos orbitales, con distinto valor del exponente  $\alpha$ , por cada orbital de una base mínima. Las bases extendidas son las que incluyen orbitales de capas más "altas" que las ocupadas en el estado fundamental. Las bases polarizadas incluyen funciones con armónicos esféricos más "altos" que los correspondientes a las subcapas ocupadas. Por último, base flotante es aquella en que las funciones no están (necesariamente) centradas sobre los núcleos de los átomos.

Los orbitales de moléculas con más de dos núcleos no se han podido conocer con precisión hasta que se han empleado funciones de base gaussianas (GTOs, por "Gaussian Type Orbitals"). Estas pueden ser de tipo "polar":

$$\chi_p(r, \theta, \varphi) = N \cdot f(r) \exp(-\beta r^2) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (10.30)$$

o bien de tipo "cartesiano":

$$\begin{aligned} \chi_p(r, \theta, \varphi) &= N \cdot x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \exp(-\beta r^2) = \\ N \cdot x^{n_x} e^{-\beta x^2} \cdot y^{n_y} e^{-\beta y^2} \cdot z^{n_z} e^{-\beta z^2} &= G_1(x) \cdot G_2(y) \cdot G_3(z) \end{aligned} \quad (10.31)$$

Los orbitales gaussianos poseen la propiedad - inaplicable a los orbitales de tipo Slater - de que el producto de dos GTO de distinto centro es un tercer *GTO centrado en un punto intermedio*. Llamando  $G(\bar{R}, \beta)$  a una gaussiana de exponente  $\beta$  centrada en el punto  $\bar{R}$ :

$$\begin{aligned} G_p(\bar{R}_1 \beta_1) \cdot G_q(\bar{R}_2 \beta_2) &= G_{pq}(\bar{R}_3 \beta_3) \\ \bar{R}_3 &= \frac{\beta_1 \bar{R}_1 + \beta_2 \bar{R}_2}{\beta_1 + \beta_2} \\ \beta_3 &= \beta_1 + \beta_2 \end{aligned} \quad (10.32)$$

Esta propiedad tiene por consecuencia que al emplear bases gaussianas las integrales (pq|rs) sean como máximo bicéntricas, ya que:

$$\iint G_p G_q(1) \frac{1}{r_{12}} G_r G_s(2) d\tau_1 d\tau_2 = \iint G_{pq}(1) \frac{1}{r_{12}} G_{rs}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (10.33)$$

Pese a sus ventajas en lo relativo a la integración, las bases formadas por funciones gaussianas son "peores" que las formadas por funciones de Slater. La solución a este problema es emplear, como funciones de base a *combinaciones lineales de gaussianas*:

$$\chi_p = \sum_{\lambda} a_{p\lambda} G_{\lambda} \quad (10.34)$$

con coeficientes y exponentes elegidos de tal forma que cada combinación reproduzca lo mejor posible al STO que emplearíamos si no hubiera problemas de integración. Así, cada integral (pq|rs) se puede calcular como combinación de integrales entre gaussianas ( $\lambda\mu|\rho\sigma$ ). Los coeficientes  $a_{p\lambda}$  de (10.34) se eligen de forma que el error cuadrático del ajuste de  $\chi_p$  al orbital de Slater  $\phi_p$  deseado sea mínimo:

$$\int (\phi_p - \sum_{\lambda} a_{p\lambda} G_{\lambda})^2 = \text{MÍNIMO} \quad (10.35)$$

Así aparecen las bases de tipo STO-nG (donde n suele valer entre 2 y 6), que son bases mínimas en las que cada STO está sustituido por su aproximación con n gaussianas. De tipo parecido son las bases n-31G, en las cuales se emplea una aproximación con n gaussianas a cada orbital que no sea de valencia, y dos funciones de base por cada orbital de valencia, de las cuales una es una aproximación a un STO hecha con tres gaussianas y la otra es una aproximación a otro STO hecha con una sola gaussiana.

## 10.4 Orbitales para moléculas con electrones desapareados

En general, la construcción de la función de ondas de un sistema con electrones desapareados debería hacerse a partir de varios determinantes de Slater. Sin embargo, una función *monodeterminantal* que en muchos casos da buenos resultados es la obtenida asignando espín  $\alpha$  a unos orbitales y espín  $\beta$  a otros *sin obligar a los electrones a estar apareados*. Por ejemplo, para un sistema con  $n=n_\alpha+n_\beta$  electrones, se puede construir un determinante:

$$\psi = \det \left| \phi_1^\alpha(1)\phi_2^\alpha(2)\dots\phi_{n_\alpha}^\alpha(n_\alpha)\bar{\phi}_1^\beta(n_\alpha+1)\dots\bar{\phi}_{n_\beta}^\beta(n_\alpha+n_\beta) \right| \quad (10.36)$$

Si no se supone  $\phi_i^\alpha = \phi_i^\beta$ , es decir si no "apareamos" ningún electrón, se dice que  $\psi$  es un *determinante de Slater no restringido*.

La energía media correspondiente a la función de ondas (10.36) es:

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^n H_{ii} + \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij} - \sum_{i=1}^{n_\alpha} \sum_{j=1}^{n_\alpha} K_{ij}^\alpha - \sum_{i=1}^{n_\beta} \sum_{j=1}^{n_\beta} K_{ij}^\beta \right) \quad (10.37)$$

con la suma "de 1 a n" referida a todos los orbitales, las sumas de "1 a  $n_\alpha$ " sólo a los orbitales con espín  $\alpha$ , y las sumas de "1 a  $n_\beta$ " sólo a los de espín  $\beta$ . Las integrales  $K_{ij}^\alpha$  son sobre orbitales de espín  $\alpha$

$$K_{ij}^\alpha = \iint \phi_i^{\alpha*}(1)\phi_j^\alpha(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^{\alpha*}(1)\phi_i^\alpha(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (10.38)$$

y, análogamente, las integrales  $K_{ij}^\beta$  son sobre orbitales de espín  $\beta$ :

$$K_{ij}^\beta = \iint \phi_i^{\beta*}(1)\phi_j^\beta(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^{\beta*}(1)\phi_i^\beta(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (10.39)$$

Definiendo una energía monoeléctronica para los orbitales  $\phi_i^\alpha$  y otra para los  $\phi_i^\beta$  :

$$\epsilon_i^\alpha = H_{ii}^\alpha + \sum_{j=1}^{n_\alpha} (J_{ij} - K_{ij}^\alpha) + \sum_{j=1}^{n_\beta} J_{ij} \quad (10.40)$$

$$\epsilon_i^\beta = H_{ii}^\beta + \sum_{j=1}^{n_\beta} (J_{ij} - K_{ij}^\beta) + \sum_{j=1}^{n_\alpha} J_{ij} \quad (10.41)$$

y escribiendo:

$$\phi_i^\alpha = \sum_p C_{pi}^\alpha \chi_p \quad (10.42)$$

$$\phi_i^\beta = \sum_p C_{pi}^\beta \chi_p \quad (10.43)$$

se llega, sin demasiadas dificultades, al sistema de ecuaciones *acopladas* (a través de los términos  $F_{pq}$ ):

$$\sum_p C_{qi}^\alpha (F_{pq}^\alpha - \epsilon_i^\alpha S_{pq}) = 0 \quad (10.44)$$

$$\sum_p C_{qi}^\beta (F_{pq}^\beta - \epsilon_i^\beta S_{pq}) = 0 \quad (10.45)$$

llamadas *Ecuaciones de Pople-Nesbet*. En ellas:

$$F_{pq}^\alpha = H_{pq}^C + \sum_r \sum_s [P_{rs} (pq | rs) - P_{rs}^\alpha (ps | rq)] \quad (10.46)$$

$$F_{pq}^\beta = H_{pq}^C + \sum_r \sum_s [P_{rs} (pq | rs) - P_{rs}^\beta (ps | rq)] \quad (10.47)$$

$$P_{pq}^\alpha = \sum_{j=1}^{n_\alpha} C_{pj}^\alpha C_{qj}^\alpha \quad (10.48)$$

$$P_{pq}^{\beta} = \sum_{j=1}^{n_{\beta}} C_{pj}^{\beta} C_{qj}^{\beta} \quad (10.49)$$

$$P_{pq} = P_{pq}^{\alpha} + P_{pq}^{\beta} \quad (10.50)$$

La resolución de las ecuaciones de Pople-Nesbet es, como la de las ecuaciones de Roothaan, iterativa. Se parte de una base  $\{\chi_p\}$  y dos conjuntos de coeficientes  $\{C_{pi}^{\alpha}\}^0$  y  $\{C_{pi}^{\beta}\}^0$  razonables. Se construye con ellos  $F_{pq}^{\alpha}$  y  $F_{pq}^{\beta}$  y se resuelven, independientemente, los dos sistemas de ecuaciones (10.44) y (10.45). El primero da un nuevo conjunto de coeficientes  $\{C_{pi}^{\alpha}\}^{(1)}$  mejorados, y análogamente, (10.45) suministra otro conjunto  $\{C_{pi}^{\beta}\}^{(1)}$ . Repitiendo el cálculo de  $F_{pq}^{\alpha}$  y  $F_{pq}^{\beta}$  con los nuevos coeficientes se entra en un ciclo que puede repetirse hasta alcanzar el grado de autoconsistencia que se desee.

## Ejercicios Resueltos

### Problema 10.1



Considérese un sistema bielectrónico cuyas matrices  $F$  y  $H^c$  sean, en una base formada por dos funciones ortonormales:

$$F = \begin{pmatrix} -0.2637 & -0.5012 \\ -0.5012 & -0.2637 \end{pmatrix} \quad H^c = \begin{pmatrix} -1.1989 & -0.2210 \\ -0.2210 & -1.1989 \end{pmatrix}$$

Determinar los orbitales autoconsistentes, la función de onda electrónica del estado fundamental, y la energía electrónica del sistema.

a) Como las funciones son ortonormales  $\langle \chi_p | \chi_q \rangle = \delta_{pq}$  y las ecuaciones de Roothaan serían:

$$\sum_{p=1}^2 (F_{pq} - \epsilon_i \delta_{pq}) C_{pi} = 0 \quad \text{para } q = 1, 2$$

o bien, en notación matricial:

$$C^{-1} F C = \Lambda \quad \text{con } C^{-1} = C^T$$

El discriminante será:

$$\det \begin{vmatrix} -0.2637 - \epsilon & -0.5012 \\ -0.5012 & -0.2637 - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

y definiendo  $\alpha = -0.2637$  y  $\beta = -0.5012$ , tenemos:

$$\det \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad (\alpha - \epsilon) = \pm \beta$$

por lo tanto tenemos dos valores para la energía:

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta = -0.2637 - 0.5012 = -0.7649 \text{ (u.a.)}$$

$$\epsilon_2 = \alpha - \beta = -0.2637 + 0.5012 = +0.2375 \text{ (u.a.)}$$

El *estado fundamental* se obtiene a partir de  $\epsilon_1$  por ser la menor energía ( $\epsilon_1 < \epsilon_2$ ).

Cuando  $\epsilon = \alpha + \beta$  las ecuaciones seculares son:

$$[\alpha - (\alpha + \beta)C_1 + \beta C_2] = 0 \quad \rightarrow \quad -\beta C_1 + \beta C_2 = 0$$

$$\beta C_1 + [\alpha - (\alpha + \beta)C_2] = 0 \quad \rightarrow \quad \beta C_1 - \beta C_2 = 0$$

Obsérvese que la segunda ecuación resulta idéntica a la primera, es decir es *redundante* como corresponde a la condición  $\det |F_{pq} - \epsilon_i \delta_{pq}| = 0$ . De cualquiera de ellas, por tanto, obtenemos:

$$C_2 = C_1$$

y, normalizando el orbital  $\varphi_1 = C_1(\chi_1 + \chi_2)$ :

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = C_1^2 \left[ \underbrace{\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle}_{=1} + \underbrace{\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \chi_2 | \chi_1 \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \chi_2 | \chi_2 \rangle}_{=1} \right] = 2C_1^2 = 1$$

luego:

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Por lo tanto el primer orbital molecular será:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

y le corresponde un valor propio  $\epsilon_1 = -0.7649$  u.a.

Operando de forma análoga con el valor propio  $\epsilon_2 = 0.2375$ , se obtiene como segundo orbital molecular:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$

Dado que el sistema se supone bielectrónico, este orbital *no se usa* al construir la función de onda electrónica del estado fundamental. Es un *orbital virtual*.

**b)** La función de ondas del estado fundamental será el determinante de Slater construido con  $\phi_1$  con espín  $\alpha$  y  $\phi_1$  con espín  $\beta$ :

$$\Psi = N \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) \end{vmatrix}$$

donde,

$$\phi_1 = \phi_1(\vec{r}) \cdot \alpha(s)$$

$$\bar{\phi}_1 = \phi_1(\vec{r}) \cdot \beta(s)$$

**c)** Por último, la energía electrónica es:

$$\tilde{E}_{el} = \sum_i \sum_p \sum_q C_{pi}^* C_{qi} (H_{pq} + H_{pq}^c) = \frac{1}{2} \text{Tr} [ \mathbf{P} (\mathbf{F} + \mathbf{H}^c) ]$$

siendo  $\mathbf{P}$  la matriz densidad, determinada por los coeficientes de los orbitales ocupados y los números de ocupación de éstos ( $n_i = 0, 1$  ó  $2$ ):



$$P_{pq} = \sum_i n_i C_{pi} C_{qi}$$

Para los sistemas de electrones apareados en su estado fundamental  $n_i = 2$  si  $i \leq \frac{n_e}{2}$  y  $n_i = 0$  si  $i > \frac{n_e}{2}$  siendo  $n_e$  el número de electrones. En el caso que nos ocupa:

$$P_{11} = 2C_{11}^2 = 1 \quad ; \quad P_{12} = P_{21} = 2C_{11}C_{21} = 1 \quad ; \quad P_{22} = 2C_{21}^2 = 1$$

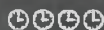
por tanto el producto:

$$P(F + H^c) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1.4626 & -0.7222 \\ -0.7222 & -1.4626 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2.1848 & -2.1848 \\ -2.1848 & -2.1848 \end{pmatrix}$$

La energía electrónica, por tanto, es:

$$\tilde{E}_{el} = \frac{1}{2} \text{Tr} [P(F + H^c)] = \frac{1}{2} (-2.1848 - 2.1848) = -2.1848 \text{ u.a.}$$

### Problema 10.2



Calcular la Integral de solapamiento  $\langle 1s | 2s \rangle$  con orbitales 1s y 2s de Slater de distinto exponente:

$$\chi_1 = N_1 \exp(-\alpha_1 r_1) \cdot Y_0^0(\theta_1 \varphi_1)$$

$$\chi_2 = N_2 \exp(-\alpha_2 r_2) \cdot Y_0^0(\theta_2 \varphi_2)$$

donde  $Y_0^0(\theta_1 \varphi_1) = Y_0^0(\theta_2 \varphi_2) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

- Cuando los dos orbitales tienen el mismo centro ( $r_1=r_2=r$ ).
- Cuando los centros están separados por una distancia R.
- Aplicar lo obtenido en los apartados precedentes con  $\alpha_1=2$  u.a.,  $\alpha_2=1$  u.a. para  $R=2$  u.a., para  $R=1$  u.a. y para  $R=0$  u.a.

a) La resolución del problema monocéntrico se realiza en coordenadas polares esféricas y es muy sencilla:

$$S_{12} = N_1 N_2 \int r^3 e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)r} dr \iint (\gamma_0^0)^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

dado que los armónicos esféricos están normalizados, el resultado de esa integral es:

$$S_{12} = \frac{3! N_1 N_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^4}$$

con  $N_1$  y  $N_2$  determinados por las condiciones:

$$N_1^2 \int r^2 e^{-2\alpha_1 r} dr = 1 \quad \text{y} \quad N_2^2 \int r^4 e^{-2\alpha_2 r} dr = 1$$

de las que obtenemos:

$$N_1^2 \frac{2!}{2^3 \alpha_1^3} = 1 \quad \rightarrow \quad N_1 = 2\alpha_1^{3/2}$$

$$N_2^2 \frac{4!}{2^5 \alpha_2^5} = 1 \quad \rightarrow \quad N_2 = \left( \frac{2^2 \alpha_2^5}{3} \right)^{1/2}$$

Por tanto:

$$S_{12} = \frac{3! N_1 N_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^4} = \left( \frac{2^2 \alpha_1^3 \cdot 2^2 \alpha_2^5}{3} \right)^{1/2} \frac{3!}{(\alpha_1 + \alpha_2)^4}$$

simplificando:

$$S_{12} = \left( \frac{192 \alpha_1^3 \alpha_2^5}{(\alpha_1 + \alpha_2)^8} \right)^{1/2}$$

Cuando  $\alpha_1=2$  y  $\alpha_2=1$ , la integral de solapamiento toma el valor:

$$S_{12} = 0.4838498$$

b) Cuando los centros 1 y 2 no coinciden la integral ha de llevarse a cabo en coordenadas esféricas (véase figura 10.1):

$$\lambda = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad \mu = \frac{r_1 - r_2}{R}$$

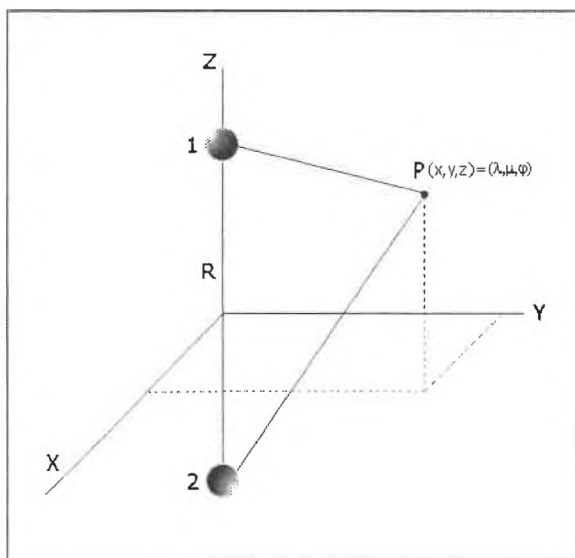
$$\varphi = \arctg \frac{y}{x}$$

(Obsérvese que la coordenada  $\varphi$  es la misma que la de las coordenadas polares esféricas).

El elemento de volumen en estas coordenadas es:

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi$$

y los límites de integración son:



**Figura 10.1.** Sistema de coordenadas empleado en la resolución de las integrales bicéntricas.

$$1 < \lambda < \infty \quad ; \quad -1 < \mu < 1$$

$$0 < \varphi < 2\pi$$

Como:

$$e^{-\alpha_1 r_1} \cdot r_2 e^{-\alpha_2 r_2} = r_2 e^{-(\alpha_1 r_1 + \alpha_2 r_2)}$$

y de la definición de coordenadas:

$$r_1 = \frac{R}{2}(\lambda + \mu) \quad r_2 = \frac{R}{2}(\lambda - \mu)$$

por tanto:

$$\alpha_1 r_1 + \alpha_2 r_2 = \frac{R}{2} [\alpha_1 \lambda + \alpha_1 \mu + \alpha_2 \lambda - \alpha_2 \mu] = \frac{R}{2} [(\alpha_1 + \alpha_2)\lambda + (\alpha_1 - \alpha_2)\mu] = u\lambda + v\mu$$

donde se ha definido:

$$u = \frac{R}{2}(\alpha_1 + \alpha_2) \quad y \quad v = \frac{R}{2}(\alpha_1 - \alpha_2)$$

Con ello:

$$\begin{aligned} S_{12}(R) &= N_1 N_2 \iiint e^{-\alpha_1 r_1} \cdot r_2 e^{-\alpha_2 r_2} \cdot Y_0^0(\theta_1 \varphi_1) \cdot Y_0^0(\theta_2 \varphi_2) d\tau = \\ &= N_1 N_2 \iiint e^{-\alpha_1 r_1} \cdot r_2 e^{-\alpha_2 r_2} \cdot \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)^2 d\tau = \\ &= N_1 N_2 \frac{1}{4\pi} \iiint r_2 e^{-(\alpha_1 r_1 + \alpha_2 r_2)} \cdot d\tau = \\ &= N_1 N_2 \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{R}{2} (\lambda - \mu) \cdot e^{-(u\lambda + v\mu)} \cdot \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi = \\ &= N_1 N_2 \frac{1}{4\pi} \frac{R^4}{16} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\lambda - \mu) \cdot (\lambda^2 - \mu^2) \cdot e^{-(u\lambda - v\mu)} d\lambda d\mu \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned}$$

Dado que  $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$  y las constantes de normalización (calculadas en el apartado anterior) son:

$$N_1 = 2\alpha_1^{3/2} \quad N_2 = \left( \frac{2^2 \alpha_2^5}{3} \right)^{1/2}$$

sustituimos estos valores en la expresión anterior y obtenemos:

$$S_{12}(R) = 2\alpha_1^{3/2} \cdot \left( \frac{2^2 \alpha_2^5}{3} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{4\pi} \frac{R^4}{16} 2\pi \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\lambda - \mu) \cdot (\lambda^2 - \mu^2) \cdot e^{-(\mu\lambda + \nu\mu)} d\lambda d\mu$$

Simplificando:

$$S_{12}(R) = \frac{R^4}{8 \cdot 3^{1/2}} \alpha_1^{3/2} \cdot \alpha_2^{5/2} \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\lambda^3 - \lambda^2\mu - \lambda\mu^2 + \mu^3) \cdot e^{-\mu\lambda} \cdot e^{-\nu\mu} d\lambda d\mu$$

Definiendo:

$$I_{pq}(u, v) = \int_1^\infty \int_{-1}^1 \lambda^p \mu^q e^{-\mu\lambda} e^{-\nu\mu} d\lambda d\mu = A_p(u) \cdot B_q(v)$$

Entonces:

$$S_{12}(R) = \frac{R^4}{8 \cdot 3^{1/2}} \alpha_1^{3/2} \cdot \alpha_2^{5/2} [I_{30}(u, v) - I_{21}(u, v) - I_{12}(u, v) + I_{03}(u, v)]$$

o, lo que es lo mismo:

$$S_{12}(R) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{R}{2} \right)^4 (\alpha_1^3 \alpha_2^5)^{1/2} [A_3(u) \cdot B_0(v) - A_2(u) \cdot B_1(v) - A_1(u) \cdot B_2(v) + A_0(u) \cdot B_3(v)]$$

Las integrales  $A_p(u)$  son de la forma:

$$A_p(u) = \int_0^{\infty} \lambda^p e^{-u\lambda} d\lambda = \left[ -\frac{e^{-u\lambda}}{u} \left( \lambda^p + \frac{p}{u} \lambda^{p-1} + \frac{p(p-1)}{u^2} \lambda^{p-2} + \dots + \frac{p!}{u^p} \right) \right]_0^{\infty}$$

y sólo convergen cuando  $u > 0$ . Como  $u = \frac{R}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$  y  $R$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son positivos, por este lado no hay problema y se tiene:

$$A_p(u) = \frac{e^{-u}}{u} \left( 1 + \frac{p}{u} + \frac{p(p-1)}{u^2} + \dots + \frac{p!}{u^p} \right)$$

por ejemplo:

$$A_0(u) = \frac{e^{-u}}{u}$$

$$A_1(u) = \frac{e^{-u}}{u} \left( 1 + \frac{1}{u} \right) = A_0(u) + \frac{1}{u} A_0(u)$$

y no es difícil demostrar que:

$$A_p(u) = A_0(u) + \frac{p}{u} A_{p-1}(u)$$

luego:

$$A_0(u) = \frac{e^{-u}}{u}$$

$$A_1(u) = A_0(u) + \frac{1}{u} A_0(u) = \frac{e^{-u}}{u} \left( 1 + \frac{p}{u} \right)$$

$$A_2(u) = A_0(u) + \frac{2}{u} A_1(u) = \frac{e^{-u}}{u} \left( 1 + \frac{p}{u} + \frac{p^2}{u^2} \right)$$

$$A_3(u) = A_0(u) + \frac{3}{u} A_2(u) = \frac{e^{-u}}{u} \left( 1 + \frac{p}{u} + \frac{p^2}{u^2} + \frac{p^3}{u^3} \right)$$

con lo que ya tenemos las cuatro integrales de tipo  $A_p(u)$  que se necesitan.

Las integrales  $B_q(v)$  con  $v = \frac{R}{2}(\alpha_1 - \alpha_2)$  son de la forma:

$$B_q(v) = \int_{-1}^1 \mu^q e^{-v\mu} d\mu = \left[ -\frac{e^{-v\mu}}{v} \left( \mu^q + \frac{q}{v} \mu^{q-1} + \frac{q(q-1)}{v^2} \mu^{q-2} + \dots + \frac{q!}{v^q} \right) \right]_{-1}^1$$

y convergen para cualquier valor de  $v$  que no sea cero (en cuyo caso  $e^{-v\mu}=1$  y la integral es mucho más fácil). Es inmediato ver que:

$$B_0(v) = \left[ -\frac{e^{-v\mu}}{v} \right]_{-1}^1 = \frac{e^v - e^{-v}}{v}$$

y no es demasiado difícil probar la relación de recurrencia:

$$B_q(v) \begin{cases} = B_0(v) + \frac{q}{v} B_{q-1}(v) & \text{si } q \text{ es PAR} \\ = B_0(v) + \frac{q}{v} B_{q-1}(v) - \frac{2e^v}{v} & \text{si } q \text{ es IMPAR} \end{cases}$$

con lo cual:

$$B_0(v) = \frac{e^v - e^{-v}}{v}$$

$$B_1(v) = B_0(v) \left( 1 + \frac{1}{v} \right) - \frac{2e^v}{v}$$

$$B_2(v) = B_0(v) + \frac{2}{v} B_1(v)$$

$$B_3(v) = B_0(v) + \frac{3}{v} B_2(v) - \frac{2e^v}{v}$$

Las expresiones obtenidas para las integrales  $A_p(u)$  y  $B_q(v)$  permitirán calcular  $S_{12}(R)$  para cualquier valor de  $R$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ .

**d)** Tomando  $\alpha_1=2$  y  $\alpha_2=1$  se pueden calcular las integrales  $A_p(u)$  y  $B_q(v)$  para cada valor de  $R$ . El resultado se muestra en la Tabla 10.1.

R=2				R=1			
u=3		v=1		u=1.5		v=0.5	
A <sub>0</sub>	1.65957 · 10 <sup>-2</sup>	B <sub>0</sub>	2.3504024	A <sub>0</sub>	0.1487534	B <sub>0</sub>	2.0843812
A <sub>1</sub>	2.21276 · 10 <sup>-2</sup>	B <sub>1</sub>	-0.7357589	A <sub>1</sub>	0.2479224	B <sub>1</sub>	-0.3417414
A <sub>2</sub>	3.13474 · 10 <sup>-2</sup>	B <sub>2</sub>	0.8788846	A <sub>2</sub>	0.4793166	B <sub>2</sub>	0.7174155
A <sub>3</sub>	4.79431 · 10 <sup>-2</sup>	B <sub>3</sub>	-0.4495074	A <sub>3</sub>	1.1073867	B <sub>3</sub>	-0.2060105

**Tabla 10.1.** Valores de las integrales A<sub>p</sub>(u) y B<sub>q</sub>(v) para R=2 y R=1 cuando α<sub>1</sub>=2 y α<sub>2</sub>=1.

Recordando que la integral de solapamiento tiene la forma:

$$S_{12}(R) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{R}{2}\right)^R (\alpha_1^3 \alpha_2^5)^{1/2} [A_3(u) \cdot B_0(v) - A_2(u) \cdot B_1(v) - A_1(u) \cdot B_2(v) + A_0(u) \cdot B_3(v)]$$

- Para R=2

$$S_{12} = \frac{2}{\sqrt{3}} 2^{3/2} [(4.79431 \cdot 10^{-2}) \cdot (2.3504024) - (3.13474 \cdot 10^{-2}) \cdot (-0.7357589) - (2.21276 \cdot 10^{-2}) \cdot (0.8788846) + (1.65957 \cdot 10^{-2}) \cdot (-0.4495074)]$$

$$= 0.3554772$$

- Para R=1

$$S_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{2^3} 2^{3/2} [(1.1073867) \cdot (2.0843812) - (0.4793166) \cdot (-0.3417414) - (0.2479224) \cdot (0.7174155) + (0.1487534) \cdot (-0.2060105)]$$

$$= 0.4620371$$

- Para R=0

Este caso (los centros coinciden) está resuelto en el apartado (a). Recuerde, por último, que el valor obtenido allí era S<sub>12</sub> = 0.483850.



**Problema 10.3**



a) Demostrar que la constante de normalización de una gaussiana monodimensional,  $G(x) = N \cdot \exp(-\beta(x-a)^2)$  es  $N = (2\beta/\pi)^{1/4}$ .

b) Demostrar que el producto de dos funciones gaussianas normalizadas, con distinto centro,  $G_1 = N_1 \cdot \exp(-\beta_1(x-a_1)^2)$  y  $G_2 = N_2 \cdot \exp(-\beta_2(x-a_2)^2)$  es una función gaussiana  $G = N \cdot \exp(-\beta(x-a)^2)$  multiplicada por una constante,  $G_1(x) \cdot G_2(x) = K \cdot G(x)$ . Determine la posición "a" y el parámetro  $\beta$  de la gaussiana  $G(x)$  obtenida, y el valor de la constante K en función de  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $a_1$  y  $a_2$ .

a) Aplicamos la condición de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(x) \cdot G(x) dx = 1$$

por tanto:

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\beta(x-a)^2} dx = 1$$

llamando  $t=x-a$ , nos queda:

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\beta t^2} dt = 2N^2 \int_0^{\infty} e^{-2\beta t^2} dt = 1$$

Haciendo uso de la integral de la tabla 8 del apéndice:

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\pi}$$

obtenemos:

$$2N^2 \int_0^{\infty} e^{-2\beta t^2} dt = 2N^2 \frac{1}{2\sqrt{2\beta}} \sqrt{\pi} = N^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} = 1$$

Despejando la constante de normalización se llega:

$$N = \left( \frac{2\beta}{\pi} \right)^{1/4}$$

como queríamos demostrar.

b) El producto sería:

$$\begin{aligned} G_1(x) \cdot G_2(x) &= N_1 N_2 \exp[-\beta_1(x - a_1)^2] \cdot \exp[-\beta_2(x - a_2)^2] \\ &= N_1 N_2 \exp[-(\beta_1 + \beta_2)x^2 + 2x(\beta_1 a_1 + \beta_2 a_2) - \beta_1 a_1^2 - \beta_2 a_2^2] \\ &= N_1 N_2 \exp[-(\beta_1 + \beta_2)x^2] \cdot \exp[2x(\beta_1 a_1 + \beta_2 a_2)] \cdot \exp[-(\beta_1 a_1^2 + \beta_2 a_2^2)] \quad (1) \end{aligned}$$

Por otro lado:

$$\begin{aligned} KN \exp[-\beta(x - a)^2] &= KN \exp[-\beta x^2 + 2\beta ax - \beta a^2] = \\ &= KN \exp[-\beta x^2] \cdot \exp[2x\beta a] \cdot \exp[-\beta a^2] \quad (2) \end{aligned}$$

siendo N la constante de normalización de una gaussiana de parámetro  $\beta$  y

$$N = \left( \frac{2\beta}{\pi} \right)^{1/4}$$

De la comparación de las expresiones (1) y (2) se deduce que tendría que ser:

$$\beta = \beta_1 + \beta_2$$

$$\beta a = (\beta_1 a_1 + \beta_2 a_2)$$

$$KN \exp[-\beta a^2] = N_1 N_2 \exp[-(\beta_1 a_1^2 + \beta_2 a_2^2)]$$

Las dos primeras igualdades determinan el parámetro  $\beta$  y la posición "a" de la nueva gaussiana:

$$\beta = \beta_1 + \beta_2$$

$$a = \frac{\beta_1 a_1 + \beta_2 a_2}{\beta_1 + \beta_2}$$

La última determina el factor constante K:

$$\begin{aligned} K &= \frac{N_1 N_2}{N} \cdot \exp\left[-(\beta_1 a_1^2 + \beta_2 a_2^2)\right] \cdot \exp\left[\beta a^2\right] = \\ &= \frac{\left(\frac{2\beta_1}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{2\beta_2}{\pi}\right)^{1/4}}{\left(\frac{2(\beta_1 + \beta_2)}{\pi}\right)^{1/4}} \cdot \exp\left[-(\beta_1 a_1^2 + \beta_2 a_2^2)\right] \cdot \exp\left[\frac{(\beta_1 a_1 + \beta_2 a_2)^2}{\beta_1 + \beta_2}\right] = \\ &= \left[\frac{2\beta_1 \beta_2}{\pi(\beta_1 + \beta_2)}\right]^{1/4} \cdot \exp\left[\frac{(\beta_1 a_1 + \beta_2 a_2)^2}{\beta_1 + \beta_2} - \beta_1 a_1^2 - \beta_2 a_2^2\right] = \\ &= \left[\frac{2\beta_1 \beta_2}{\pi(\beta_1 + \beta_2)}\right]^{1/4} \cdot \exp\left[-\frac{\beta_1 \beta_2 (a_1 - a_2)^2}{\beta_1 + \beta_2}\right] \end{aligned}$$

Es decir, el producto de dos gaussianas una de exponente  $\beta_1$  y centrada en  $a_1$  y otra de exponente  $\beta_2$  y centrada en  $a_2$  es una constante, K, por otra gaussiana:

$$G_1(x) \cdot G_2(x) = K \cdot G(x)$$

centrada en un punto intermedio:

$$a = \frac{\beta_1 a_1 + \beta_2 a_2}{\beta_1 + \beta_2}$$

y de exponente  $\beta = \beta_1 + \beta_2$ .

Este hecho se generaliza fácilmente a tres dimensiones ya que:

$$\exp(-\beta r^2) = \exp(-\beta x^2) \cdot \exp(-\beta y^2) \cdot \exp(-\beta z^2)$$

y constituye la ventaja fundamental del empleo de gaussianas como funciones base: *con ellas todas las integrales bicéntricas se convierten en integrales monocéntricas*, mucho más fáciles de resolver.

**Problema 10.4**


Hallar las distancias entre las funciones normalizadas (orbitales del átomo de litio):

$$\chi_1 = 2.50306 \cdot \exp[-2.70r] \quad ; \quad \chi_2 = 0.110955 \cdot \exp[-0.65r]$$

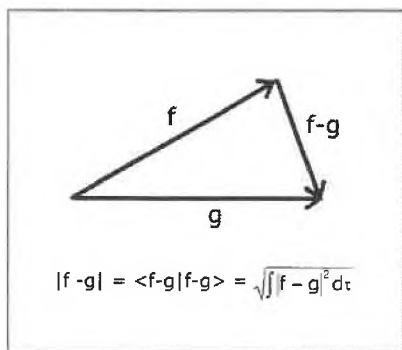
y las funciones que se obtienen ortnormalizándolas por el método de Lowdin:

$$\phi_1^L = 1.01058\chi_1 - 0.08460\chi_2 \quad ; \quad \phi_2^L = -0.08460\chi_1 + 1.01058\chi_2$$

Repita el problema para el caso en que  $\phi_1$  y  $\phi_2$  se obtengan por el método de Schmidt:

$$\phi_1^S = \chi_1 \quad ; \quad \phi_2^S = -0.16861\chi_1 + 1.0141\chi_2$$

Datos:  $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = 0.166264$  ;  $\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = 1$



**Figura 10.2.** La distancia entre dos funciones puede suponerse igual al módulo de su diferencia.

Por analogía con los vectores, la distancia entre dos funciones puede suponerse igual al módulo de su diferencia, esto es a la raíz del producto escalar de éste por sí mismo:

$$d(f, g) = \sqrt{\int |f-g|^2 d\tau} = |f-g|$$

a) En el primer caso debemos hallar la distancia entre los orbitales normalizados del átomo de litio y las funciones que se obtienen ortnormalizándolas por el método de Lowdin. Para ello comenzamos calculando la diferencia entre las funciones:

$$\chi_1 - \phi_1^L = \chi_1 - (1.01058 \chi_1 - 0.08460 \chi_2) = 0.01058 \chi_1 - 0.08460 \chi_2$$

$$\chi_1 - \phi_2^\perp = \chi_1 - (-0.08460 \chi_1 + 1.01058 \chi_2) = 1.08460 \chi_1 - 1.01058 \chi_2$$

$$\chi_2 - \phi_1^\perp = \chi_2 - (1.01058 \chi_1 - 0.08460 \chi_2) = -1.01058 \chi_1 + 1.08460 \chi_2$$

$$\chi_2 - \phi_2^\perp = \chi_2 - (-0.08460 \chi_1 + 1.01058 \chi_2) = 0.08460 \chi_1 - 0.01058 \chi_2$$

En general estas diferencias tienen la forma:

$$\chi - \phi^\perp = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2$$

por consiguiente:

$$\begin{aligned} \sqrt{\int |\chi - \phi^\perp|^2 d\tau} &= \sqrt{C_1^2 \int \chi_1^2 d\tau + C_2^2 \int \chi_2^2 d\tau + 2C_1 C_2 \int \chi_1 \chi_2 d\tau} = \\ &= \sqrt{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 (0.166264)} = \sqrt{C_1^2 + C_2^2 + 0.332528 C_1 C_2} \end{aligned}$$

Aplicando esta relación obtenemos los siguientes valores:

$C_1$	$C_2$	<i>distancia</i>
0.01058	-0.08460	$d(\chi_1, \phi_1^\perp) = 0.083$
1.08460	-1.01058	$d(\chi_1, \phi_2^\perp) = 1.354$
-1.01058	1.08460	$d(\chi_2, \phi_1^\perp) = 1.354$
0.08460	-0.01058	$d(\chi_2, \phi_2^\perp) = 0.083$

Como se ve,  $\phi_1^\perp \approx \chi_1$  y  $\phi_2^\perp \approx \chi_2$ . Esta es la principal ventaja del método de ortonormalización de Löwdin.

b) Análogamente se ve que, para las funciones del método de Schmidt, es:

$$\chi_1 - \phi_1^S = \chi_1 - \chi_1 = 0$$

$$\chi_1 - \phi_2^S = \chi_1 - (-0.16861 \chi_1 + 1.0141 \chi_2) = 1.16861 \chi_1 - 1.0141 \chi_2$$

$$\chi_2 - \phi_1^S = \chi_2 - \chi_1$$

$$\chi_2 - \phi_2^S = \chi_2 - (-0.16861 \chi_1 + 1.0141 \chi_2) = 0.16861 \chi_1 - 0.0141 \chi_2$$

por tanto:

$C_1$	$C_2$	distancia
0	0	$d(\chi_1, \phi_1^S) = 0$
1.1686	-1.0141	$d(\chi_1, \phi_2^S) = 1.414$
-1	1	$d(\chi_2, \phi_1^S) = 1.291$
0.1686	-0.0141	$d(\chi_2, \phi_2^S) = 0.167$

Obsérvese que la máxima distancia entre las funciones ortogonalizadas y las originales es menor si se emplea el método de Lowdin que si se usa el de Schmidt.

### Problema 10.5



Dada una gaussiana  $G(r) = N \exp(-\beta r^2)$

a) Normalizar el orbital  $\phi(r, \theta, \varphi) = G(R) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$

b) Estudiar qué valor debe darse al parámetro  $\beta$  si se quiere que  $G(R) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$  represente lo mejor posible a un orbital de Slater 1s normalizado,  $\phi = (\alpha^3/\pi)^{1/2} \exp(-\alpha r)$ . Obtener el resultado en función de las integrales  $X_2(\epsilon)$  y  $X_4(\epsilon)$ , siendo:

$$X_n(\epsilon) = \int_0^{\infty} t^n \cdot \exp[-t - \epsilon t^2] dt$$

NOTA: Las integrales  $X_n(\epsilon)$  se evalúan por métodos numéricos, explicados en el problema 10.10.

a) La condición de normalización es:

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

por tanto,

$$\int (G(R) \cdot Y_\ell^m(\theta, \phi))^2 d\tau = 1$$

desarrollando esta expresión:

$$N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\beta r^2} dr \cdot \iint |Y_\ell^m|^2 \text{sen } \theta d\theta d\phi = 1$$

Como los armónicos esféricos están normalizados,

$$\iint |Y_\ell^m|^2 \text{sen } \theta d\theta d\phi = 1$$

debe ser:

$$N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\beta r^2} dr = 1$$

Aplicando la integral de la tabla 8 del apéndice:

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax^p) dx = \frac{\Gamma(k)}{p \cdot a^k} \quad \text{con } k = \frac{n+1}{p} \quad \begin{cases} p > 0 \\ a > 0 \\ n > -1 \end{cases}$$

con  $n=2$ ,  $a=2\beta$ ,  $p=2$  y, por tanto,  $k=3/2$ , obtenemos:

$$N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\beta r^2} dr = N^2 \frac{\Gamma(3/2)}{2 \cdot (2\beta)^{3/2}}$$

La función gamma,  $\Gamma(z)$ , que aparece aquí es una generalización del factorial aplicable a números no enteros. Se define sólo para  $z > 0$ , como:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

y cumple las propiedades:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(z+1) = z \cdot \Gamma(z)$$

Luego:

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^n} \cdot \sqrt{\pi}$$

y por tanto:

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad ; \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3}{2^2}\sqrt{\pi} = \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \quad , \quad \text{etc.}$$

Entonces:

$$N^2 \frac{\Gamma(3/2)}{2 \cdot (2\beta)^{3/2}} = N^2 \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{2^2 \cdot (2\beta)^{3/2}} \right]$$

y como esta expresión debe valer la unidad:

$$N^2 = \frac{2^{7/2} \cdot \beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}$$

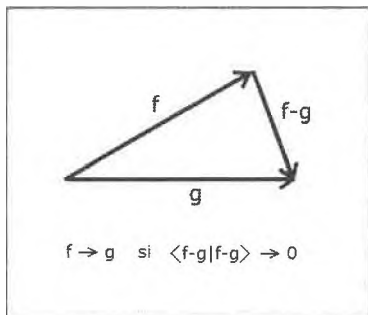
de manera que la constante de normalización es:

$$N = \left( \frac{2^7 \cdot \beta^3}{\pi} \right)^{1/4}$$

y

$$\phi(r, \theta, \varphi) = \left( \frac{2^7 \beta^3}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\beta r^2} \cdot Y_0^0(\theta, \varphi)$$





**Figura 10.3.** Las funciones  $f$  y  $g$  se parecen más cuanto más pequeña es su diferencia.

**b)** Dos vectores o funciones se parecen tanto o más cuanto más pequeña sea su diferencia. Cuando una de las funciones tiene que cumplir ciertas condiciones, por ejemplo ser una gaussiana, esta diferencia no puede ser cero luego habrá que hacerla mínima. Esto se hace sobre el cuadrado del módulo de la diferencia (véase figura 10.3):

$$\langle f - g | f - g \rangle = \int |f - g|^2 d\tau = \text{MÍNIMO}$$

Si la función a ajustar depende de un parámetro  $\beta$ , la integral indicada depende también de él, y podrá optimizarse su valor aplicando la condición necesaria de mínimo. Por tanto, si queremos que la gaussiana  $g(r, \beta) = G(R) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$  represente lo mejor posible a un orbital de Slater normalizado,  $f(r) = (\alpha^3/\pi)^{1/2} \exp(-\alpha r)$ , la condición de mínimo implica que la derivada del producto escalar  $\langle f - g | f - g \rangle$  respecto al parámetro  $\beta$  sea cero:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \int |f - g|^2 d\tau \right) = \frac{d}{d\beta} \left( \int f^2(r) d\tau + \int g^2(r, \beta) d\tau - 2 \int f(r) \cdot g(r, \beta) d\tau \right) = 0$$

Como la integral de  $f^2(r)$  no depende de  $\beta$ , su derivada es cero. La condición de mínimo es, por tanto:

$$\frac{d}{d\beta} \left( \int g^2(r, \beta) d\tau - 2 \int f(r) \cdot g(r, \beta) d\tau \right) = 0$$

Como el parámetro  $\beta$  y las variables ( $r$ ,  $\theta$  y  $\varphi$ ) son independientes, la integración y la derivación resultan conmutables, de manera que la condición a aplicar es:

$$\int 2g(r, \beta) \frac{\partial g(r, \beta)}{\partial \beta} d\tau - 2 \int f(r) \cdot \frac{\partial g(r, \beta)}{\partial \beta} d\tau = 0$$

o bien:

$$\int g(r, \beta) \frac{\partial g(r, \beta)}{\partial \beta} d\tau = \int f(r) \cdot \frac{\partial g(r, \beta)}{\partial \beta} d\tau \quad (1)$$

Como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(r, \beta)}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \left( \frac{2^7 \beta^3}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\beta r^2} \right] = \left( \frac{2^7}{\pi} \right)^{1/4} \left( \frac{3}{4} \beta^{-1/4} e^{-\beta r^2} - \beta^{3/4} r^2 e^{-\beta r^2} \right) = \\ &= \left( \frac{2^7 \beta^3}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\beta r^2} \left( \frac{3}{4\beta} - r^2 \right) = \left( \frac{3}{4\beta} - r^2 \right) \cdot g(r, \beta) \end{aligned}$$

la condición (1) equivale a la igualdad:

$$\frac{3}{4\beta} \int [g(r, \beta)]^2 d\tau - \int r^2 [g(r, \beta)]^2 d\tau = \frac{3}{4\beta} \int f(r) \cdot g(r, \beta) d\tau - \int r^2 f(r) \cdot g(r, \beta) d\tau$$

La primera integral vale la unidad, por suponerse la gaussiana normalizada. La segunda vale:

$$\begin{aligned} \int r^2 [g(r, \beta)]^2 d\tau &= \left( \frac{2^7 \beta^3}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty r^4 e^{-2\beta r^2} dr \iint (\gamma_0^0)^2 \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \left( \frac{2^7 \beta^3}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty r^4 e^{-2\beta r^2} dr \end{aligned}$$

ya que los armónicos esféricos también están normalizados.

Haciendo uso de la integral de la tabla 8 del apéndice:

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2a\left(\frac{n+1}{2}\right)}$$

obtenemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{2^7 \beta^3}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} r^4 e^{-2\beta r^2} dr &= \left(\frac{2^7 \beta^3}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2(2\beta)^{5/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \\ &= \left(\frac{2^7 \beta^3}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2^{7/2} \beta^{5/2}} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} = \\ &= \left(\frac{2^7 \beta^3}{\pi} \frac{3^2 \pi}{2^{11} \beta^5}\right)^{1/2} = \left(\frac{3^2}{2^4 \beta^2}\right)^{1/2} = \frac{3}{4\beta} \end{aligned}$$

Por consiguiente, el valor de  $\beta$  está determinado por la relación:

$$\frac{3}{4\beta} - \frac{3}{4\beta} = \frac{3}{4\beta} \int f(r) \cdot g(r, \beta) d\tau - \int r^2 f(r) \cdot g(r, \beta) d\tau$$

es decir, la condición a aplicar queda reducida, cualquiera que sea la función  $f(r)$ , a:

$$\frac{3}{4\beta} \int f(r) \cdot g(r, \beta) d\tau = \int r^2 f(r) \cdot g(r, \beta) d\tau$$

Sustituyendo  $f(r) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\alpha r)$ , tenemos:

$$\frac{3}{4\beta} \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2^7 \beta^3}{\pi}\right)^{1/4} \int e^{-\alpha r} e^{-\beta r^2} r^2 dr = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2^7 \beta^3}{\pi}\right)^{1/4} \int r^2 e^{-\alpha r} e^{-\beta r^2} r^2 dr$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{3}{4\beta} \int r^2 \exp(-\alpha r - \beta r^2) dr = \int r^4 \exp(-\alpha r - \beta r^2) dr$$

Las dos integrales que aparecen son del tipo:

$$\int_0^{\infty} r^n \exp(-\alpha r - \beta r^2) dr = X_n(\alpha, \beta)$$

Haciendo el cambio  $\alpha r = t$ , con el que  $r^n dr = \alpha^{-n-1} t^n dt$ , obtenemos:

$$X_n(\alpha, \beta) = \frac{1}{\alpha^{n+1}} \int_0^{\infty} t^n \exp\left[-\left(t + \frac{\beta}{\alpha^2} t^2\right)\right] dt = \frac{X_n(\varepsilon)}{\alpha^{n+1}}$$

siendo  $\varepsilon = \frac{\beta}{\alpha^2}$  y

$$X_n(\varepsilon) = \int_0^{\infty} t^n \exp[-t - \varepsilon t^2] dt$$

y, por consiguiente, la condición que determina el valor óptimo de  $\beta$  es:

$$X_2\left(\frac{\beta}{\alpha^2}\right) = \frac{4}{3} \frac{\beta}{\alpha^2} \cdot X_4\left(\frac{\beta}{\alpha^2}\right)$$

Obsérvese que la obtención de  $\beta_{\text{opt}}$  requiere la resolución *numérica* de esta ecuación. Ahora bien, basta resolver la ecuación para  $\alpha=1$ , pues:

$$\beta_{\text{opt}}(\alpha \neq 1) = \alpha^2 \cdot \beta_{\text{opt}}(\alpha = 1)$$

En efecto, si hacemos el cambio  $\frac{\beta}{\alpha^2} = u$ , la ecuación se transforma en:

$$X_2(u) = \frac{4u}{3} \cdot X_4(u)$$

Si  $u_i$  es raíz de esta ecuación, entonces  $\beta_i = u_i \cdot \alpha^2$  es raíz de la ecuación original. Y la ecuación para  $u$  es la misma que corresponde a poner  $\alpha=1$  en la original. Esta propiedad constituye unos de los fundamentos de las bases STO-nG de los métodos ab-initio para calcular las propiedades moleculares.

**Problema 10.6**



**Emplee algún programa de cálculo ab-initio como MICROMOL, o GAUSSIAN, para calcular las propiedades de moléculas como la de H<sub>2</sub>, la de HF o la de H<sub>2</sub>O. Efectúe los cálculos con bases de distintos tipos.**

El cálculo teórico de las propiedades moleculares puede hacerse de diversas maneras, cada una con sus ventajas y sus inconvenientes. En este ejercicio lo realizaremos mediante el método de *Hartree-Fock-Roothaan*, cuya principal característica es el uso de una aproximación mono-determinantal a la función de onda electrónica (esto es lo esencial del método de Hartree-Fock):

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

con los orbitales  $\phi_i$  expresados como combinación lineal de las funciones de una base adecuada (esto es lo esencial del método de Roothaan):

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_P c_{pi} \chi_p(\vec{r})$$

Las propiedades moleculares en las que centraremos nuestra atención serán:

- a) Las distancias de enlace (y el ángulo, en el caso del H<sub>2</sub>O).
- b) La energía de ionización
- c) La energía de atomización.
- d) El momento dipolar y cuadrupolar.

y las bases con las que trabajaremos serán:

- 1) STO-3G
- 2) STO-6G

3) 6-311++G(3df,3pd)

La base STO-3G es una base *mínima* (esto es, consta de una función 1s sobre cada átomo de Hidrógeno, y de las funciones 1s,2s,2p<sub>x</sub>,2p<sub>y</sub>,2p<sub>z</sub> sobre el átomo de flúor o el de oxígeno). Además, a efectos de cálculo la base STO-3G, "redesarrolla" cada función de base de tipo STO como combinación lineal de 3 Gaussianas. La base STO-6G es análoga a la anterior (también es *mínima*), pero expresa cada STO como combinación de 6 gaussianas. Por último, la base 6-311++G(3df,3pd) es una de las más completas que podemos emplear con el programa GAUSSIAN: es "triple zeta" en la capa de valencia e incluye funciones de polarización (triple zeta respecto de p y simple zeta respecto de d sobre H; triple zeta respecto de d y simple zeta respecto de f sobre F ó sobre O).

El cálculo de las *distancias y ángulos de enlace* lo realiza automáticamente el programa GAUSSIAN, buscando la geometría de energía total mínima más próxima a la que hayamos introducido para iniciar el cálculo. La palabra clave para que GAUSSIAN lleve a cabo la optimización geométrica es "Opt" colocada detrás de las claves para método ("HF") y base (por ejemplo, "STO-3G"). Así hay que indicar en el lugar apropiado:

# HF/STO-3G Opt

La carga y la multiplicidad de todas las moléculas es "0" y "1", y las coordenadas iniciales pueden ser:

0.0 0.0 0.0 para el primer átomo

0.0 0.0 1.0 para el segundo.

En el caso del agua las coordenadas iniciales pueden ser las correspondientes a un ángulo recto entre los enlaces OH:

0.0 0.0 0.0 para el O.

1.0 0.0 0.0 para el primer H.

0.0 1.0 0.0 para el segundo H.

Se trata de geometrías iniciales *muy groseras*, por lo que la optimización será bastante más lenta que si empleamos valores iniciales de  $R_{AB}$  y  $\phi_{ABC}$  más próximos a los verdaderos.

Luego veremos un resumen de la forma de utilizar GAUSSIAN para llevar a cabo estos cálculos. Por el momento veamos, en la tabla 10.2, los resultados comparados con los valores experimentales:

Molécula	Estimación inicial	HF/STO-3G	HF/STO-6G	HF/6-311++G(3df,3pd)	Experimental
H <sub>2</sub> (R)	1.0Å	0.7122	0.7107	0.7344	0.7414
HF(R)	1.0Å	0.9555	0.9541	0.8971	0.9168
H <sub>2</sub> O(R <sub>OH</sub> )	1.0Å	0.9894	0.9863	0.9402	0.9575
H <sub>2</sub> O( $\phi_{\text{HOH}}$ )	90°	100.0°	100.0°	106.3°	104.51°

Tabla 10.2. Geometrías moleculares determinadas con las tres bases empleadas en el problema.

El resultado de las bases STO-3G y STO-6G es muy parecido. El de la base larga 6-311++G(3df,3pd) es mucho mejor, pero el tiempo de cálculo es también mucho mayor. Por ejemplo, la optimización de H<sub>2</sub>O tardó 58 segundos (en un Pentium II a 333 MHz) al emplear STO-3G, 60 segundos al emplear STO-6G, y 19 minutos si se emplea la base 6-311++G(3df,3pd).

La energía de ionización puede ser de dos clases: *vertical* y *adiabática*. En ambos casos se calcula restando a la energía de la molécula ionizada la de la molécula neutra, pero en el primero ( $I_{\text{vertical}}$ ) se supone que las distancias y ángulos de enlace de la molécula ionizada coinciden con los de la molécula neutra, mientras que en el segundo caso ( $I_{\text{adiabática}}$ ) la energía del ion se calcula después de haber optimizado su geometría. El dato experimental puede corresponder a una o a otra según haya sido el método de obtención. Si la medida de la energía de ionización es *muy rápida* (vgr: fotoionización), la molécula no tiene tiempo de relajarse de su geometría "neutra" a su geometría "ionizada" de manera que corresponde una  $I_{\text{vertical}}$ . En cambio, si la medida es *lenta* (vgr: datos termoquímicos), da tiempo a la relajación y lo que se obtiene es  $I_{\text{adiabática}}$ .

Aún hay una tercera energía de ionización, sin paralelo experimental pero que permite aproximar  $I_{\text{vertical}}$  con un cálculo simplificado. Se trata de la energía de ionización de Koopmans ( $I_{\text{Koopmans}}$ ), obtenida restando la energía de la molécula neutra a al que tendría un sistema *con los mismos orbitales* que la molécula neutra pero con un electrón menos. Ello equivale a suponer que la ionización afecta a los orbitales de una manera despreciable, lo que a veces es una buena aproximación y a veces no. La ventaja (cuando funciona) es que la energía de ionización está dada por la energía  $\epsilon_i$  del último orbital ocupado en el sistema neutro. Ello permite estimar  $I_{\text{vertical}} \approx I_{\text{Koopmans}}$  calculando únicamente la función de onda de la molécula neutra.

En la tabla 10.3 podemos ver las geometrías optimizadas para las moléculas ionizadas (CHARGE=1, MULTIPLICITY=2 en el programa). Con objeto de que se vea la influencia de la correlación, se añaden los resultados obtenidos - a falta de datos experimentales- con el método MP3/6-311++G(3df,3pd), esto es Möeller-Plesset con perturbaciones de 3<sup>er</sup> orden y la misma base 6-311++G(3df,3pd).

Ion	HF/STO-3G	HF/STO-6G	HF/6-311++G (3df,3pd)	MP3/6-311++G (3df,3pd)
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.0598	1.0585	1.0578	1.0578
HF <sup>+</sup>	1.0336	1.0354	0.9793	0.9934
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (R <sub>OH</sub> )	1.0329	1.0323	0.9801	0.9955
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ( $\phi_{\text{HOH}}$ )	109.8°	110.0°	111.6°	109.5°

**Tabla 10.3.** Geometrías calculadas para las moléculas ionizadas. A falta de datos experimentales se dan los resultados de un cálculo teórico con correlación y la mejor base disponible.

En la tabla 10.4 vemos los resultados de calcular  $I_{\text{adiabática}}$ ,  $I_{\text{vertical}}$  e  $I_{\text{Koopmans}}$  comparados con los experimentales y los calculados con correlación (MP3/6-311++G(3df,3pd)).



Molécula	Método	$I_{\text{estática}}$	$I_{\text{vertical}}$	$I_{\text{koopmans}}$
<b>H<sub>2</sub></b> $I_{\text{exp}}=15.426\text{eV}$	HF/STO-3G	14.553	16.061	16.061
	HF/STO-6G	14.690	16.197	16.198
	HF/6-311++ G(3df,3pd)	14.446	15.389	16.228
	MP3/6-311++ G(3df,3pd)	15.463	16.370	16.189*
<b>HF</b> $I_{\text{exp}}=16.044\text{eV}$	HF/STO-3G	10.368	10.395	12.603
	HF/STO-6G	10.617	10.789	12.858
	HF/6-311++ G(3df,3pd)	14.295	14.457	17.781
	MP3/6-311++ G(3df,3pd)	16.062	15.911	17.741*
<b>H<sub>2</sub>O</b> $I_{\text{exp}}=12.612\text{eV}$	HF/STO-3G	8.059	8.262	10.694
	HF/STO-6G	8.218	8.434	10.861
	HF/6-311++ G(3df,3pd)	10.967	11.073	13.928
	MP3/6-311++ G(3df,3pd)	12.481	12.583	13.909*

**Tabla 10.4.** Energías de ionización. (\*) El valor deducido de la aproximación de Koopmans se obtiene de los orbitales, luego no debería cambiar al pasar de HF a MP3. La pequeña diferencia se debe a que las geometrías HF y MP3 no son iguales, y cada cálculo se hace en la geometría de energía mínima.

Para el cálculo de la energía de atomización hay que restar de la energía de la molécula *en su geometría optimizada* la energía de sus componentes *calculada con el mismo método y base*. Es importante asignar a los átomos aislados sus multiplicidades correctas (2 para H, 2 para F y 3 para O). Con los datos obtenidos podemos confeccionar la siguiente tabla (energías en u.a.).

<b>Sistema</b>	<b>E[HF/STO-3G]</b>	<b>E[HF/STO-6G]</b>	<b>HF/6-311++G (3df,3pd)</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	-1.1175059	-1.1262163	-1.1330739
<b>HF</b>	-98.5728474	-99.5017193	-100.0581220
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-74.9659012	-75.6812004	-76.0593511
<b>H(<sup>2</sup>S)</b>	-0.4665819	-0.4710391	-0.4998179
<b>F(<sup>2</sup>P)</b>	-97.9865050	-98.9132531	-99.4018054
<b>O(<sup>3</sup>P)</b>	-73.8041503	-74.5168163	-74.8093344

**Tabla 10.5.** Energías totales necesarias para calcular las energías de atomización (u.a.).

Con los datos de la tabla y aplicando las fórmulas:

$$D(\text{H}_2) = E(\text{H}_2) - 2E(\text{H})$$

$$D(\text{HF}) = E(\text{HF}) - E(\text{H}) - E(\text{F})$$

$$D(\text{H}_2\text{O}) = E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{O}) - 2E(\text{H})$$

obtenemos las energías de atomización que se muestran en la tabla 10.6.

<b>Molécula</b>	<b>D[HF/STO-3G]</b>	<b>D[HF/STO-6G]</b>	<b>D[HF/6-311++G (3df,3pd)]</b>	<b>Exp(u.a.)</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	-0.1843421	-0.1841381	-0.1334381	-0.16457
<b>HF</b>	-0.1197605	-0.1174271	-0.1564987	-0.2157
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-0.2285871	-0.2223059	-0.2503809	(-0.36)*

**Tabla 10.6.** Energías de atomización (u.a.) calculadas para las moléculas H<sub>2</sub>, HF y H<sub>2</sub>O.

Como se ve, los resultados de calcular la energía de atomización no son tan buenos como los de calcular las geometrías moleculares o las

energías de ionización. Es un defecto del método Hartree-Fock que sólo puede corregirse tomando en cuenta la correlación electrónica bien por el método de interacción de configuraciones (CI) o el de Møller-Plesset, si se emplea el programa GAUSSIAN.

Así, por ejemplo, se puede evaluar el valor de la energía de atomización del agua a partir de cálculos MP3 ó CI con un error que puede estimarse a partir de las diferencias entre ambos (base 6-311++G(3df,3pd) en todos los casos).

Método	R <sub>OH</sub>	φ <sub>OH</sub>	E	Observaciones
Exp	0.9575	104.5	--	--
HF	0.9402	106.3	-76.0593511	Sin correlación
MP2	0.9586	104.1	-76.3242863	Perturbaciones de 2º orden
MP3	0.9541	104.5	-76.3270097	Perturbaciones de 3º orden
CI(SD)	0.9531	104.6	-76.3180418	Interacción de configuraciones

Tabla 10.7. Comparación de las energías obtenidas para el agua con distintas formas de tener en cuenta la correlación.

	E(H)	E(O)
HF	-0.4998179	-74.8093344
MP2	-0.4998179	-74.9542830
MP3	-0.4998179	-74.9669835
CI(SD)	-0.4998179	-74.9660150

Tabla 10.8. Análoga a la tabla anterior para los átomos de hidrógeno y oxígeno.

Los resultados son:

$$D(\text{MP2}) = -0.3703675$$

$$D(\text{MP3}) = -0.3603904$$

$$D(\text{CI}) = -0.3523910$$

Recuérdese que con HF sólo se obtenía un valor de  $-0.25$  u.a.

La calidad de la distribución de carga obtenida con cada base queda reflejada en los valores de los correspondientes momentos multipolares. El momento *dipolar* es el vector de componentes:

$$\mu_{\alpha}(\text{u. a.}) = \sum_A Z_A x_{\alpha A} - \left\langle \Psi \left| \sum_{\alpha\lambda} x_{\alpha\lambda} \right| \Psi \right\rangle$$

y el momento de cuadrupolo es el tensor de componentes:

$$Q_{\alpha\beta}(\text{u. a.}) = \sum Z_A x_{\alpha A} x_{\beta A} - \left\langle \Psi \left| \sum_{\lambda} x_{\alpha\lambda} x_{\beta\lambda} \right| \Psi \right\rangle$$

en donde  $x_{\alpha A}$  y  $x_{\beta A}$  representan a las coordenadas  $x$ , y ó  $z$  del núcleo  $A$ , y  $x_{\alpha\lambda}$ ,  $x_{\beta\lambda}$  a las coordenadas  $x_{\lambda}$ ,  $y_{\lambda}$  ó  $z_{\lambda}$  del electrón  $\lambda$ -ésimo.

En la tabla 10.9 se comparan los módulos de los momentos dipolares obtenidos con cada base con el valor experimental.

Molécula	HF/STO-3G	HF/STO-6G	HF/6-311++G (3df,3pd)	Experimental
H <sub>2</sub>	0	0	0	0
FH	1.252	1.296	1.906	1.826
H <sub>2</sub> O	1.709	1.754	1.968	1.854

**Tabla 10.9.** Momentos dipolares en Debyes.

Por último, en la tabla 10.10 se comparan los tensores de cuadrupolo obtenidos con cada base con los que resultan de cálculos MP3/6-311++G(3df,3pd). A falta de datos experimentales, estos - que incluyen los efectos de correlación electrónica y emplean una base muy amplia - constituyen una buena estimación del valor exacto.

Los cálculos de tipo MP3 incluyen los efectos de la correlación electrónica. Cuando se realizan con una buena base, como la 6-311++G(3df,3pd), conducen a valores del momento dipolar muy próximos a

los experimentales. Por ejemplo, los momentos dipolares MP3/6-311++G(3df,3pd) del FH y el H<sub>2</sub>O son 1.834 (exp.:1.826) y 1.908 (exp.:1.854), respectivamente.

Sistema	Q <sub>ij</sub>	HF/STO-3G	HF/STO-6G	HF/6-311++G (3df,3pd)	MP3/6-311++G (3df,3pd)
H <sub>2</sub> (Q <sub>yy</sub> =Q <sub>xx</sub> )	Q <sub>xx</sub>	-1.8430	-1.8466	-2.0843	-2.0511
	Q <sub>zz</sub>	-1.4475	-1.4542	-1.4266	-1.4392
FH (Q <sub>yy</sub> =Q <sub>xx</sub> )	Q <sub>xx</sub>	-4.6405	-4.6261	-5.6704	-5.7955
	Q <sub>zz</sub>	-3.4733	-3.4298	-3.5832	-3.6814
H <sub>2</sub> O	Q <sub>xx</sub>	-6.1258	-6.1081	-7.5366	-7.3830
	Q <sub>yy</sub>	-4.4865	-4.4341	-4.1849	-4.3388
	Q <sub>zz</sub>	-5.3328	-5.3030	-6.2751	-6.1920

Tabla 10.10. Momentos cuadrupolares en Debyes\*Ångstrom.

**Problema 10.7**



Calcular la integral  $H_{pq}^c$  correspondiente a los orbitales  $\chi_p = 1s(F) = 14.4778 \exp(-8.7 r_F)$  y  $\chi_q = 1s(H) = 0.56419 \exp(-r_H)$ , en la molécula de HF con el flúor situado en el origen y el hidrógeno en el punto (0,0,1.733) u.a.

Tenemos las funciones de base:

$$1s(F) = \chi_p = N_p \cdot e^{-\alpha_p r_p} = 14.4778 e^{-8.7 r_F}$$

$$1s(H) = \chi_q = N_q \cdot e^{-\alpha_q r_q} = 0.56419 e^{-r_H}$$

Las integrales  $H_{pq}^c$  son las del tipo:

$$H_{pq}^c = \int \chi_p \left( -\frac{\nabla_c^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ap}} \right) \chi_q d\tau$$

Desarrollando la suma tenemos:

$$H_{pq}^c = -\frac{1}{2} \int \chi_p \nabla_c^2 \chi_q d\tau - \int \chi_p \frac{Z_p}{r_p} \chi_q d\tau - \int \chi_p \frac{Z_q}{r_q} \chi_q d\tau = -\frac{1}{2} I_1 - I_2 - I_3$$

Para resolver esta clase de integrales es necesario emplear coordenadas esferoidales (véase problema 9.2):

$$\xi = \frac{r_p + r_q}{R} \quad ; \quad \eta = \frac{r_p - r_q}{R} \quad ; \quad \varphi = \arctg(y/x)$$

de manera que:

$$r_p + r_q = R\xi \quad ; \quad r_p - r_q = R\eta$$

De aquí obtenemos,

$$r_p = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \quad y \quad r_q = \frac{R}{2}(\xi - \eta)$$

por tanto,

$$\chi_p = N_p \cdot e^{-8.7 \frac{R}{2}(\xi + \eta)} \quad y \quad \chi_q = N_q \cdot e^{-\frac{R}{2}(\xi - \eta)}$$

además si el flúor está situado en el origen y el hidrógeno en el punto (0,0,1.733), esto significa que  $R=1.733$  u.a.

- Cálculo de  $I_1 = \int \chi_p \nabla_c^2 \chi_q d\tau$

Tenemos que calcular en primer lugar  $\nabla_c^2 \chi_q$ . El operador laplaciano vale:

$$\nabla_c^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]$$

por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \chi_q \right) &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left( (\xi^2 - 1) \cdot \left( -\frac{R}{2} \right) \chi_q \right) = -\frac{R}{2} \left( 2\xi \chi_q - (\xi^2 - 1) \frac{R}{2} \chi_q \right) \\ &= -\frac{R}{2} \chi_q \left( 2\xi - \frac{R}{2} \xi^2 + \frac{R}{2} \right) \end{aligned}$$

además,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \chi_q \right) &= \frac{\partial}{\partial \eta} \left( (\xi^2 - 1) \cdot \left( -\frac{R}{2} \right) \chi_q \right) = -\frac{R}{2} \left( (1 - \eta^2) \frac{R}{2} \chi_q \right) \\ &= \frac{R}{2} \chi_q \left( -2\eta - \frac{R}{2} \eta^2 + \frac{R}{2} \right) \end{aligned}$$

y el tercer término es igual a cero pues la función no depende de  $\varphi$ . Así pues,

$$\begin{aligned} \nabla_c^2 \chi_q &= \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \cdot \frac{R}{2} \chi_q \left( -2\xi + \frac{R}{2} \xi^2 - \frac{R}{2} - 2\eta - \frac{R}{2} \eta^2 + \frac{R}{2} \right) \\ &= \frac{2}{R} \cdot \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)} \cdot \chi_q \left( \frac{R}{2} (\xi^2 - \eta^2) - 2(\xi + \eta) \right) \\ &= \chi_q \left( 1 - \frac{4}{R(\xi - \eta)} \right) \end{aligned}$$

y, por consiguiente,

$$\chi_p \nabla_c^2 \chi_q = \chi_p \chi_q - \frac{4}{R(\xi - \eta)} \chi_p \chi_q$$

lo que permite dividir la integral  $I_1$  en dos más sencillas:

$$I_1 = \int \chi_p \nabla_c^2 \chi_q d\tau = \int \chi_p \chi_q d\tau - \int \frac{4}{R(\xi - \eta)} \chi_p \chi_q d\tau = I_{11} - I_{12}$$

La primera es una integral de solapamiento:

$$I_{11} = N_p N_q \int e^{-8.7 \frac{R}{2} (\xi + \eta)} \cdot e^{\frac{R}{2} (\xi - \eta)} d\tau = N_p N_q \int e^{\frac{R}{2} (8.7\xi + 8.7\eta + \xi - \eta)} d\tau$$

$$= N_p N_q \int e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} d\tau$$

recordando que el elemento de volumen en coordenadas esferoidales es:

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

sustituyendo obtenemos:

$$\begin{aligned} I_{11} &= N_p N_q \int e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= N_p N_q \frac{R^3}{8} 2\pi \left[ \int_1^{\infty} \xi^2 e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} d\eta - \int_1^{\infty} e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta^2 e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} d\eta \right] \\ &= (14.4778)(0.56419) \frac{1.733^3}{8} 2\pi \left[ (3.37 \cdot 10^{-5})(118.4062) - (2.66 \cdot 10^{-5})(88.2326) \right] \end{aligned}$$

$$I_{11} = 0.054839971$$

La segunda integral se resuelve de una forma parecida:

$$\begin{aligned} I_{12} &= \int \frac{4}{R(\xi - \eta)} \chi_p \chi_q d\tau = N_p N_q \int \frac{4}{R(\xi - \eta)} e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= N_p N_q \frac{R^2}{2} \int \frac{1}{(\xi - \eta)} e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} \frac{R^3}{8} (\xi - \eta)(\xi + \eta) d\xi d\eta d\phi \\ &= N_p N_q \frac{R^2}{2} 2\pi \int e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} (\xi + \eta) d\xi d\eta \\ &= N_p N_q R^2 \pi \left[ \int_1^{\infty} \xi e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} d\eta + \int_1^{\infty} e^{-9.7 \frac{R}{2} \xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta e^{-7.7 \frac{R}{2} \eta} d\eta \right] \\ &= (14.4778)(0.56419) 1.733^2 \pi \left[ (2.98 \cdot 10^{-5})(118.4062) + (2.66 \cdot 10^{-5})(-100.660) \right] \\ &= 0.065306316 \end{aligned}$$



Por tanto:

$$I_1 = 0.054839971 - 0.065306316 = -0.010466345$$

- Cálculo de  $I_2 = \int \chi_p \frac{Z_p}{r_p} \chi_q d\tau$

$$I_2 = N_p N_q \int \frac{Z_p}{\frac{R}{2}(\xi + \eta)} e^{-9.7\frac{R}{2}\xi} e^{-7.7\frac{R}{2}\eta} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

$$= N_p N_q Z_p \left(\frac{R}{2}\right)^2 2\pi \int e^{-9.7\frac{R}{2}\xi} e^{-7.7\frac{R}{2}\eta} (\xi - \eta) d\xi d\eta$$

$$= N_p N_q Z_p \left(\frac{R}{2}\right)^2 2\pi \left[ \int_1^{\infty} \xi e^{-9.7\frac{R}{2}\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-7.7\frac{R}{2}\eta} d\eta - \int_1^{\infty} e^{-9.7\frac{R}{2}\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta e^{-7.7\frac{R}{2}\eta} d\eta \right]$$

$$= 346.80669 \left[ (2.98 \cdot 10^{-5}) \cdot (118.4062) - (2.66 \cdot 10^{-5}) \cdot (-100.660) \right]$$

$$I_2 = 2.152398491$$

- Cálculo de  $I_3 = \int \chi_p \frac{Z_q}{r_q} \chi_q d\tau$

$$I_3 = N_p N_q \int \frac{Z_q}{\frac{R}{2}(\xi - \eta)} e^{-9.7\frac{R}{2}\xi} e^{-7.7\frac{R}{2}\eta} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

$$= N_p N_q Z_q \left(\frac{R}{2}\right)^2 2\pi \int e^{-9.7\frac{R}{2}\xi} e^{-7.7\frac{R}{2}\eta} (\xi + \eta) d\xi d\eta$$

$$= N_p N_q Z_q \left(\frac{R}{2}\right)^2 2\pi \left[ \int_1^{\infty} \xi e^{-9.7\frac{R}{2}\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-7.7\frac{R}{2}\eta} d\eta + \int_1^{\infty} e^{-9.7\frac{R}{2}\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta e^{-7.7\frac{R}{2}\eta} d\eta \right]$$

$$= 38.53408 \left[ (2.98 \cdot 10^{-5}) \cdot (118.4062) + (2.66 \cdot 10^{-5}) \cdot (-100.660) \right]$$

$$I_3 = 0.032653158$$

Ahora estamos en disposición de calcular  $H_{pq}^C$

$$H_{pq}^C = -\frac{1}{2}I_1 - I_2 - I_3 = -\frac{1}{2}(-0.010466345) - 2.152398491 - 0.032653158$$

$$H_{pq}^C = -2.179818 \text{ u.a.}$$

### Problema 10.8



Calcular la integral  $(pp|qq)$  correspondiente a los orbitales  $\chi_p = 1s(F) = 14.4778 \exp(-8.7 r_F)$  y  $\chi_q = 1s(H) = 0.56419 \exp(-r_H)$ , en la molécula de HF con el flúor situado en el origen y el hidrógeno en el punto  $(0,0,1.733)$  u.a.

Tenemos los orbitales:

$$1s(F) = \chi_p = N_p \cdot e^{-\alpha_p r_p} \quad \text{donde} \quad N_p = 14.4778 ; \alpha_p = 8.7 \text{ y } Z_p = 9$$

$$1s(H) = \chi_q = N_q \cdot e^{-\alpha_q r_q} \quad \text{donde} \quad N_q = 0.56419 ; \alpha_q = 1 \text{ y } Z_q = 1$$

Hay que calcular, en este caso, la integral:

$$(pp|qq) = (\chi_p^2 | \chi_q^2) = \int \chi_p^* \chi_p d\tau_1 \int \frac{\chi_q^* \chi_q}{r_{12}} d\tau_2 = I_1 \cdot I_2$$

- Cálculo de  $I_2 = \int \frac{\chi_q^* \chi_q}{r_{12}} d\tau_2$

$$I_2 = \int \frac{\chi_q^* \chi_q}{r_{12}} d\tau_2 = \int \frac{\chi_q^* \chi_q}{r_{12}} r^2 dr \int \sin \theta d\theta \int d\phi$$

$$= N_q^2 \cdot 4\pi \left[ \frac{1}{r_q} \int_0^{r_q} r^2 e^{-2\alpha_q r} dr + \int_{r_q}^{\infty} r e^{-2\alpha_q r} dr \right] = N_q^2 \cdot 4\pi(I_{21} + I_{22})$$

Vamos a resolver esas dos nuevas integrales,

$$I_{21} = \frac{1}{r_q} \int_0^{r_q} r^2 e^{-2\alpha_q r} dr = -\frac{1}{r_q} \left[ \frac{e^{-2\alpha_q r}}{2\alpha_q} \left( r^2 + \frac{2r}{2\alpha_q} + \frac{2}{(2\alpha_q)^2} \right) \right]_0^{r_q}$$

$$= \frac{e^{-2\alpha_q r_q}}{2\alpha_q} \left( -r_q - \frac{2}{2\alpha_q} - \frac{2}{(2\alpha_q)^2 r_q} \right) + \frac{2}{(2\alpha_q)^3 r_q}$$

por otro lado,

$$I_{22} = \int_{r_q}^{\infty} r e^{-2\alpha_q r} dr = \left[ -\frac{e^{-2\alpha_q r}}{2\alpha_q} \left( r + \frac{1}{2\alpha_q} \right) \right]_{r_q}^{\infty} = \frac{e^{-2\alpha_q r_q}}{2\alpha_q} \left( r_q + \frac{1}{2\alpha_q} \right)$$

Por tanto:

$$I_2 = \int \frac{\chi_q^* \chi_q}{r_{12}} d\tau_2 = 4\pi N_q^2 \frac{e^{-2\alpha_q r_q}}{2\alpha_q} \left( -\frac{1}{2\alpha_q} - \frac{2}{(2\alpha_q)^2 r_q} \right) + \frac{2}{(2\alpha_q)^3 r_q}$$

sustituyendo en esta integral en la expresión anterior obtenemos:

$$(\chi_p^2 | \chi_q^2) = I_1 \cdot 4\pi N_q^2 \frac{e^{-2\alpha_q r_q}}{2\alpha_q} \left( -\frac{1}{2\alpha_q} - \frac{2}{(2\alpha_q)^2 r_q} \right) + \frac{2}{(2\alpha_q)^3 r_q}$$

como  $I_1 = \int N_p^2 \cdot e^{-2\alpha_p r_p} d\tau$ , nos queda:

$$(\chi_p^2 | \chi_q^2) = \int N_p^2 \cdot e^{-2\alpha_p r_p} 4\pi N_q^2 \left[ \frac{e^{-2\alpha_q r_q}}{2\alpha_q} \left( -\frac{1}{2\alpha_q} - \frac{2}{(2\alpha_q)^2 r_q} \right) + \frac{2}{(2\alpha_q)^3 r_q} \right] d\tau$$

$$= 4\pi N_p^2 N_q^2 \left[ -\int \frac{e^{-2(\alpha_p r_p + \alpha_q r_q)}}{(2\alpha_q)^2} d\tau - \int \frac{2 \cdot e^{-2(\alpha_p r_p + \alpha_q r_q)}}{(2\alpha_q)^3 r_q} d\tau + \int \frac{2 \cdot e^{-2\alpha_p r_p}}{(2\alpha_q)^3 r_q} d\tau \right]$$

en definitiva:

$$(\chi_p^2 | \chi_q^2) = 4\pi N_p^2 N_q^2 [-I_3 - I_4 + I_5]$$

La resolución de estas tres integrales es más sencilla si operamos en coordenadas esféricas al igual que en el problema precedente, de manera que:

$$r_p + r_q = R\xi \quad ; \quad r_p - r_q = R\eta$$

por tanto,

$$r_p = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \quad \text{y} \quad r_q = \frac{R}{2}(\xi - \eta)$$

siendo el elemento diferencial de volumen:

$$d\tau = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

$$\bullet \text{ Resolución de } I_3 = \int \frac{e^{-2(\alpha_p r_p + \alpha_q r_q)}}{(2\alpha_q)^2} d\tau$$

En primer lugar, realizamos la transformación

$$e^{-2(\alpha_p r_p + \alpha_q r_q)} = e^{-2\alpha_p r_p} \cdot e^{-2\alpha_q r_q} = e^{-\alpha_p R(\xi + \eta)} \cdot e^{-\alpha_q R(\xi - \eta)} = e^{-R(\alpha_p + \alpha_q)\xi} \cdot e^{-R(\alpha_p - \alpha_q)\eta}$$

por tanto,

$$I_3 = \int \frac{e^{-2(\alpha_p r_p + \alpha_q r_q)}}{(2\alpha_q)^2} d\tau = \frac{1}{(2\alpha_q)^2} \iiint e^{-R(\alpha_p + \alpha_q)\xi} \cdot e^{-R(\alpha_p - \alpha_q)\eta} \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

$$\frac{2\pi}{(2\alpha_q)^2} \left(\frac{R}{2}\right)^3 \left[ \int_1^{\infty} \xi^2 e^{-R(\alpha_p + \alpha_q)\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-R(\alpha_p - \alpha_q)\eta} d\eta - \int_1^{\infty} e^{-R(\alpha_p + \alpha_q)\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta^2 e^{-R(\alpha_p - \alpha_q)\eta} d\eta \right]$$

como

$$R(\alpha_p + \alpha_q) = 1.733 (8.7 + 1) = 16.8101$$

$$R(\alpha_p - \alpha_q) = 1.733 (8.7 - 1) = 13.3441$$

Tenemos:

$$I_3 = \frac{2\pi}{4} \left(\frac{1.733}{2}\right)^3 \left[ \int_1^{\infty} \xi^2 e^{-16.8101\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-13.3441\eta} d\eta - \int_1^{\infty} e^{-16.8101\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta^2 e^{-13.3441\eta} d\eta \right]$$

$$= \frac{\pi}{2} \left( \frac{1.733}{2} \right)^3 \left[ (3.35 \cdot 10^{-9})(4.68 \cdot 10^4) - (2.98 \cdot 10^{-9})(4.03 \cdot 10^4) \right]$$

$$I_3 = 3.76751 \cdot 10^{-5}$$

- Resolución de  $I_4 = \int \frac{2 \cdot e^{-2(\alpha_p r_p + \alpha_q r_q)}}{(2\alpha_q)^3 r_q} d\tau$

Recordando que,

$$e^{-2(\alpha_p r_p + \alpha_q r_q)} = e^{-R(\alpha_p + \alpha_q)\xi} \cdot e^{-R(\alpha_p - \alpha_q)\eta}$$

$$r_q = \frac{R}{2}(\xi - \eta)$$

tenemos,

$$\begin{aligned} I_4 &= \frac{2}{(2\alpha_q)^3} \iiint \frac{e^{-R(\alpha_p + \alpha_q)\xi} \cdot e^{-R(\alpha_p - \alpha_q)\eta}}{\frac{R}{2}(\xi - \eta)} (\xi + \eta)(\xi - \eta) \left( \frac{R}{2} \right)^3 d\xi d\eta d\phi \\ &= \frac{2 \cdot 2\pi}{(2\alpha_q)^3} \left( \frac{R}{2} \right)^2 \left[ \int_1^\infty \xi \cdot e^{-R(\alpha_p + \alpha_q)\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-R(\alpha_p - \alpha_q)\eta} d\eta + \int_1^\infty e^{-R(\alpha_p + \alpha_q)\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta \cdot e^{-R(\alpha_p - \alpha_q)\eta} d\eta \right] \\ &= \frac{\pi(1.733)^2}{(2)^3} \left[ \int_1^\infty \xi \cdot e^{-16.8101\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-13.3441\eta} d\eta + \int_1^\infty e^{-16.8101\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta \cdot e^{-13.3441\eta} d\eta \right] \\ &= \frac{(1.733)^2 \pi}{8} \left[ (3.15 \cdot 10^{-9})(4.68 \cdot 10^4) + (2.98 \cdot 10^{-9})(-4.33 \cdot 10^4) \right] \end{aligned}$$

$$I_4 = 2.20817 \cdot 10^{-5}$$

- Resolución de  $I_5 = \int \frac{2 \cdot e^{-2\alpha_p r_p}}{(2\alpha_q)^3 r_q} d\tau$

En este caso como

$$e^{-2\alpha_p r_p} = e^{-2\frac{R}{2}\alpha_p(\xi+\eta)} = e^{-R\alpha_p\xi} \cdot e^{-R\alpha_p\eta}$$

$$r_q = \frac{R}{2}(\xi - \eta)$$

la integral  $I_5$  nos queda:

$$\begin{aligned} I_5 &= \frac{2}{(2\alpha_q)^3} \iiint \frac{e^{-R\alpha_p\xi} \cdot e^{-R\alpha_p\eta}}{\frac{R}{2}(\xi - \eta)} \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi - \eta)(\xi + \eta) d\xi d\eta d\varphi \\ &= \frac{2 \cdot 2\pi}{(2\alpha_q)^3} \left(\frac{R}{2}\right)^2 \left[ \int_1^\infty \xi e^{-R\alpha_p\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-R\alpha_p\eta} d\eta + \int_1^\infty e^{-R\alpha_p\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta e^{-R\alpha_p\eta} d\eta \right] \\ &= \frac{R^2\pi}{(2\alpha_q)^3} \left[ \int_1^\infty \xi e^{-15.0771\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-15.0771\eta} d\eta + \int_1^\infty e^{-15.0771\xi} d\xi \int_{-1}^1 \eta e^{-15.0771\eta} d\eta \right] \\ &= \frac{(1.733)^2\pi}{8} \left[ (2.01 \cdot 10^{-8})(2.34 \cdot 10^5) + (1.88 \cdot 10^{-8})(-2.19 \cdot 10^4) \right] \end{aligned}$$

$$I_5 = 6.88236 \cdot 10^{-4}$$

Por tanto, como

$$(\chi_p^2 | \chi_q^2) = 4\pi N_p^2 N_q^2 [-I_3 - I_4 + I_5]$$

sustituyendo cada integral por su valor,

$$(\chi_p^2 | \chi_q^2) = 4\pi(14.4778)^2(0.56419)^2[-3.7675 \cdot 10^{-5} - 2.2082 \cdot 10^{-5} + 6.8824 \cdot 10^{-4}]$$

$$(\chi_p^2 | \chi_q^2) = 0.52693$$

**Problema 10.9**



**Evaluar mediante un procedimiento numérico eficiente las integrales:**

$$X_n(\epsilon) = \int_0^{\infty} t^n \cdot \exp[-t - \epsilon t^2] dt$$

**y aplicarlo en los casos  $\epsilon=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$  con  $n=2$  y con  $n=4$ . Emplear el programa SIMPSON.BAS para calcular las integrales numéricas necesarias.**

Haciendo el cambio  $w=t+t_0$  el exponente toma la forma:

$$-t - \epsilon t^2 = -(w - t_0) - \epsilon (w - t_0)^2 = (-\epsilon t_0^2 + t_0) - (1 - 2\epsilon t_0)w - \epsilon w^2$$

de manera que eligiendo adecuadamente la constante  $t_0$ , podemos reducir el factor:

$$\exp(-t - \epsilon t^2) = \exp(-\epsilon t_0^2 + t_0) \cdot \exp[-(1 - 2\epsilon t_0)w] \cdot \exp(-\epsilon w^2)$$

a una forma más conveniente. Basta elegir  $t_0 = \frac{1}{2\epsilon}$  para eliminar la exponencial lineal en  $w$ :

$$\exp[-(1 - 2\epsilon t_0)w] = \exp\left[-\left(1 - 2\epsilon \frac{1}{2\epsilon}\right)w\right] = e^0 = 1$$

Por otra parte:

$$\exp(-\epsilon t_0^2 + t_0) = \exp\left(-\epsilon \frac{1}{4\epsilon^2} + \frac{1}{2\epsilon}\right) = \exp\left(\frac{1}{4\epsilon}\right)$$

de manera que, como  $t \rightarrow 0 \Rightarrow w = t_0 = 1/2\epsilon$ :

$$\int_0^{\infty} t^n \cdot \exp[-t - \epsilon t^2] dt = \exp\left(\frac{1}{4\epsilon}\right) \int_{\frac{1}{2\epsilon}}^{\infty} \left(w + \frac{1}{2\epsilon}\right)^n \exp(-\epsilon w^2) dw$$

Podemos simplificar todavía algo más la integral a calcular, mediante el cambio  $x = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} + w$ , con el cual:

$$\left(w + \frac{1}{2\epsilon}\right)^n dw = \left(\frac{x}{\sqrt{\epsilon}} + \frac{1}{2\epsilon}\right)^n \frac{dx}{\sqrt{\epsilon}} = \left(x + \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}}\right)^n \frac{dx}{(\sqrt{\epsilon})^{n+1}}$$

$$w = \frac{1}{2\epsilon} \Rightarrow x = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}}$$

de manera que:

$$X_n(\epsilon) = \exp\left(\frac{1}{4\epsilon}\right) \cdot \frac{1}{(\sqrt{\epsilon})^{n+1}} \int_{\frac{1}{2\sqrt{\epsilon}}}^{\infty} \left(x + \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}}\right)^n \cdot e^{-x^2} dx$$

o, definiendo  $x_0 = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}}$ :

$$\begin{aligned} X_n(\epsilon) &= (2x_0)^{n+1} \exp(x_0^2) \int_{x_0}^{\infty} (x + x_0)^n \cdot e^{-x^2} dx \\ &= (2x_0)^{n+1} \exp(x_0^2) \left[ \int_0^{\infty} (x + x_0)^n \cdot e^{-x^2} dx - \int_0^{x_0} (x + x_0)^n \cdot e^{-x^2} dx \right] \end{aligned}$$

Esta expresión puede resolverse para cada valor de  $n$  y de  $\epsilon$  con un programa de cálculo matemático como DERIVE o mediante el programa PROBX10.BAS de la colección de programas BASIC que complementa a este libro.

La integral definida entre 0 y  $x_0$  se obtiene de forma eficiente por métodos numéricos como el de Simpson empleado en el programa. La definida de cero a infinito se reduce a integrales estándar desarrollando la potencia:

$$(x + x_0)^n = \sum_{\lambda=0}^n \binom{n}{\lambda} x_0^{n-\lambda} \cdot x^\lambda$$

de forma que:



$$\int_0^{\infty} (x + x_0)^n \cdot e^{-x^2} dx = \sum_{\lambda=0}^n \frac{n! (x_0)^{n-\lambda}}{\lambda! (n-\lambda)!} \int_0^{\infty} x^\lambda e^{-x^2} dx$$

donde:

$$\int_0^{\infty} x^\lambda e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{\lambda+1}{2}\right) \begin{cases} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (\lambda-1)}{2^{\left(\frac{\lambda+1}{2}\right)}} \sqrt{\pi} & \text{si } \lambda \text{ es PAR} \\ = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda-1}{2}\right)! & \text{si } \lambda \text{ es IMPAR} \end{cases}$$

Así, tenemos:

$\lambda$	$\int_0^{\infty} x^\lambda e^{-x^2} dx$	$I_\lambda$	$\lambda$	$\int_0^{\infty} x^\lambda e^{-x^2} dx$	$I_\lambda$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\pi}$	$I_0$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\pi}$	$I_4$
1	$\frac{1}{2}$	$I_1$	5	1	$I_5$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\pi}$	$I_2$	6	$\frac{15}{16} \sqrt{\pi}$	$I_6$
3	$\frac{1}{2}$	$I_3$	7	3	$I_7$

y, por tanto:

$$\int_0^{\infty} (x - x_0) e^{-x^2} dx = I_1 + x_0 I_0$$

$$\int_0^{\infty} (x - x_0)^2 e^{-x^2} dx = I_2 + 2 \cdot x_0 \cdot I_1 + x_0^2 \cdot I_0$$

$$\int_0^{\infty} (x - x_0)^3 e^{-x^2} dx = I_3 + 3 \cdot x_0 \cdot I_2 + 3 \cdot x_0^2 \cdot I_1 + x_0^3 \cdot I_0$$

$$\int_0^{\infty} (x - x_0)^4 e^{-x^2} dx = I_4 + 4 \cdot x_0 \cdot I_3 + 6 \cdot x_0^2 \cdot I_2 + 4 \cdot x_0^3 \cdot I_1 + x_0^4 \cdot I_0$$

En definitiva nos queda una expresión:

$$X_n(\epsilon) = \text{cte} \cdot [I_{\text{infinito}} - I_{\text{Simpson}}]$$

Utilizando el programa obtenemos:

n=2					
$\epsilon$	$x_0$	cte	$I_{\text{Simpson}}$	$I_{\text{infinito}}$	$X_2(\epsilon)$
0.1	1.58114	385.24429	3.97775	4.23982	100.96178
0.2	1.11803	39.02322	2.01188	2.66893	25.64009
0.3	0.91287	14.00329	1.26697	2.09451	11.58818
0.4	0.79057	7.38489	0.89007	1.78758	6.62798
0.5	0.70711	4.66329	0.66880	1.59333	4.31136

n=4					
$\epsilon$	$x_0$	cte	$I_{\text{Simpson}}$	$I_{\text{infinito}}$	$X_4(\epsilon)$
0.1	1.58114	3852.44285	20.80211	23.91826	12004.81925
0.2	1.11803	195.11610	5.90833	10.40390	877.15873
0.3	0.91287	46.67764	2.58466	6.84287	198.76308
0.4	0.79057	18.46223	1.39027	5.24188	71.10936
0.5	0.70711	9.32658	0.84613	4.33689	32.55680

**Problema 10.10**


Determinar el valor del parámetro  $\beta$ , que hay que emplear para que una gaussiana:

$$g(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N_r(\beta) \cdot e^{-\beta r^2} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$$

se parezca lo más posible a los orbitales de Slater normalizados (expresados en u.a.):

a)  $1s_H = 0.56419 e^{-r}$

b)  $1s_F = 14.4778 e^{-8.7r}$

c)  $2s_F = 3.55057 r e^{-2.6r}$

a) En primer lugar conviene separar las partes radial y angular *normalizadas* del STO:

$$1s_H = N_r \cdot e^{-r} \cdot Y_0^0(\theta, \varphi) = 0.56419 \cdot e^{-r}$$

y como  $Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ , resulta  $N_r = 2.00000$ . Por lo que:

$$1s_H = 2 \cdot e^{-r} \cdot Y_0^0(\theta, \varphi)$$

La gaussiana necesaria será del tipo:

$$g_{1s} = N(\beta) \cdot e^{-\beta r^2} \cdot Y_0^0(\theta, \varphi)$$

cuya constante de normalización vale (según se vio en el problema 10.5):

$$N(\beta) = \frac{2(2\beta)^{3/4}}{\pi^{1/4}} = \frac{2^{7/4}\beta^{3/4}}{\pi^{1/4}}$$

Tal como se detalló en el problema 10.5, la condición para que una función  $g(\beta, \bar{r})$  "ajuste" lo mejor posible a otra  $f(\bar{r})$ , en el dominio  $D$ , es la de mínimos cuadrados:

$$\int_D |f(\vec{r}) - g(\beta, \vec{r})|^2 d\tau = \text{MÍNIMO}$$

y conduce a la relación:

$$\beta = \frac{3}{4} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{-(r+\beta r^2)} dr}{\int_0^{\infty} r^4 \cdot e^{-(r+\beta r^2)} dr}$$

Esta ecuación, que determina el valor óptimo del parámetro  $\beta$ , es del tipo:

$$\beta = F(\beta)$$

y tiene que resolverse numéricamente ya que las integrales implicadas no se encuentran en las tablas.

Empleando el programa DERIVE, llamando "x" al parámetro  $\beta$  y evaluando  $F(\beta)=F(x)$  mediante las instrucciones:

#1:  $r^2 * \exp(-r-x*r^2)$

#2:  $r^2 * \#1$

#3:  $\int_0^{\infty} (\#1) dr$

#4:  $\int_0^{\infty} (\#2) dr$

#5:  $3 * \#3 / (4 * \#4)$

obtendremos  $F(\beta)=F(x)$  en #5.

Si dibujamos ahora la función  $\phi(x) = x - F(x)$  (figura 10.4) para estimar su raíz:

#6:  $x - \#5$

vemos que ésta corta al eje horizontal ( $x-F(x)=0$ ) en  $x_0=0.2708$ , que es una primera aproximación al valor óptimo de  $\beta$ .

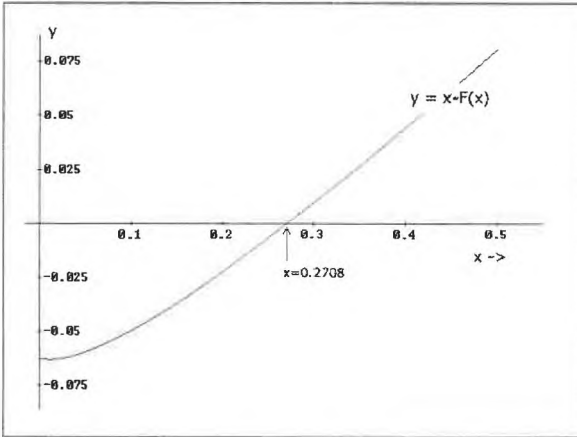


Figura 10.4. Representación de  $\varphi(x) = x - \frac{3}{4} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{-(r+\beta r^2)} dr}{\int_0^{\infty} r^4 \cdot e^{-(r+\beta r^2)} dr}$ .

Obsérvese que  $\varphi(x)=0$  cuando  $x=0.2708$ .

Si se quiere puede refinarse ese valor mediante el método del punto fijo (o cualquier otro procedimiento numérico que sea aceptable). Esencialmente, el método del punto fijo consiste en lo siguiente: Si tenemos una función  $f(x)=0$  donde  $f(x)$  es una función continua y se desea determinar sus raíces reales, en primer lugar se sustituye por una ecuación equivalente que tenga la forma  $x=g(x)$ . Estimamos por cualquier procedimiento un valor aproximado de la raíz  $x_0$ . El siguiente paso es sustituir este valor en la función  $g(x_0)$  y obtenemos un valor más aproximado:

$$x_1=g(x_0)$$

Sustituyendo ahora  $x_1$  tendremos un nuevo valor:

$$x_2=g(x_1)$$

Repetiendo el proceso, y si esta secuencia resulta convergente, podemos calcular la raíz con el grado de exactitud deseado.

En el caso que nos ocupa está claro que  $g(x)$  es:

$$\#7: \frac{3}{4} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{-(r+\beta r^2)} dr}{\int_0^{\infty} r^4 \cdot e^{-(r+\beta r^2)} dr}$$

y que como valor aproximado  $x_0$  de la raíz puede usarse el calculado gráficamente  $x_0=0.2708$ . Si utilizamos el programa DERIVE:

- (1) Mediante el comando *Declare Algebra State Simplification* le imponemos una precisión de 10 dígitos:

#8 PrecisionDigits :=10

- (2) Mediante el comando *Declare Algebra State output* le imponemos una precisión de 9 dígitos:

#9: NotationDigits := 9

- (3) Utilizando *Declare Variable value*, introducimos el valor aproximado de la raíz:

#10: x := 0.2708

- (4) Seleccionamos la ecuación #7 y utilizamos el comando *Approximate*, con lo cual obtenemos un nuevo valor

#11: 0.270849032

- (5) Volvemos a introducir el valor aproximado obtenido (*Declare variable value*):

#12: x :=0.270849032

- (6) De nuevo, seleccionamos la ecuación #7 y utilizamos el comando *Approximate*, obtenemos en este caso:

#13: 0.270882016

y así sucesivamente. El refinamiento de la solución gráfica por el método del punto fijo es lento, pero converge. Tras unas 50 "vueltas" se obtiene:

$$x = 0.270949809_2$$

Es decir, hemos obtenido un valor óptimo  $\beta = 0.270949809_2$  en muy buen acuerdo con el valor obtenido por *R. F. Stewart* (J.Chem.Phys. **52**, 434 (1970))  $\beta = 0.270949809_1$ .

**b)** Para ajustar la gaussiana a la función  $1s_F = 14.4778 e^{-8.7r}$  podríamos repetir todo el proceso del apartado (a) sustituyendo la función  $1s_H$  por la  $1s_F$ . Pero *no es necesario*.

La repetición indicada conduce a que el valor óptimo  $\beta_{opt}(\alpha)$  correspondiente a un orbital  $1s(\alpha) = N_\alpha e^{-\alpha r}$  está determinado por la ecuación:

$$\beta = \frac{3}{4} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{(-\alpha r - \beta r^2)} dr}{\int_0^{\infty} r^4 \cdot e^{(-\alpha r - \beta r^2)} dr} \quad (4)$$

que mediante el cambio de variable  $u = \alpha r$  se convierte en:

$$\beta = \frac{3}{4} \frac{\int_0^{\infty} u^2 \cdot e^{(-u - (\beta/\alpha^2)u^2)} du}{\int_0^{\infty} u^4 \cdot e^{(-u - (\beta/\alpha^2)u^2)} du} \quad (5)$$

Ahora bien, la ecuación (5) es exactamente igual a la (3) salvo por tener  $\beta$  sustituido por  $\beta/\alpha^2$ . Por consiguiente debe ser:

$$\frac{\beta_{opt}}{\alpha^2} = 0.270949809$$

cualquiera que sea el valor de  $\alpha$ .

En el caso del orbital  $1s_F$ , el parámetro  $\alpha$  vale 8.7 de manera que la gaussiana adecuada para sustituir a  $1s_F$  tiene:

$$\beta_{1s_F} = (8.7)^2 \cdot 0.270949809 = 20.508191$$

c) La repetición del proceso indicado en la parte (a) para el caso de un orbital 2s con exponente  $\alpha$ :

$$2s(\alpha) = N_{\alpha} \cdot r \cdot e^{-\alpha r}$$

conduce a una ecuación parecida a la (4) para determinar  $\beta_{\text{opt}}$ :

$$\beta = \frac{3}{4} \frac{\int_0^{\infty} r^3 \cdot e^{(-\alpha r - \beta r^2)} dr}{\int_0^{\infty} r^5 \cdot e^{(-\alpha r - \beta r^2)} dr}$$

que mediante el cambio  $u = \alpha r$  se convierte en:

$$\frac{\beta}{\alpha^2} = \frac{3}{4} \frac{\int_0^{\infty} u^3 \cdot e^{(-u - (\beta/\alpha^2)u^2)} du}{\int_0^{\infty} u^5 \cdot e^{(-u - (\beta/\alpha^2)u^2)} du}$$

Resolviéndola numéricamente para  $\alpha=1$  (operando como en la parte (a)) obtenemos:

$$\beta_{\text{opt}}(2s, \alpha=1) = 0.10121510_8$$

Ahora bien, por los mismos motivos que se explicaron en el apartado (b), el parámetro  $\beta$  óptimo para  $\alpha \neq 1$  es simplemente:

$$\beta_{\text{opt}}(\alpha) = 0.10121510_8 \cdot \alpha^2$$

y en el caso propuesto:

$$\beta_{\text{opt}}(2s_F) = 0.10121510_8 \cdot (2.6)^2 = 0.68421413$$

Es interesante subrayar, finalmente, que el procedimiento explicado sirve para ajustar gaussianas del tipo:

$$g(r, \theta, \varphi) = N_g(\beta, n_g) \cdot r^{n_g} \cdot e^{-\beta r^2} \cdot Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

a orbitales de Slater de cualquier tipo:



$$\varphi(r, \theta, \varphi) = N_s(\alpha, n_s) \cdot r^{n_s} \cdot e^{-\alpha r} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$$

encontrándose que la ecuación que determina el valor óptimo de  $\beta$  para  $\alpha=1$  es:

$$\beta = \frac{2n_g + 3}{4} \cdot \frac{\int_0^{\infty} r^{(n_s+n_g+2)} \cdot e^{(-r-\beta r^2)} dr}{\int_0^{\infty} r^{(n_s+n_g+4)} \cdot e^{(-r-\beta r^2)} dr}$$

y que para  $\alpha \neq 1$  es:

$$\beta_{\text{opt}}(\alpha) = \alpha^2 \cdot \beta_{\text{opt}}(\alpha=1)$$

Se ha encontrado, sin embargo, que el empleo de  $n_g > 0$  no sólo no mejora los resultados obtenidos con las gaussianas más simples ( $n_g=0$ ), sino que a menudo los empeora.

### Problema 10.11



Calcular la integral de repulsión ( $pq|rs$ ) entre orbitales gaussianos con  $l=0$  e igual centro:

$$g_i(r, \theta, \varphi) = N_i \cdot e^{-\beta_i r^2} \cdot Y_0^0(\theta, \varphi)$$

$$N_i = \left( \frac{2^7 \beta_i^3}{\pi} \right)^{1/4} \quad Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

haciendo uso de la propiedad:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} s^{-1/2} e^{-r_{12}^2 s} ds$$

Cuando las funciones de base son STO las integrales de repulsión se podían calcular (problema 6.10) haciendo uso del desarrollo de  $r_{12}^{-1}$  en armónicos esféricos:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} \frac{4\pi}{(2\ell+1)} \cdot \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} \cdot Y_{\ell}^{m*}(\theta_1, \phi_1) \cdot Y_{\ell}^m(\theta_2, \phi_2)$$

Ese procedimiento no resulta aplicable cuando las funciones de base son GTO, pues conduce a integrales intermedias del tipo:

$$f(r_2) = \int_0^{r_1} r_1^n \cdot e^{-ar_1^2} dr_1$$

esto es, con  $e^{-r_1^2}$  en vez de  $e^{-r_1}$ . Estas integrales ya no pueden resolverse analíticamente y tampoco pueden abordarse mediante procedimientos numéricos que sean suficientemente eficientes.

Con los GTO hay que emplear un desarrollo basado en la transformada de Laplace:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} s^{-1/2} e^{-r_{12}^2 s} ds \tag{1}$$

lo que significa convertir la integral de seis dimensiones (pq|rs) en una de siete, pero conduce a integraciones numéricas monodimensionales que pueden llevarse a cabo de forma altamente eficiente.

Sustituyendo  $\frac{1}{r_{12}}$  por su transformada (1) y  $e^{-\beta r_i^2}$  por el producto  $e^{-\beta x_i^2} \cdot e^{-\beta y_i^2} \cdot e^{-\beta z_i^2}$  podemos expresar la integral de repulsión como:

$$(pq | rs) = N_p N_q N_r N_s \cdot \frac{1}{2^4 \pi^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} s^{-1/2} \cdot I_x(s) \cdot I_y(s) \cdot I_z(s) ds$$

siendo:

$$I_x(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1-x_2)^2 s} e^{-(\beta_p+\beta_q)x_1^2} e^{-(\beta_r+\beta_s)x_2^2} dx_1 dx_2$$

y análogamente  $I_y(s)$  e  $I_z(s)$ .

Definiendo:

$$\epsilon_1 = \beta_p + \beta_q$$

$$\epsilon_2 = \beta_r + \beta_s$$

y agrupando variables, obtenemos:

$$I_x(s) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\epsilon_1+s)x_1^2} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\epsilon_2+s)x_2^2 + 2sx_1x_2} dx_2$$

Definamos ahora una nueva variable:

$$u = x_2 - a$$

en función de la cual:

$$-(\epsilon_2 + s)x_2^2 + 2sx_1x_2 = -(\epsilon_2 + s)u^2 - [2a(\epsilon_2 + s) - 2sx_1]u - [a^2(\epsilon_2 + s) - 2asx_1]$$

Eligiendo  $a = \frac{sx_1}{\epsilon_2 + s}$ :

$$= -(\epsilon_2 + s)u^2 - \left[ 2 \frac{sx_1}{(\epsilon_2 + s)} (\epsilon_2 + s) - 2sx_1 \right] u - \left[ \frac{s^2x_1^2}{(\epsilon_2 + s)^2} (\epsilon_2 + s) - 2 \frac{sx_1}{(\epsilon_2 + s)} sx_1 \right]$$

$$= -(\epsilon_2 + s)u^2 + \frac{s^2x_1^2}{(\epsilon_2 + s)}$$

por lo tanto, resulta:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\epsilon_2+s)x_2^2 + 2sx_1x_2} dx_2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\epsilon_2+s)u^2} \cdot e^{\frac{s^2x_1^2}{\epsilon_2+s}} du$$

y por consiguiente:

$$\begin{aligned}
 I_x(s) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left[(\epsilon_1+s)\frac{s^2}{\epsilon_2+s}\right]x_1^2} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\epsilon_2+s)u^2} du \\
 &= \sqrt{\frac{\pi}{(\epsilon_1+s)\frac{s^2}{\epsilon_2+s}}} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_2+s}} \\
 &= \frac{\pi}{\sqrt{(\epsilon_1+s)(\epsilon_2+s)-s^2}} = \frac{\pi}{\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2 + (\epsilon_1 + \epsilon_2)s}}
 \end{aligned}$$

Para  $I_y$  e  $I_z$  se obtiene el mismo resultado. Luego la integral de repulsión será:

$$(pq | rs) = \frac{N_p N_q N_r N_s}{2^4 \pi^{5/2}} \cdot \pi^3 \int_0^{\infty} \frac{s^{-1/2} ds}{(\epsilon_1\epsilon_2 + (\epsilon_1 + \epsilon_2)s)^{3/2}}$$

Ahora bien:

$$\int \frac{x^{-1/2} dx}{\sqrt{a+bx}} = \frac{2}{a\sqrt{b}}$$

por tanto:

$$(pq | rs) = \frac{N_p N_q N_r N_s}{2^3} \frac{\pi^{1/2}}{\epsilon_1 \epsilon_2 \sqrt{\epsilon_1 + \epsilon_2}}$$

y como, según el enunciado  $N_i = \left(\frac{2^7 \beta_i^3}{\pi}\right)^{1/4}$ , queda finalmente:

$$(pq | rs) = \frac{2^4}{\pi^{1/2}} \frac{(\beta_p \beta_q \beta_r \beta_s)^{3/4}}{(\beta_p + \beta_q)(\beta_r + \beta_s) \sqrt{\beta_p + \beta_q + \beta_r + \beta_s}}$$

## Capítulo XI:

# Modelos Moleculares de Tipo Hückel

- *Determinación semiempírica de orbitales moleculares*
- *El método SHMO (Simple Hückel)*
- *Índices moleculares y de reactividad*
- *Métodos EHMO (Extended Hückel)*

## Teoría Básica

### 11.1 Determinación semiempírica de orbitales moleculares

Los métodos semiempíricos simplifican el cálculo teórico de las propiedades moleculares despreciando la mayoría de las integrales que complican la aplicación de los métodos *ab-initio*, y compensando el error causado por ello mediante la sustitución de las integrales restantes por parámetros más o menos empíricos. De todos los métodos semiempíricos, los más sencillos son los de tipo Hückel que, aunque suministran aproximaciones muy groseras a las funciones de onda moleculares, tienen la ventaja de ser muy fáciles de aplicar y de que sus resultados pueden interpretarse de forma mucho más sencilla que los de los métodos *ab-initio*.

Los métodos que estudiamos en primer lugar hacen uso de la *separación sigma-pi*, y de la *aproximación pi-electrónica*. La base incluye solamente una función por cada átomo de carbono, y las ecuaciones seculares que determinan los coeficientes  $C_{ip}$  de los orbitales moleculares:

$$\sum_p (H_{pq} - e_f S_{pq}) C_{ip} = 0 \quad (11.1)$$

se simplifican al máximo. Para estudiar los hidrocarburos conjugados se supone que las integrales  $F_{pq}$  y  $S_{pq}$  de (11.1) sólo pueden ser de tres clases :

- a) *Aquellas en que  $p=q$ .* En este caso se supone  $S_{pq}=1$  y  $F_{pq}$  igual a un parámetro constante que llamaremos  $\alpha$ .
- b) *Aquellas en que  $p \neq q$  y  $\chi_p$  y  $\chi_q$  están centrados en átomos contiguos.* Se supone  $S_{pq}="S"$  y  $F_{pq}="β"$ , siendo  $S$  y  $β$  parámetros constantes. La invariabilidad de los parámetros  $S$  y  $β$  sólo sería rigurosamente cierta mientras la distancia entre átomos contiguos fuese siempre la misma y mientras la distribución de la carga electrónica fuese uniforme. Pero puede admitirse como aproximación.
- c) *Aquellas en que  $p \neq q$  pero  $\chi_p$  y  $\chi_q$  están centrados en átomos alejados.* En este caso se desprecia el valor de las integrales  $S_{pq}$  y  $F_{pq}$ , es decir se suponen nulas.

## 11.2 El método SHMO (Simple Hückel)

Las siglas SHMO se refieren a las palabras "Simple Hückel Molecular Orbitals", y designan a un método de orbitales moleculares tipo Huckel que permite tener en cuenta las diferencias de longitud entre los distintos enlaces CC de las moléculas conjugadas, así como la presencia de heteroátomos, esto es de átomos que no sean de carbono pero aporten electrones al sistema pi-electrónico estudiado.

La versión del método SHMO que vamos a estudiar supone que las funciones de base son ortonormales,  $S_{pq}=\delta_{pq}$ . Además tiene las siguientes características:

1. Los orbitales moleculares con los que se construye la función de onda  $\psi_n$  se expresan como combinación lineal de orbitales atómicos  $\chi_p$ , de tipo "p":

$$\varphi_i = \sum_p C_{ip} \chi_p \quad (11.2)$$

Cada uno de los átomos C, N, O, F, Cl o Br que pertenezcan al plano de la molécula contribuye a la base con una sola función.

2. Los coeficientes  $C_{ip}$  de los OM se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones seculares:

$$\sum_p (H_{pq} - e_i \delta_{pq}) C_{ip} = 0 \quad (q = 1, 2, 3, \dots) \quad (11.3)$$

- Las integrales  $H_{pq}$  se suponen nulas siempre que  $\chi_p$  y  $\chi_q$  pertenezcan a átomos que no estén directamente enlazados. Se admite que dos átomos están "directamente enlazados" cuando su distancia es inferior a unos  $2 \text{ \AA}$ .
- Los elementos  $H_{pq}$  que no sean nulos debido a la regla precedente, se parametrizan comparando los resultados del SHMO con los de métodos más elaborados. Se expresan siempre en función de dos parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , cuyo valor no es necesario conocer para determinar los coeficientes de los orbitales moleculares.
- En la Tabla 11.1 pueden verse los valores recomendados para  $H_{pq}$ . Se han ajustado en las moléculas indicadas en la última columna (etileno para el enlace CC, etc.). Como en otras moléculas las distancias de enlace no serán iguales que en éstas, conviene reajustar para ellas el valor del parámetro de enlace  $H_{pq}(p \neq q)$ . Se recomienda usar la *fórmula de Kon*:

$$H_{pq}(p \neq q) = H_{pq}^0 \left( \frac{R_{pq}^0}{R_{pq}} \right)^6 \quad (11.4)$$

en la que  $H_{pq}^0$  es el valor del parámetro para la distancia estándar  $R_{pq}^0$ .

TIPO DE ENLACE	$H_{pq}$	ÁTOMO	$H_{pp}$	electrones aportados	Distancia estándar
CC (hidrocarburos)	$\beta$	C	$\alpha$	1	1.333
					( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )
CO (carbonilos)	$1.1\beta$	C	$\alpha + 0.2\beta$	1	1.216
		O	$\alpha + 0.7\beta$	1	( $\text{H}_2\text{CO}$ )
CO (éteres y fenoles)	$0.6\beta$	C	$\alpha$	1	1.364
		O	$\alpha + 2\beta$	2	( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )
CN (piridinas)	$\beta$	C	$\alpha$	1	1.338
		N	$\alpha + 0.2\beta$	1	( $\text{C}_5\text{NH}_5$ )
CN (pirroles)	$0.6\beta$	C	$\alpha$	1	1.370
		N	$\alpha + 1.4\beta$	2	( $\text{C}_4\text{NH}_5$ )

Tabla 11.1. Parámetros del método SHMO.

### 11.3 Índices moleculares y de reactividad

Los orbitales moleculares pueden emplearse para obtener ciertos parámetros llamados *índices moleculares* que, siendo muy fáciles de calcular, proporcionan una información muy útil acerca del comportamiento que cabe esperar para la molécula tratada. Los más importantes de estos índices son la *población electrónica*, el *orden de enlace*, la *energía de deslocalización* y la *electronegatividad molecular*.

#### 11.3.1 Población electrónica de un átomo.

Cuando se emplean funciones de onda SHMO, la población pi-electrónica correspondiente a un átomo A, participante en la estructura pi, es:

$$P(A) = \sum_i n_i C_{iA}^2 \quad (11.5)$$

donde  $n_i$  es el *número de ocupación* del orbital molecular  $\phi_i$  y  $C_{iA}$  el coeficiente del átomo A en el  $i$ -ésimo orbital molecular. En el estado electrónico fundamental suele ser  $n_i=2$  para los orbitales moleculares ocupados, y  $n_i=0$  para los demás. La descripción de estados excitados se lleva a cabo eligiendo otros números de ocupación.

#### 11.3.2 Carga neta

A partir de las poblaciones  $P(A)$  se pueden calcular las cargas netas de los átomos:

$$Q_A = N_A - P(A) \quad (11.6)$$

donde  $N_A$  es el número de electrones aportados por el átomo considerado a la estructura  $\pi$  de la molécula, que puede verse en la tabla 11.1.

#### 11.3.3 Orden de enlace

Se define mediante la fórmula:

$$P_{AB} = \sum_i n_i C_{iA} C_{iB} \quad (11.7)$$

en la que  $n_i$  y  $C_{iA}$  tienen el mismo significado que para la población (11.5).



Se ha encontrado, de forma empírica que el índice de enlace y la distancia de enlace de las moléculas conjugadas están relacionados:

$$d_{AB} = K_{AB} (1.54 - 0.19 P_{AB}) \quad (11.8)$$

siendo  $K_{AB}$  una constante que vale la unidad para enlaces CC; vale 0.95 para enlaces CN piridínicos; 0.93 para enlaces CN pirrólicos y 0.91 para enlaces CO carbonílicos.

### 11.3.4 Valencia libre

Se define por la fórmula:

$$F_A = F_A^{(\text{máxima})} - \sum_B P_{AB} \quad (11.9)$$

donde la suma se refiere a todos los átomos directamente enlazados con el A y  $F_A^{(\text{máxima})}$  es el mayor valor encontrado para esta suma. La valencia libre puede interpretarse como una capacidad de enlace "residual" de cada átomo de la molécula considerada, y es proporcional a su reactividad frente al ataque de un radical libre.

### 11.3.5 Energía de deslocalización

Se llama también *energía de resonancia* y es la diferencia, en unidades  $\beta$ , entre la energía pi-electrónica de una molécula y la de sus dobles enlaces considerados aisladamente. En primera aproximación, que puede refinarse mucho, es:

$$\Delta \approx \sum_i n_i e_i - n_{\text{dob}} E_{\text{cc}} \quad (11.10)$$

donde  $e_i$  son las energías orbitales,  $n_i$  los números de ocupación,  $n_{\text{dob}}$  el número de dobles enlaces de la molécula y  $E_{\text{cc}}$  es la energía del enlace  $\pi$  localizado ( $2\alpha + 2\beta$ ) a distancia estándar.

### 11.3.6 Energía de localización

Es la diferencia entre las energías de resonancia de la molécula considerada, y la que resultaría de retirar de la conjugación a uno de sus átomos. Naturalmente este índice molecular depende de cual sea el átomo

“eliminado”, y da una medida de la dificultad de saturación para cada posición de una molécula conjugada.

### 11.3.7 Electronegatividad molecular

La electronegatividad de un sistema puede definirse mediante la derivada de su energía respecto a su carga neta, podemos escribir:

$$\text{electronegatividad} = \frac{\partial E}{\partial Q} \approx \frac{\Delta E}{\Delta Q} \quad (11.11)$$

Cuando la energía electrónica se expresa en la forma:

$$E = \alpha \cdot \sum n_i - \beta \cdot \sum x_i n_i$$

en la que  $n_i$  son los números de ocupación de los orbitales y  $x_i$  sus parámetros  $\frac{\alpha - e_i}{\beta} = x_i$ , tenemos, llamando “HOMO” al último orbital ocupado y “LUMO” al primero vacío:

$$E_+ = E - \alpha + x_{\text{HOMO}} \beta$$

$$E_- = E + \alpha - x_{\text{LUMO}} \beta$$

$$\Delta E_+ = E_+ - E = -\alpha + x_{\text{HOMO}} \beta$$

$$\Delta E_- = E_- - E = \alpha - x_{\text{LUMO}} \beta$$

$$\Delta Q_+ = Q_+ - Q_0 = +1$$

$$\Delta Q_- = Q_- - Q_0 = -1$$

Tomando para  $\frac{\partial E}{\partial Q}$  la media de  $\frac{\Delta E_+}{\Delta Q_+}$  y  $\frac{\Delta E_-}{\Delta Q_-}$  obtenemos:

$$\text{electronegatividad} \approx -\alpha + \frac{x_{\text{HOMO}} + x_{\text{LUMO}}}{2} \beta \quad (11.12)$$

Normalmente  $x_{\text{HOMO}} < 0$  y  $x_{\text{LUMO}} > 0$ . Como además  $\beta$  es negativa, cuanto más profundo sea su HOMO y menos alto sea su LUMO, más electronegativa será la molécula.

### 11.4. Métodos de tipo EHMO (Extended Hückel)

Se han propuesto diversas generalizaciones del método Hückel pi-electrónico que toman en cuenta a todos los electrones de valencia y permiten tratar moléculas de cualquier clase, en vez de limitarse a las conjugadas. Estas generalizaciones, debidas sobre todo a Mulliken, Wolfsberg y Helmholtz, han recibido el nombre de *métodos EHMO* (del inglés **E**xtended **H**ückel **M**olecular **O**rbitals).

En los métodos EHMO los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de orbitales de Slater de una base que incluye:

- Un orbital 1s en cada átomo de hidrógeno de la molécula.
- Los orbitales 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> y 2p<sub>z</sub> de cada átomo que pertenezca a la segunda fila del sistema periódico (Li al F).
- Los orbitales 3s, 3p<sub>x</sub>, 3p<sub>y</sub> y 3p<sub>z</sub> de cada átomo que pertenezca a la tercera fila del sistema periódico (Na al Cl).
- Los orbitales 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>, 3d<sub>xy</sub>, 3d<sub>xz</sub>, 3d<sub>yz</sub>, 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, 4s, 4p<sub>x</sub>, 4p<sub>y</sub> y 4p<sub>z</sub> en los elementos de la primera serie de transición.

Los exponentes de las funciones de Slater empleadas se eligen aplicando las reglas de Slater en el átomo neutro y los elementos de la matriz de Fock "efectiva" F<sub>pp</sub> se calculan dividiéndolos en dos clases:

- a) *Elementos diagonales* F<sub>pp</sub>. Se suponen iguales a la energía de ionización de un electrón atómico que se encuentre en el orbital χ<sub>p</sub>:

$$F_{pp} = -\text{VOIE}(\chi_p) \quad (11.13)$$

donde las siglas VOIE corresponden a las palabras inglesas *Valence Orbital Ionization Energy*. En la tabla 11.2 se dan los valores recomendados para estos parámetros.

- b) *Elementos no diagonales* F<sub>pq</sub> (p≠q). Su valor se calcula, por ejemplo, a partir del de los elementos diagonales F<sub>pp</sub> y F<sub>qq</sub> mediante la aproximación de Wolfsberg y Helmholtz:

$$F_{pq} = K \left( \frac{F_{pp} + F_{qq}}{2} \right) S_{pq} \quad (11.14)$$

en la que  $K$  es una constante empírica y  $S_{pq}$  es la integral de solapamiento entre los orbitales  $\chi_p$  y  $\chi_q$ . Corrientemente se toma  $K=1.75$ , pero también es posible considerarla un parámetro del método y determinar su valor ajustando los resultados teóricos al tipo de datos experimentales que se quiera interpretar.

Átomo: Orbital:	H	Li	Be	B	C	N	O	F
1s	13.60	...	...	...	...	...	...	...
2s	...	5.39	9.32	14.05	19.44	25.58	32.38	40.20
2p	...	3.54	5.96	8.30	10.67	13.19	15.85	18.66

Tabla 11.2. Energías de ionización teóricas (VOIEs) en eV.

Una vez construida la matriz  $F$ , en los métodos EHMO se opera igual que si se tratase de la última iteración del método de Roothaan. Es decir, se calcula la matriz de Fock en una base ortogonal

$$F_0 = S^{-1/2} F S^{-1/2} \quad (11.15)$$

se diagonaliza  $F_0$ :

$$U^+ F_0 U = \Lambda \quad (11.16)$$

y se obtienen los coeficientes de los orbitales moleculares en la base (no ortogonal) de partida mediante la relación:

$$C = U S^{-1/2} \quad (11.17)$$

en la que  $C$  es la matriz de coeficientes  $C_{ip}$  de los orbitales moleculares:

$$\Phi_i = \sum_p^m C_{ip} \chi_p \quad (11.18)$$

$$\begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \dots \\ \Phi_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \dots \\ \chi_m \end{pmatrix} \quad (11.19)$$

La matriz diagonal  $\Lambda$  está formada por los valores propios de la matriz  $F_0$  y suministra, por tanto, las energías orbitales  $e_i$ . En los cálculos EHMO se admite, al igual que se hace en los Hückel pi-electrónicos o en el modelo atómico de Slater, que la energía total de los electrones de valencia es la suma de las energías orbitales:

$$E_{\text{valencia}} = \sum_{i=1} n_i e_i \quad (11.20)$$

donde  $n_0$  es el número de orbitales moleculares ocupados. Recordemos que un método de Roothaan ab-initio se habría escrito algo muy distinto:

$$E_{\text{Ab-Initio}} = \sum \sum P_{pq} (H_{pq}^C + F_{pq}) \quad \left( \neq \sum_{i=1}^{n_0} 2e_i \right) \quad (11.21)$$

## Ejercicios Resueltos

### Problema 11.1



- Obtener, aplicando el método descrito en la primera sección del capítulo, los OM del benceno correspondientes a las raíces  $x=2$  y  $x=1$ .
- Seleccionar soluciones normalizadas y ortogonales.
- ¿Cómo cambiarían estas soluciones en el caso de haber supuesto nulo el parámetro "S"?

Con las aproximaciones expuestas en el apartado 11.1 el sistema de ecuaciones seculares para la molécula de benceno, numerando los átomos tal y como aparece en la figura 11.1, resulta ser:

$$(\alpha - e)c_1 + (\beta - eS)c_2 + (\beta - eS)c_6 = 0$$

$$(\beta - eS)c_1 + (\alpha - e)c_2 + (\beta - eS)c_3 = 0$$

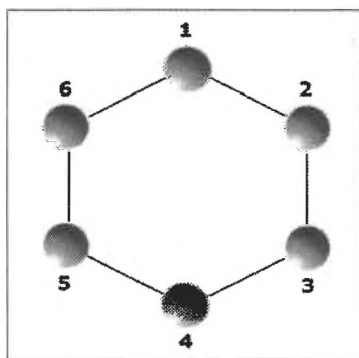
$$(\beta - eS)c_2 + (\alpha - e)c_3 + (\beta - eS)c_4 = 0$$

$$(\beta - eS)c_3 + (\alpha - e)c_4 + (\beta - eS)c_5 = 0$$

$$(\beta - eS)c_4 + (\alpha - e)c_5 + (\beta - eS)c_6 = 0$$

$$(\beta - eS)c_5 + (\alpha - e)c_6 + (\beta - eS)c_1 = 0$$

el cual, haciendo el cambio:



$$c_3 + Xc_4 + c_5 = 0$$

$$c_4 + Xc_5 + c_6 = 0$$

$$c_5 + Xc_6 + c_1 = 0$$

$$\frac{\alpha - e}{\beta - eS} = x$$

y dividiendo todas las ecuaciones por  $(\beta - eS)$  se transforma en un sistema equivalente pero más sencillo:

$$Xc_1 + c_2 + c_6 = 0$$

$$c_1 + Xc_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 + Xc_3 + c_4 = 0$$

**Figura 11.1.** Numeración de los átomos de carbono de la molécula de benceno.

Como es bien sabido, un sistema homogéneo como éste sólo posee solución distinta de la trivial ( $c_1=c_2=\dots=c_6=0$ ) si el determinante del sistema vale cero:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Desarrollando este determinante y buscando las raíces del polinomio obtenido,

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

se obtiene:

$$x=2$$

$$x=1 \text{ (doble)}$$

$$x=-1 \text{ (doble)}$$

$$x=-2$$

a) Como  $x=2$  es raíz simple, entonces hay 5 ecuaciones independientes que pueden ser:

$$2c_1 + c_2 + c_6 = 0$$

$$c_1 + 2c_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 + 2c_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 + 2c_4 + c_5 = 0$$

$$c_4 + 2c_5 + c_6 = 0$$

Observando este sistema se deduce que en general:

$$2c_i = -c_{i-1} + c_{i+1}$$

lo que significa que, sin necesidad de resolver numéricamente el problema, los signos de los coeficientes deben ser alternados, esto es:

$$c_2 = -c_1$$

$$c_3 = -c_2 = c_1$$

$$c_4 = -c_3 = c_2 = -c_1$$

$$c_5 = -c_4 = c_3 = -c_2 = c_1$$

$$c_6 = -c_5 = c_4 = -c_3 = c_2 = c_1$$

es decir:

$$\varphi(x=2) = C_1(x_1 - x_2 + x_3 - x_4 + x_5 - x_6)$$

La condición de normalización es:

$$\int \phi^2 d\tau = \sum_p \sum_q C_p C_q \int \chi_p \chi_q d\tau = 1$$

esto es:

$$\begin{aligned} \int \phi^2 d\tau &= c_1^2 \left( \int \chi_1 \chi_1 d\tau - \int \chi_1 \chi_2 d\tau - \int \chi_1 \chi_6 d\tau + \int \chi_2 \chi_2 d\tau - \int \chi_2 \chi_3 d\tau - \int \chi_2 \chi_1 d\tau + \dots \right) \\ &= c_1^2 (1 - S - S + 1 - S - S + 1 - S - S + 1 - S - S + 1 - S - S + 1 - S - S) \\ &= c_1^2 (6 - 12S) = 1 \end{aligned}$$

despejando,

$$c_1^2 = \frac{1}{6 - 12S} \quad \Rightarrow \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{6 - 12S}}$$

tomando  $S \cong 0.25$ ,

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{6 - 12(0.25)}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

luego,

$$\phi(x=2) \cong \frac{1}{\sqrt{3}} (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6)$$

En el caso de  $x=1$ , esta raíz es doble luego hay dos ecuaciones redundantes. Lo más cómodo en esta situación es elegir dos coeficientes arbitrarios y normalizar el resultado. Por ejemplo, tomando  $c_1=0$  y  $c_2=1$  tenemos:

$$2 + c_3 = 0$$

$$1 + 2c_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 + 2c_4 + c_5 = 0$$

$$c_4 + 2c_5 + c_6 = 0$$

de donde obtenemos:

$$c_3 = -2$$



$$c_4 = -2c_3 - 1 = 4 - 1 = 3$$

$$c_5 = -c_3 - 2c_4 = 2 - 6 = -4$$

$$c_6 = -c_4 - 2c_5 = -3 + 8 = 5$$

por tanto,

$$\varphi(x=1) = N_a(\chi_2 - 2\chi_3 + 3\chi_4 - 4\chi_5 + 5\chi_6)$$

normalizando,

$$\int \varphi^2 d\tau = N_a^2 (1 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2 + 2(-2S - 6S - 12S - 20S)) = 1$$

$$1 = N_a^2 (55 - 80S)$$

y tomando, al igual que antes,  $S \approx 0.25$ ,

$$N_a = \frac{1}{\sqrt{35}}$$

por tanto:

$$\varphi_a(x=1) = \frac{1}{\sqrt{35}} (\chi_2 - 2\chi_3 + 3\chi_4 - 4\chi_5 + 5\chi_6)$$

**b)** Si hubiéramos escogido otros coeficientes arbitrarios en lugar de  $c_1=0$  y  $c_2=1$ , se hubiera obtenido otra solución. Por ejemplo, tomando  $c_6=0$  y  $c_5=1$  se llega a la siguiente función de ondas:

$$\varphi_b(x=1) = \frac{1}{\sqrt{35}} (5\chi_1 - 4\chi_2 + 3\chi_3 - 2\chi_4 + \chi_5)$$

Nótese que la constante de normalización es la misma.

Ahora bien,  $\varphi_a$  y  $\varphi_b$  *no son ortogonales* por lo que conviene tomar combinaciones del tipo:

$$\varphi'_a = N'_a(\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\varphi'_b = N'_b(\varphi_a - \varphi_b)$$

que son ortogonales ( $\bar{a} + \bar{b}$  y  $\bar{a} - \bar{b}$  siempre lo son, con tal que  $|\bar{a}| = |\bar{b}| = 1$ ) y están, por construcción, normalizados.

c) La única diferencia entre suponer  $S=0$  y  $S=0.25$  sería el valor de las constantes de normalización.

### Problema 11.2

**Obtener, aplicando el mismo método que en el problema precedente, los orbitales moleculares y la energía pi-electrónica:**

a) De la molécula de butadieno.

b) De la molécula de ciclobutadieno.

**Suponer que todas las distancias de enlace CC son iguales.**

a) En la versión más simple del método de Hückel se hacen todos los parámetros  $F_{pp}$  iguales a " $\alpha$ ", todos los parámetros  $F_{pq}$  iguales a " $\beta$ " si se corresponden a átomos enlazados y nulos en caso contrario, y las integrales de solapamiento se suponen "1" si  $q=p$  (funciones de base normalizadas),  $S_{pq} = "S"$  si "p" y "q" están contiguos, y  $S_{pq}=0$  en los demás casos. Con ello las ecuaciones de Roothaan:

$$\sum_p (F_{pq} - e_i S_{pq}) C_{ip} = 0$$

se reducen, numerando correlativamente los átomos de carbono del butadieno ( ${}^1\text{CH}_2 = {}^2\text{CH} - {}^3\text{CH} = {}^4\text{CH}_2$ ), a:

$$C_1(\alpha - e) + C_2(\beta - eS) + 0 + 0 = 0$$

$$C_1(\beta - eS) + C_2(\alpha - e) + C_3(\beta - eS) + 0 = 0$$

$$0 + C_2(\beta - eS) + C_3(\alpha - e) + C_4(\beta - eS) = 0$$

$$0 + 0 + C_3(\beta - eS) + C_4(\alpha - e) = 0$$

donde se ha prescindido del subíndice  $i$  por ser el mismo en todas las incógnitas. Efectuando la sustitución:

$$\frac{\alpha - e}{\beta - eS} = x$$

las ecuaciones anteriores se convierten en:

$$\begin{aligned} x \cdot C_1 + C_2 + 0 + 0 &= 0 \\ C_1 + x \cdot C_2 + C_3 + 0 &= 0 \\ 0 + C_2 + x \cdot C_3 + C_4 &= 0 \\ 0 + 0 + C_3 + x \cdot C_4 &= 0 \end{aligned}$$

que es un sistema homogéneo, que sólo posee solución distinta de la trivial si se anula su discriminante:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

Las raíces del polinomio secular se encuentran, en este caso, muy fácilmente, pues, basta sustituir  $x^2 = t$  para obtener:

$$t^2 - 3t + 1 = 0 \quad \begin{cases} t = 2.618 \\ t = 0.382 \end{cases}$$

y como  $x = \sqrt{t}$ , hay cuatro raíces:

$$x_1 = -1.618 \quad x_3 = 0.618$$

$$x_2 = -0.618 \quad x_4 = 1.618$$

A cada una de estas raíces le corresponde una energía orbital:

$$e_i = \frac{\alpha - x_i \beta}{1 - x_i S}$$

y un orbital molecular que puede obtenerse sustituyendo el valor  $x_1$  en tres de las ecuaciones seculares. Por ejemplo, operando con  $x_1 = -1.618$  y con las tres primeras ecuaciones:

$$\begin{aligned} -1.618C_1 + C_2 &= 0 \\ C_1 - 1.618C_2 + C_3 &= 0 \\ C_2 - 1.618C_3 + C_4 &= 0 \end{aligned}$$

de donde se puede despejar  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  en función de  $C_1$ . De la primera ecuación obtenemos:

$$C_2 = 1.618C_1$$

de la segunda:

$$\begin{aligned} C_1 - 1.618(1.618C_1) + C_3 &= 0 \\ -1.618C_1 + C_3 &= 0 \\ C_3 &= 1.618C_1 \end{aligned}$$

y por último, de la tercera:

$$\begin{aligned} 1.618C_1 - 1.618(1.618C_1) + C_4 &= 0 \\ -C_1 + C_4 &= 0 \\ C_4 &= C_1 \end{aligned}$$

En resumen:

$$\begin{aligned} C_2 = C_3 &= 1.618C_1 \\ C_4 &= C_1 \end{aligned}$$

Finalmente,  $C_1$  se determina por la condición de normalización del orbital molecular:

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \sum_i \sum_j C_i C_j S_{ij} = 1$$

Procediendo de esta manera, se obtiene:

$$\begin{aligned} (1 + 1.618^2 + 1.618^2 + 1) C_1^2 + 2 S (1.618 + 1.618^2 + 1.618) C_1^2 &= 1 \\ C_1 &= 0.314 \quad (\text{tomando } S \approx 0.25) \end{aligned}$$

Por tanto los coeficientes serán:

$$C_2 = C_3 = 0.508$$

$$C_4 = C_1 = 0.314$$

La función de ondas será por tanto:

$$\psi_{(x=-1.618)} = 0.314 p_1 + 0.508 p_2 + 0.508 p_3 + 0.314 p_4$$

con energía:

$$e_1 = \frac{\alpha + 1.618\beta}{1 + 1.618S} = 0.71\alpha + 1.15\beta$$

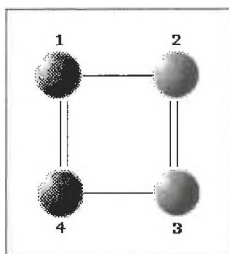
Operando de la misma manera con las otras tres raíces se obtiene:

		Átomo ->					
		1	2	3	4		
<i>i</i>	$x_i$	$e_i$	$C_{i1}$	$C_{i2}$	$C_{i3}$	$C_{i4}$	orbital
1	-1.618	$0.71\alpha + 1.15\beta$	0.314	0.508	0.508	0.314	$\phi_1$
2	-0.618	$0.87\alpha + 0.54\beta$	0.560	0.346	-0.346	-0.560	$\phi_2$
3	0.618	$1.18\alpha - 0.73\beta$	0.615	-0.380	-0.380	0.615	$\phi_3$
4	1.618	$1.68\alpha - 2.72\beta$	0.482	-0.781	0.781	-0.482	$\phi_4$

Como cada átomo de carbono aporta un electrón al sistema pi-electrónico de la molécula, y cada orbital molecular puede emplearse dos veces, la configuración del sistema pi-electrónico del butadieno, en el estado fundamental, será  $\phi_1^2 \phi_2^2$  y tendrá una energía:

$$E_\pi = 2 \cdot (0.71\alpha + 1.15\beta) + 2 \cdot (0.87\alpha + 0.54\beta) = 3.16\alpha + 3.37\beta$$

c) En el caso del ciclobutadieno, el sistema de ecuaciones seculares es:



**Figura 11.2.** Numeración de los átomos de carbono de la molécula de ciclobutadieno.

$$x \cdot C_1 + C_2 + 0 + C_4 = 0$$

$$C_1 + x \cdot C_2 + C_3 + 0 = 0$$

$$0 + C_2 + x \cdot C_3 + C_4 = 0$$

$$C_1 + 0 + C_3 + x \cdot C_4 = 0$$

y el discriminante:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x) - (x^2 + 1 - 1) - (1 + x^2 - 1)$$

$$= x^4 - 4x^2 = 0$$

tiene como raíces  $x = -2$ ,  $x = +2$  (simples) y  $x = 0$  (doble).

La obtención de los orbitales moleculares correspondientes a las raíces simples no ofrece dificultades procediendo como en el apartado anterior. Así para  $x = -2$  tenemos:

$$-2C_1 + C_2 + 0 + C_4 = 0$$

$$C_1 - 2C_2 + C_3 + 0 = 0$$

$$0 + C_2 - 2C_3 + C_4 = 0$$

$$C_1 + 0 + C_3 - 2C_4 = 0$$

o lo que es lo mismo:

$$C_2 + C_4 = 2C_1$$

$$-2C_2 + C_3 = -C_1$$

$$C_2 - 2C_3 + C_4 = 0$$

$$C_3 - 2C_4 = -C_1$$

resolveremos este sistema,

$$C_2 = \frac{\begin{vmatrix} 2C_1 & 0 & 1 \\ -C_1 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -2 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 1 \end{vmatrix}}{4} = C_1$$

$$C_3 = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 2C_1 & 1 \\ -2 & -C_1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -2 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 1 \end{vmatrix}}{4} = C_1$$

$$C_4 = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 0 & 2C_1 \\ -2 & 1 & -C_1 \\ 1 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ -2 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 1 \end{vmatrix}}{4} = C_1$$

por tanto  $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$ . Al igual que en el apartado anterior,  $C_1$  se determina finalmente por la condición de normalización del orbital molecular:

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \sum_i \sum_j C_i C_j S_{ij} = 1$$

Haciéndolo así, se obtiene:

$$C_1^2 (1 + 1 + 1 + 1 + 8S) = 1$$

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{4 + 8S}} = 0.408$$

Por tanto:

$$\phi_{(x=-2)} = 0.408 (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4) \quad \text{con} \quad e_1 = \frac{\alpha + 2\beta}{1 + 2S}$$

Procediendo de la misma manera para  $x = 2$  resulta:

$$\phi_{(x=2)} = 0.707 (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4) \quad \text{con} \quad e_1 = \frac{\alpha - 2\beta}{1 - 2S}$$

En el caso de la raíz  $x=0$ , el que sea doble significa que dos de las ecuaciones seculares son redundantes. En efecto, si sustituimos  $x=0$  obtenemos las condiciones:

a)  $C_2 + C_4 = 0$

b)  $C_1 + C_3 = 0$

c)  $C_2 + C_4 = 0$

d)  $C_1 + C_3 = 0$

Nótese como las dos últimas ecuaciones son iguales a las dos primeras.

En este caso, podemos obtener los orbitales moleculares asignando valores arbitrarios a dos incógnitas, y normalizando. Por ejemplo, tomando  $C_1=C_2=1$ , obtenemos:

a)  $C_2 + C_4 = 0 \Rightarrow C_4 = -C_2 = -1$

b)  $C_1 + C_3 = 0 \Rightarrow C_3 = -C_1 = -1$

por tanto el orbital molecular tendrá la forma:

$$\phi_0 = N (\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4) = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4)$$

Si tomamos  $C_1=-C_2=1$  entonces se obtiene:

$$\phi'_0 = N' (\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4) = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4)$$

Casualmente, los orbitales obtenidos  $\phi_0$  y  $\phi'_0$ , resultar ser ortogonales:

$$\langle \phi_0 | \phi'_0 \rangle = \frac{1}{4}(1 - 1 + 1 - 1) = 0$$

De hecho, si se interpreta el método de Hückel de forma muy abierta, no es imprescindible que los HMO sean ortogonales, pero si se interpretan los HMO como aproximaciones a las funciones propias del operador de Fock de la molécula, deben ser ortogonales (pues las funciones propias del operador  $\hat{F}$  lo son). Cuando en un caso con raíces múltiples en el discriminante  $P(x)=0$  no encontramos soluciones ortogonales por tanteo (que es lo más cómodo cuando se tiene práctica), debemos obtener soluciones linealmente independientes y ortogonalizarlas por el método de Schmidt o cualquier otro.

Ordenando los orbitales moleculares del ciclobutadieno de la misma manera que hicimos con los del butadieno normal, podemos escribir:



		Átomo ->	1	2	3	4	
i	$x_i$	$e_i$	$C_{i1}$	$C_{i2}$	$C_{i3}$	$C_{i4}$	orbital
1	-2	$0.67\alpha + 1.33\beta$	0.408	0.408	0.408	0.408	$\phi_1$
2	0	$\alpha$	1/2	1/2	-1/2	-1/2	$\phi_2$
3	0	$\alpha$	1/2	-1/2	-1/2	1/2	$\phi_3$
4	2	$2\alpha - 4\beta$	0.707	-0.707	0.707	-0.707	$\phi_4$

La molécula posee cuatro electrones pi. Debido a la degeneración de los OM  $\phi_2$  y  $\phi_3$ , la configuración del estado fundamental puede ser  $\phi_1^2\phi_2^2$ ,  $\phi_1^2\phi_3^2$  ó  $\phi_1^2\phi_2\phi_3$ . De acuerdo con la *regla de Hund*, la configuración más adecuada es la tercera,  $\phi_1^2\phi_2\phi_3$ , aunque no sería difícil construir una función aún más adecuada, combinando linealmente las tres posibilidades.

La energía pi-electrónica sería por consiguiente (suponiendo  $S \approx 0.25$ ):

$$E = 2(0.67\alpha + 1.33\beta) + 2\alpha = 3.33\alpha + 2.67\beta$$

### Problema 11.3



Obtener los OM del estado fundamental de la molécula de butadieno, aplicando el método SHMO, teniendo en cuenta que  $d_{12}=d_{34}=1.34 \text{ \AA}$  y  $d_{23}=1.47 \text{ \AA}$ . Comparar los resultados con los obtenidos en el problema precedente.

Una fórmula que nos permite reajustar el valor del parámetro de enlace  $H_{pq}(p \neq q)$  según sea la distancia es la de Kon (11.4):

$$H_{pq}(p \neq q) = H_{pq}^0 \left( \frac{R_{pq}^0}{R_{pq}} \right)^n$$

Utilizando los datos de la Tabla 11.1 del apartado 11.2, donde la distancia estándar del enlace CC (etileno) es de  $1.33 \text{ \AA}$ , se tiene  $H_{pq}^0 = \beta$ , y por consiguiente:

$$H_{12} = H_{34} = \beta \left( \frac{1.333}{1.34} \right)^6 = 0.969 \beta$$

$$H_{23} = \beta \left( \frac{1.333}{1.47} \right)^6 = 0.556 \beta$$

Las ecuaciones seculares serían:

$$C_1(\alpha - e) + 0.969 C_2 \beta + 0 + 0 = 0$$

$$0.969 C_1 \beta + C_2(\alpha - e) + 0.556 C_3 \beta + 0 = 0$$

$$0 + 0.556 C_2 \beta + C_3(\alpha - e) + 0.969 C_4 \beta = 0$$

$$0 + 0 + 0.969 C_3 \beta + C_4(\alpha - e) = 0$$

Efectuando la sustitución:

$$\frac{\alpha - e}{\beta} = x$$

las ecuaciones anteriores toman la forma:

$$\begin{array}{cccccc} x \cdot C_1 + & 0.969 C_2 + & 0 & + & 0 & = 0 \\ 0.969 C_1 + & x \cdot C_2 + & 0.556 C_3 + & 0 & = 0 \\ 0 & + & 0.556 C_2 + & x \cdot C_3 + & 0.969 C_4 & = 0 \\ 0 & + & 0 & + & 0.969 C_3 + & x \cdot C_4 & = 0 \end{array}$$

que es un sistema homogéneo, que sólo posee solución distinta de la trivial si se anula su discriminante:

$$\begin{vmatrix} x & 0.969 & 0 & 0 \\ 0.969 & x & 0.556 & 0 \\ 0 & 0.556 & x & 0.969 \\ 0 & 0 & 0.969 & x \end{vmatrix} = 0$$

Desarrollando el determinante:

$$\begin{aligned} x \cdot \begin{vmatrix} x & 0.556 & 0 \\ 0.556 & x & 0.969 \\ 0 & 0.969 & x \end{vmatrix} - 0.969 \cdot \begin{vmatrix} 0.969 & 0.556 & 0 \\ 0 & x & 0.969 \\ 0 & 0.969 & x \end{vmatrix} &= \\ = x \cdot (x^3 - 0.969^2 x - 0.556^2 x) - 0.969 \cdot (0.969 x^2 - 0.969^3) & \\ = x^4 - 2.1871 x^2 + 0.8816 & \end{aligned}$$

Obtenemos la condición  $x^4 - 2.1871x^2 + 0.8816 = 0$  que, al igual que en el problema anterior, se resuelve muy fácilmente, pues basta sustituir  $x^2 = t$  para obtener:

$$t^2 - 2.1871t + 0.8816 = 0 \quad \begin{cases} t = 1.6540 \\ t = 0.5330 \end{cases}$$

y como  $x = \sqrt{t}$ , hay cuatro raíces:

$$x_1 = -1.28608 \quad (e = \alpha + 1.28608\beta)$$

$$x_2 = -0.73009 \quad (e = \alpha + 0.73009\beta)$$

$$x_3 = 0.73009 \quad (e = \alpha - 0.73009\beta)$$

$$x_4 = 1.28608 \quad (e = \alpha - 1.28608\beta)$$

La obtención de los orbitales moleculares correspondientes a las raíces se realiza como en los problemas anteriores. Es importante, para obtener un buen resultado, *operar con un número suficiente de cifras significativas*, por ejemplo 5 ó más. Así para la raíz  $x_1 = -1.28608$  tenemos:

$$-1.28608 C_1 + 0.969 C_2 = 0$$

$$0.969 C_1 - 1.28608 C_2 + 0.556 C_3 = 0$$

$$0.556 C_2 - 1.28608 C_3 + 0.969 C_4 = 0$$

$$0.969 C_3 - 1.28608 C_4 = 0$$

De la primera ecuación obtenemos:  $C_2 = \frac{1.28608}{0.969} C_1 = 1.32722 C_1$

Sustituyendo el valor de  $C_2$  en la segunda ecuación resulta:

$$0.969 C_1 - 1.28608 (1.32722 C_1) + 0.556 C_3 = 0$$

$$C_3 = 1.32718 C_1$$

y, por último, haciendo uso de la cuarta ecuación:

$$0.969 (1.32718 C_1) - 1.28608 C_4 = 0$$

$$C_4 = 0.999967 C_1$$

Ahora,  $C_1$  se determina por la condición de normalización del orbital molecular:

$$\langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle = \sum_i \sum_j C_i C_j S_{ij} = \sum_i C_i^2 = 1$$

$$C_1^2 (1 + 1.32722^2 + 1.32718^2 + 0.999967^2) = 1$$

$$C_1^2 = 0.18107 \Rightarrow C_1 = 0.42551$$

por tanto los coeficientes son:

$$C_1 = 0.4255 \quad C_3 = 0.5647$$

$$C_2 = 0.5648 \quad C_4 = 0.4255$$

La función de ondas será por tanto:

$$\Phi_{(x=-1.28)} = 0.4347 \chi_1 + 0.5727 \chi_2 + 0.5536 \chi_3 + 0.4203 \chi_4$$

con energía:

$$e = \alpha + 1.28608\beta$$

Operando de la misma manera con las otras tres raíces se obtiene:

Átomo ->		1	2	3	4		
<i>f</i>	$x_i$	$e_i$	$C_{i1}$	$C_{i2}$	$C_{i3}$	$C_{i4}$	orbital
1	-1.28608	$\alpha + 1.28608\beta$	0.4255	0.5648	0.5647	0.4255	$\phi_1$
2	-0.73009	$\alpha + 0.73009\beta$	0.5648	0.4255	-0.4255	-0.5648	$\phi_2$
3	0.73009	$\alpha - 0.73009\beta$	0.5648	-0.4255	-0.4255	0.5648	$\phi_3$
4	1.28608	$\alpha - 1.28608\beta$	0.4255	-0.5648	0.5647	-0.4255	$\phi_4$

La configuración del estado fundamental sigue siendo  $\phi_1^2\phi_2^2$ . La energía pi-electrónica es ahora:

$$E_\pi = 2 \cdot (\alpha + 1.28608\beta) + 2 \cdot (\alpha + 0.73009\beta) = 4\alpha + 4.0323\beta$$

y la de resonancia:

$$\Delta E = E_\pi - (4\alpha + 4\beta) = 0.0323\beta$$

Obsérvese  $\Delta E = 0.0323\beta$  resulta mucho menor que la que se obtuvo al realizar el cálculo suponiendo que las distancias CC eran iguales.

#### Problema 11.4



Estudiar, aplicando el método SHMO, la molécula de GLIOXAL ( $O=CH-CH=O$ ). Estimar, mediante la fórmula:

$$d_{AB} = K_{AB} (1.54 - 0.19 \cdot P_{AB})$$

el valor de la distancia C-C en esta molécula, y mediante la fórmula:

$$P(A) = \sum_i n_i C_{iA}^2$$

el efecto de los heteroátomos en la población pi-electrónica de los átomos de carbono. Comparar, finalmente, la distribución de carga en esta molécula con la del butadieno.

Partimos, como primera aproximación, de que la distancia C-C sea la misma que en el butadieno, esto es:

$$d_{CC} \approx 1.47 \text{ \AA}$$

Aplicando la fórmula de Kon y tomando el resto de los parámetros con arreglo a la Tabla 11.1, se puede escribir (numerando  $\overset{1}{O} = \overset{2}{C} - \overset{3}{C} = \overset{4}{O}$ ):

$$H_{11} = H_{44} = \alpha + 0.7\beta$$

$$H_{12} = H_{34} = 1.1\beta$$

$$H_{22} = H_{33} = \alpha + 0.2\beta$$

$$H_{23} = H_{32} = H_{23}^0 \left( \frac{R_{23}^0}{R_{23}} \right)^6 = \beta \cdot \left( \frac{1.333}{1.47} \right)^6 = 0.56\beta$$

Las ecuaciones seculares serían:

$$C_1(\alpha + 0.7\beta - e) + 1.1C_2\beta + 0 + 0 = 0$$

$$1.1C_1\beta + C_2(\alpha + 0.2\beta - e) + 0.56C_3\beta + 0 = 0$$

$$0 + 0.56C_2\beta + C_3(\alpha + 0.2\beta - e) + 1.1C_4\beta = 0$$

$$0 + 0 + 1.1C_3\beta + C_4(\alpha + 0.7\beta - e) = 0$$

Efectuando la sustitución  $\frac{\alpha - e}{\beta} = x$ , las ecuaciones anteriores toman la forma:

$$(x + 0.7)C_1 + 1.1C_2 + \phantom{0.56C_3} = 0$$

$$1.1C_1 + (x + 0.2)C_2 + 0.56C_3 + \phantom{1.1C_4} = 0$$

$$0.56C_2 + (x + 0.2)C_3 + 1.1C_4 = 0$$

$$1.1C_3 + (x + 0.7)C_4 = 0$$

que es un sistema homogéneo, que sólo posee solución distinta de la trivial si se anula su discriminante:

$$\begin{vmatrix} x+0.7 & 1.1 & 0 & 0 \\ 1.1 & x+0.2 & 0.56 & 0 \\ 0 & 0.56 & x+0.2 & 1.1 \\ 0 & 0 & 1.1 & x+0.7 \end{vmatrix} = 0$$

Desarrollando el determinante:

$$\begin{aligned} (x+0.7) \cdot \begin{vmatrix} x+0.2 & 0.56 & 0 \\ 0.56 & x+0.2 & 1.1 \\ 0 & 1.1 & x+0.7 \end{vmatrix} - 1.1 \cdot \begin{vmatrix} 1.1 & 0.56 & 0 \\ 0 & x+0.2 & 1.1 \\ 0 & 1.1 & x+0.7 \end{vmatrix} = \\ = (x+0.7) \cdot [(x+0.2)^2(x+0.7) - 1.1^2(x+0.2) - 0.56^2(x+0.7)] \\ - 1.1 \cdot [1.1(x+0.2)(x+0.7) - 1.1^3] \end{aligned}$$

llegamos a la condición  $x^4 + 1.8x^3 - 1.6436x^2 - 2.3650x + 0.9912 = 0$ . Para obtener las raíces de este polinomio conviene usar algún programa de cálculo matemático (por ejemplo DERIVE). Se obtienen cuatro raíces:

$$x_1 = -1.8304 \quad (e = \alpha + 1.8304 \beta)$$

$$x_2 = -1.3910 \quad (e = \alpha + 1.3910 \beta)$$

$$x_3 = 0.3704 \quad (e = \alpha - 0.3704 \beta)$$

$$x_4 = 1.0510 \quad (e = \alpha - 1.0510 \beta)$$

a cada una de las cuales corresponde un orbital molecular, que puede obtenerse como en los problemas anteriores. Así para la raíz  $x_1 = -1.8304$  tenemos:

$$(-1.8304+0.7)C_1 + 1.1C_2 = 0$$

$$1.1C_1 + (-1.8304+0.2)C_2 + 0.56C_3 = 0$$

$$0.56C_2 + (-1.8304+0.2)C_3 + 1.1C_4 = 0$$

$$1.1C_3 + (-1.8304+0.7)C_4 = 0$$

De la primera ecuación,

$$-1.1304 C_1 + 1.1C_2 = 0$$

obtenemos  $C_2 = \frac{1.1304}{1.1} C_1 = 1.02763 C_1$ . Sustituyendo el valor de  $C_2$  en la segunda ecuación:

$$1.1C_1 - 1.6304 C_2 + 0.56 C_3 = 0$$

resulta:

$$1.1C_1 - 1.6304(1.02763 C_1) + 0.56 C_3 = 0$$

$$-0.5754 C_1 + 0.56 C_3 = 0$$

$$C_3 = 1.02760 C_1$$

Y sustituyendo  $C_3$  la cuarta ecuación:

$$1.1C_3 - 1.1304 C_4 = 0$$

obtenemos:

$$1.1(1.02760 C_1) - 1.1304 C_4 = 0$$

$$1.13036 C_1 - 1.1304 C_4 = 0$$

$$C_4 = 0.999968 C_1$$

Por último,  $C_1$  se determina aplicando la condición de normalización del orbital molecular:

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \sum_i \sum_j C_i C_j S_{ij} = \sum_i C_i^2 = 1$$

Haciéndolo así, se obtiene:

$$C_1^2 ((1.00000)^2 + (1.02763)^2 + (1.02760)^2 + (0.999968)^2) = 1$$

$$C_1^2 = 0.243196 \Rightarrow C_1 = 0.493149$$

por tanto los coeficientes son:

$$C_1 = 0.4931 \quad C_3 = 0.5068$$

$$C_2 = 0.5068 \quad C_4 = 0.4931$$

Operando de la misma manera con las otras tres raíces se obtienen los resultados de la tabla adjunta:



Átomo ->			1	2	3	4	
<i>i</i>	$x_i$	$e_i$	$C_{i1}$	$C_{i2}$	$C_{i3}$	$C_{i4}$	orbital
1	-1.8304	$\alpha - 1.8304\beta$	0.4931	0.5068	0.5068	0.4931	$\phi_1$
2	-1.3910	$\alpha - 1.3910\beta$	0.5987	0.3761	-0.3762	-0.5988	$\phi_2$
3	0.3704	$\alpha + 0.3704\beta$	0.5068	-0.4931	-0.4931	0.5068	$\phi_3$
4	1.0510	$\alpha + 1.0510\beta$	0.3762	-0.5988	0.5987	-0.3761	$\phi_4$

Como la molécula posee cuatro electrones pi, la configuración del estado fundamental debe ser  $\phi_1^2 \phi_2^2$ .

Ahora estamos en condiciones de calcular la distancia C-C mediante la fórmula:

$$d_{AB} = K_{AB} (1.54 - 0.19 P_{AB})$$

en la cual  $P_{AB}$  es el orden de enlace:

$$P_{AB} = \sum_i n_i C_{iA} C_{iB}$$

donde  $n_i$  es el número de ocupación del orbital molecular  $\phi_i$  y  $C_{iA}$  y  $C_{iB}$  son, respectivamente, los coeficientes de los átomos A y B en el i-ésimo orbital molecular. En nuestro caso:

$$P_{23} = 2(C_{12} C_{13} + C_{22} C_{23}) = 2(0.5068 \cdot 0.5068 - 0.3761 \cdot 0.3762) = 0.2307$$

Como  $K_{AB} = 1$  para enlaces CC, obtenemos:

$$d_{23} = (1.54 - 0.19 \cdot 0.2307) = 1.496 \text{ \AA}$$

es decir, la distancia C-C en la molécula de glioxal es algo mayor que su homóloga en el butadieno (1,47 Å). Para determinar la distancia CO, aplicamos que  $P_{12}$  vale:

$$P_{12} = 2(C_{11} C_{12} + C_{21} C_{22}) = 2(0.4931 \cdot 0.5068 + 0.5987 \cdot 0.3761) = 0.9501$$

Entonces, como  $P_{34} = P_{12}$ :

$$d_{12} = d_{34} = 0.91 \cdot (1.54 - 0.19 \cdot 0.9501) = 1.237 \text{ \AA}$$

Se observa que la distancia CO obtenida resulta un poco mayor que la del formaldehído (1.22 \AA).

Para estudiar el efecto de los heteroátomos en la población pi-electrónica de los átomos de carbono empleamos la fórmula:

$$P(A) = \sum_i n_i C_{iA}^2$$

Sustituyendo en ella los valores de  $n_i$  y de  $C_{iA}$ , obtenemos:

$$P(1) = 2 \cdot (C_{11}^2 + C_{21}^2) = 2 (0.4931^2 + 0.5987^2) = 1.20$$

$$P(2) = 2 \cdot (C_{12}^2 + C_{22}^2) = 2 (0.5068^2 + 0.3761^2) = 0.80$$

$$P(3) = 2 \cdot (C_{13}^2 + C_{23}^2) = 2 (0.5068^2 + 0.3762^2) = 0.80$$

$$P(4) = 2 \cdot (C_{14}^2 + C_{24}^2) = 2 (0.4931^2 + 0.5988^2) = 1.20$$

La distribución de carga en esta molécula puede describirse mediante sus *cargas netas*:

$$Q_A = N_A - P(A)$$

en las que  $N_A$  representa el número de electrones aportados por el átomo considerado a la estructura  $\pi$  de la molécula. En la Tabla 11.1 puede verse que cada átomo de la molécula de glioxal aporta un electrón, tanto si es de carbono como si es de oxígeno. Por tanto:

$$Q_1 = 1 - 1.20 = -0.20$$

$$Q_2 = 1 - 0.80 = 0.20$$

$$Q_3 = 1 - 0.80 = 0.20$$

$$Q_4 = 1 - 1.20 = -0.20$$

Para determinar la distribución de carga en la molécula de butadieno utilizaremos los orbitales obtenidos en el ejercicio anterior. Con ellos se obtienen las poblaciones electrónicas:

$$P(1) = 2 \cdot (C_{11}^2 + C_{21}^2) = 2 (0.4255^2 + 0.5648^2) = 1.00$$

$$P(2) = 2 \cdot (C_{12}^2 + C_{22}^2) = 2 (0.5648^2 + 0.4255^2) = 1.00$$

$$P(3) = 2 \cdot (C_{13}^2 + C_{23}^2) = 2 (0.5647^2 + 0.4255^2) = 1.00$$

$$P(4) = 2 \cdot (C_{14}^2 + C_{24}^2) = 2 (0.4255^2 + 0.5648^2) = 1.00$$

las cuales dan lugar a unas cargas netas nulas:

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = 1 - 1.00 = 0.00$$

Como puede observarse la distribución de carga pi-electrónica en el butadieno es uniforme y compensa exactamente las cargas nucleares, mientras que en el glioxal hay un exceso de carga negativa sobre los dos átomos de oxígeno y el correspondiente defecto de carga sobre los átomos de carbono.

### Problema 11.5



**Estudiar la distribución de carga en la molécula de ACROLEINA ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ ), y calcular las distancias de enlace CC. ¿Cuál tendrá un punto de ebullición más alto, esta molécula o la de butadieno?**

Tomamos como primera aproximación las distancias C-C del butadieno, esto es:

$$d_{12} = 1.34 \text{ \AA}$$

$$d_{23} = 1.47 \text{ \AA}$$

Al igual que en el problema anterior, aplicamos la fórmula de Kon para hallar  $H_{pq}$  (p y tomamos el resto de los parámetros con arreglo a la Tabla 11.1 teniendo en cuenta que los átomos se han numerado de forma  ${}^1\text{CH}_2 = {}^2\text{CH} - {}^3\text{CH} = {}^4\text{O}$ . Se obtiene:

$$H_{11} = H_{22} = \alpha$$

$$H_{33} = \alpha + 0.2\beta$$

$$H_{44} = \alpha + 0.7\beta$$

$$H_{12} = H_{21} = H_{12}^0 \left( \frac{R_{12}^0}{R_{12}} \right)^6 = \beta \cdot \left( \frac{1.333}{1.34} \right)^6 = 0.969\beta$$

$$H_{23} = H_{32} = H_{23}^0 \left( \frac{R_{23}^0}{R_{23}} \right)^6 = \beta \cdot \left( \frac{1.333}{1.47} \right)^6 = 0.556\beta$$

$$H_{34} = H_{43} = 1.1\beta$$

Las ecuaciones seculares serían:

$$C_1(\alpha - e) + 0.969 C_2 \beta + 0 + 0 = 0$$

$$0.969 C_1 \beta + C_2(\alpha - e) + 0.556 C_3 \beta + 0 = 0$$

$$0 + 0.556 C_2 \beta + C_3(\alpha + 0.2\beta - e) + 1.1 C_4 \beta = 0$$

$$0 + 0 + 1.1 C_3 \beta + C_4(\alpha + 0.7\beta - e) = 0$$

Efectuando la sustitución  $\frac{\alpha - e}{\beta} = x$ , las ecuaciones anteriores toman la forma:

$$x \cdot C_1 + 0.969 C_2 \quad 0 \quad + \quad 0 = 0$$

$$0.969 C_1 + x \cdot C_2 + 0.556 C_3 \quad 0 = 0$$

$$0 + 0.556 C_2 + (x + 0.2) \cdot C_3 + 1.1 C_4 = 0$$

$$0 + 0 + 1.1 C_3 + (x + 0.7) \cdot C_4 = 0$$

que es un sistema homogéneo, que sólo posee solución distinta de la trivial si se anula su discriminante:

$$\begin{vmatrix} x & 0.969 & 0 & 0 \\ 0.969 & x & 0.556 & 0 \\ 0 & 0.556 & x+0.2 & 1.1 \\ 0 & 0 & 1.1 & x+0.7 \end{vmatrix} = 0$$

Calculando el determinante:

$$\begin{aligned} x \cdot \begin{vmatrix} x & 0.556 & 0 \\ 0.556 & x+0.2 & 1.1 \\ 0 & 1.1 & x+0.7 \end{vmatrix} - 0.969 \cdot \begin{vmatrix} 0.969 & 0.556 & 0 \\ 0 & x+0.2 & 1.1 \\ 0 & 1.1 & x+0.7 \end{vmatrix} &= \\ = x [x(x+0.2) \cdot (x+0.7) - 1.1^2 x - 0.556^2(x+0.7)] & \\ - 0.969 [0.969(x+0.2) \cdot (x+0.7) - 1.1^2 \cdot 0.969] & \end{aligned}$$

obtenemos la condición:  $x^4 + 0.9x^3 - 2.318x^2 - 1.061x + 1.004 = 0$

Para determinar las raíces del polinomio obtenido conviene utilizar algún programa de cálculo matemático, como DERIVE. Se obtienen cuatro raíces:

$$x_1 = -1.6921 \quad (e = \alpha + 1.6921\beta)$$

$$x_2 = -0.9342 \quad (e = \alpha + 0.9342\beta)$$

$$x_3 = 0.5316 \quad (e = \alpha - 0.5316\beta)$$

$$x_4 = 1.1947 \quad (e = \alpha - 1.1947\beta)$$

y se calculan los orbitales moleculares como en los problemas anteriores, pidiendo a DERIVE que nos suministre los vectores propios de la matriz  $H_{pq}$ , o empleando el programa JACOBI de la colección de programas BASIC. Operando de la forma "tradicional", para la raíz  $x_1 = -1.6921$  tenemos:

$$-1.6921 C_1 + 0.969 C_2 = 0$$

$$0.969 C_1 - 1.6921 C_2 + 0.556 C_3 = 0$$

$$0.556 C_2 + (-1.6921+0.2) C_3 + 1.1 C_4 = 0$$

$$1.1 C_3 + (-1.6921+0.7) C_4 = 0$$

De la primera ecuación,

$$-1.6921 C_1 + 0.969 C_2 = 0$$

obtenemos que  $C_2 = \frac{1.6921}{0.969} C_1 = 1.7462 C_1$

Sustituyendo el valor de  $C_2$  en la segunda ecuación:

$$0.969C_1 - 1.6921C_2 + 0.556C_3 = 0$$

resulta:

$$0.969C_1 - 1.6921(1.7462C_1) + 0.556C_3 = 0$$

$$-1.9858C_1 + 0.556C_3 = 0$$

$$C_3 = 3.5716 C_1$$

y, por último de la cuarta ecuación:

$$1.1 C_3 - 0.9921 C_4 = 0$$

sustituyendo  $C_3$ :

$$1.1 (3.5716 C_1) - 0.9921 C_4 = 0$$

$$3.92876 C_1 - 0.9921 C_4 = 0$$

$$C_4 = 3.9600 C_1$$

Por último,  $C_1$  se determina con la condición de normalización del orbital molecular:

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \sum_i \sum_j C_i C_j S_{ij} = \sum_i C_i^2 = 1$$

$$C_1^2 [(1.0000)^2 + (1.7462)^2 + (3.5716)^2 + (3.9600)^2] = 1$$

$$C_1^2 = 0.031 \Rightarrow C_1 = 0.1754$$

Por consiguiente los coeficientes del primer orbital son:

$$C_1 = 0.1754 \quad C_3 = 0.6266$$

$$C_2 = 0.3064 \quad C_4 = 0.6948$$

Operando de la misma manera con las otras tres raíces obtenemos los resultados de la tabla:

Átomo ->			1	2	3	4	
<i>i</i>	$x_i$	$e_i$	$C_{i1}$	$C_{i2}$	$C_{i3}$	$C_{i4}$	orbital
1	-1.6921	$\alpha + 1.6921\beta$	0.1754	0.3064	0.6266	0.6948	$\phi_1$
2	-0.9342	$\alpha + 0.9342\beta$	0.6626	0.6388	-0.0814	-0.3825	$\phi_2$
3	0.5316	$\alpha - 0.5316\beta$	0.5019	-0.2754	-0.6115	0.5462	$\phi_3$
4	1.1947	$\alpha - 1.1947\beta$	0.5256	-0.6481	0.4765	-0.2767	$\phi_4$

Como la molécula posee cuatro electrones pi, la configuración de su estado fundamental debe ser  $\phi_1^2\phi_2^2$ .

Una vez calculados los coeficientes podemos calcular la distribución de carga. Recordando que las cargas netas son:

$$Q_A = N_A - P(A)$$

donde  $N_A$  es el número de electrones aportados por el átomo considerado a la estructura  $\pi$  de la molécula y  $P(A)$  es la población electrónica de A, definida como:

$$P(A) = \sum_i n_i C_{iA}^2$$

podemos calcular las poblaciones electrónicas de cada átomo:

$$P(1) = 2 \cdot (C_{11}^2 + C_{21}^2) = 2 (0.1754^2 + 0.6626^2) = 0.9396$$

$$P(2) = 2 \cdot (C_{12}^2 + C_{22}^2) = 2 (0.3064^2 + 0.6388^2) = 1.004$$

$$P(3) = 2 \cdot (C_{13}^2 + C_{23}^2) = 2 (0.6266^2 + 0.0814^2) = 0.7985$$

$$P(4) = 2 \cdot (C_{14}^2 + C_{24}^2) = 2 (0.6948^2 + 0.3825^2) = 1.2581$$

Y como en el caso de esta molécula cada átomo aporta un electrón (véase Tabla 11.1), la carga neta de los átomos será:

$$Q_1 = 1 - 0.9396 = 0.06$$

$$Q_2 = 1 - 1.0040 = 0$$

$$Q_3 = 1 - 0.7985 = 0.20$$

$$Q_4 = 1 - 1.2581 = -0.26$$

de manera que existe una concentración de carga negativa sobre el átomo de oxígeno, y un defecto localizado principalmente en el carbono contiguo. Esta distribución de carga indica que la molécula debe ser marcadamente polar, de manera que su punto de ebullición debe ser mayor que el del butadieno.

Las dos distancias CC se pueden calcular con la fórmula:

$$d_{AB} = K_{AB} (1.54 - 0.19 P_{AB})$$

en la que  $P_{AB}$  es el orden de enlace:

$$P_{AB} = \sum_i n_i C_{iA} C_{iB}$$

En este caso:

$$P_{12} = 2(C_{11}C_{12} + C_{21}C_{22}) = 2(0.1754 \cdot 0.3064 - 0.6626 \cdot 0.6388) = 0.9540$$

$$P_{23} = 2(C_{12}C_{13} + C_{22}C_{23}) = 2(0.3064 \cdot 0.6266 - 0.6388 \cdot 0.0814) = 0.2800$$

y como la constante  $K_{AB}$  adopta el valor  $K=1$  para enlaces CC, obtenemos:

$$d_{12} = d_{CC} = (1.54 - 0.19 \cdot 0.9540) = 1.359 \text{ \AA}$$

$$d_{23} = d_{CC} = (1.54 - 0.19 \cdot 0.2800) = 1.487 \text{ \AA}$$

es decir, las distancias C=C y C-C en la molécula de acroleína deben ser  $1.36 \text{ \AA}$  y  $1.49 \text{ \AA}$  respectivamente. Las dos resultan mayores que sus homólogas del butadieno ( $1.34 \text{ \AA}$  y  $1.47 \text{ \AA}$ ).

### Problema 11.6



**Calcular los órdenes de enlace y la energía de resonancia en la molécula de trimetilenmetano  $(CH_2)_3C$  (es una molécula plana, con un átomo de carbono en el centro de un triángulo equilátero formado por los otros tres).**



En primera aproximación vamos a suponer, para facilitar el cálculo, que las tres distancias CC sean iguales a la distancia estándar:

$$d_{CC} = 1.333 \text{ \AA}$$

por tanto y atendiendo a la numeración que aparece en la figura 11.3:

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha$$

$$H_{12} = H_{21} = H_{13} = H_{31} = H_{14} = H_{41} = \beta$$

Las ecuaciones seculares serían:

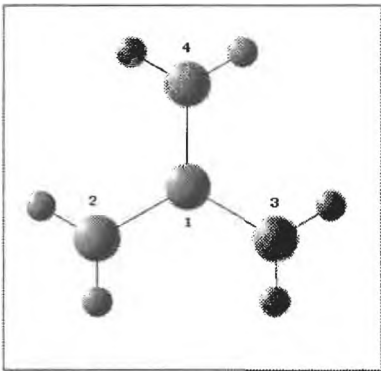


Figura 11.3. Numeración de los carbonos de la molécula de trimetilmetano.

$$C_1\alpha + C_2\beta + C_3\beta + C_4\beta = 0$$

$$C_1\beta + C_2\alpha + 0 + 0 = 0$$

$$C_1\beta + 0 + C_3\alpha + 0 = 0$$

$$C_1\beta + 0 + 0 + C_4\alpha = 0$$

Efectuando la sustitución  $\frac{\alpha - e}{\beta} = x$ , las ecuaciones anteriores toman la forma:

$$x \cdot C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 0$$

$$C_1 + x \cdot C_2 + 0 + 0 = 0$$

$$C_1 + 0 + x \cdot C_3 + 0 = 0$$

$$C_1 + 0 + 0 + x \cdot C_4 = 0$$

que es un sistema homogéneo, que sólo posee solución distinta de la trivial si se anula su discriminante:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

Desarrollando por la segunda fila obtenemos:

$$-1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} + x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} = -x^2 + x(x^3 - x - x) = x^4 - 3x^2 = 0$$

Las raíces del polinomio se encuentran, en este caso, muy fácilmente, pues, basta sustituir  $x^2 = t$  para obtener:

$$t^2 - 3t = 0 \quad \begin{cases} t = 0 \\ t = 3 \end{cases}$$

y como  $x = \sqrt{t}$ , hay cuatro raíces:

$$x_1 = -\sqrt{3} \quad (e_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta)$$

$$x_2 = x_3 = 0 \quad (e_2 = e_3 = \alpha)$$

$$x_4 = \sqrt{3} \quad (e_1 = \alpha - \sqrt{3}\beta)$$

Calculamos los orbitales moleculares como en los apartados anteriores. Así para la raíz  $x_1 = -\sqrt{3}$  tenemos:

$$-\sqrt{3} C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 0$$

$$C_1 - \sqrt{3} C_2 = 0$$

$$C_1 - \sqrt{3} C_3 = 0$$

$$C_1 - \sqrt{3} C_4 = 0$$

De las tres últimas ecuaciones se deduce:

$$C_2 = C_3 = C_4 = \frac{C_1}{\sqrt{3}}$$

Y de la condición de normalización del orbital molecular:

$$C_1^2 \left[ 1 + \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right)^2 \right] = 1$$

$$C_1^2 = \frac{1}{2} \Rightarrow C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

por tanto los coeficientes son:

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$C_2 = C_3 = C_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

Obsérvese que la primera ecuación no se utiliza, ya que contiene la misma información que las otras tres (y éstas son algo más fáciles de usar).

Operando de la misma manera con la raíz  $x = \sqrt{3}$  se obtiene:

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$C_2 = C_3 = C_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

En el caso de la raíz  $x=0$ , el que sea doble significa que dos de las ecuaciones seculares son redundantes. En efecto, si sustituimos  $x=0$  obtenemos sólo dos condiciones independientes:

$$C_2 + C_3 + C_4 = 0$$

$$C_1 = 0$$

Podemos obtener los orbitales moleculares asignando valores arbitrarios a dos de las incógnitas, y normalizando. Por ejemplo, tomando  $C_1=C_2=0$ , obtenemos:

$$C_3 + C_4 = 0 \Rightarrow C_4 = -C_3$$

Aplicando la condición de normalización,

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$$

tenemos:

$$C_3^2 + (-C_3)^2 = 2C_3^2 = 1 \Rightarrow C_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

por tanto  $C_4 = \frac{-1}{\sqrt{2}}$ . Y, tomando  $C_1=C_3=0$ , los valores que obtenemos para los

coeficientes son  $C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$  y  $C_4 = \frac{-1}{\sqrt{2}}$ . Ahora bien, los orbitales  $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_3 - \chi_4)$  y

$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_4)$  no son ortogonales, de manera que conviene utilizar combinaciones lineales:

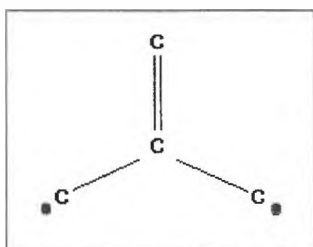
$$\phi_2 = N_2(\phi_2 + \phi_3)$$

$$\phi_3 = N_3(\phi_2 - \phi_3)$$

La tabla siguiente resume todos los resultados obtenidos:

Átomo ->			1	2	3	4	
<i>i</i>	$\chi_i$	$e_i$	$C_{i1}$	$C_{i2}$	$C_{i3}$	$C_{i4}$	orbital
1	$-\sqrt{3}$	$\alpha + \sqrt{3}\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\phi_1$
2	0	$\alpha$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\phi_2$
3	0	$\alpha$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\phi_3$
4	$\sqrt{3}$	$\alpha - \sqrt{3}\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\phi_4$

La molécula posee cuatro electrones pi. Debido a la degeneración de los orbitales  $\phi_2$  y  $\phi_3$ , la configuración del estado fundamental puede ser  $\phi_1^2\phi_2^2$ ,  $\phi_1^2\phi_3^2$  o bien  $\phi_1^2\phi_2\phi_3$ . De acuerdo con la *regla de Hund* la estructura más adecuada sería la tercera,  $\phi_1^2\phi_2\phi_3$ . Además, no sería difícil construir una función aún más adecuada combinando linealmente las tres posibilidades  $\phi_1^2\phi_2\phi_3$ ,  $\phi_1\phi_2^2\phi_3$  y  $\phi_1\phi_2\phi_3^2$ . La



**Figura 11.4.** Esquema de la molécula de trimetilenmetano.

energía pi-electrónica es:

$$E = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta$$

Para calcular la energía de resonancia hay que tener en cuenta que esta molécula es un birradical: posee dos electrones

pi desapareados y un doble enlace. El doble enlace contribuye a la energía con  $2\alpha + 2\beta$  y cada uno de los electrones pi desapareados con  $\alpha$ , por tanto en total habrá que restarle a la energía pi-electrónica  $4\alpha + 2\beta$ :

$$\Delta E = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta - 4\alpha - 2\beta = 1.46\beta$$

El orden de enlace es:

$$P_{AB} = \sum_i n_i C_{iA} C_{iB}$$

y, recordando que, debido a la regla de Hund<sup>1</sup>, la configuración más adecuada para esta molécula es  $\phi_1^2 \phi_2 \phi_3$ , tenemos

$$P_{12} = 2 C_{11}C_{12} + C_{21}C_{22} + C_{31}C_{32} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} + 0 + 0 = 0.577$$

$$P_{13} = 2 C_{11}C_{13} + C_{21}C_{23} + C_{31}C_{33} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} + 0 + 0 = 0.577$$

$$P_{14} = 2 C_{11}C_{14} + C_{21}C_{24} + C_{31}C_{34} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} + 0 + 0 = 0.577$$

Con lo que las distancias CC previstas para la molécula resultan:

$$d_{CC} = 1 (1.54 - 0.19 \cdot 0.577) = 1.43 \text{ \AA}$$

Un cálculo ab-initio (Hartree-Fock con base triple zeta y polarización) da  $d_{CC} = 1.414 \text{ \AA}$ . Los cálculos de distancias de enlace mediante Hartree-Fock, con base suficientemente amplia, dan resultados con errores del orden de 0.01 a 0.02  $\text{\AA}$ , por defecto, lo que indica que la estimación SHMO es francamente buena.

<sup>1</sup> Nos referimos a la regla de Hund que se aplica habitualmente en la selección de las configuraciones atómicas más estables. Por supuesto también es aplicable a las moléculas, aunque en ellas las configuraciones degeneradas sean mucho menos frecuentes que en los átomos.

## Problema 11.7



Rehaga los problemas precedentes empleando el programa SHMO2 de la colección de programas BASIC2. Aplique este programa al estudio de series de moléculas conjugadas que le parezcan de interés. Por ejemplo, busque las analogías y diferencias entre las moléculas de benceno, naftaleno, antraceno y fenantreno.

En la colección de programas que complementan este libro se encuentran dos programas SHMO\*.BAS. Ambos sirven para realizar cálculos SHMO de forma automática, y se diferencian en la forma de introducir los datos. En la versión SHMO1 la molécula se define a partir de las coordenadas cartesianas de sus átomos. En la versión SHMO2 la definición se realiza indicando que pares de átomos se consideran enlazados. Para resolver el problema propuesto es más cómodo utilizar la versión SHMO2.

Al ejecutar el programa SHMO2 aparece en primer lugar el menú principal:

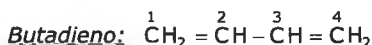
```

*****
SHMO.BAS
*****

F1 --> ayuda
F2 --> toma de datos
F3 --> visualización de los datos
F4 --> orbitales moleculares
F5 --> orden de enlace y poblaciones electronicas
F6 --> salvar resultados en un fichero
F7 --> nuevo caso
F8 --> salir del programa

```

Veamos como podemos usarlo, en primer lugar, para tratar la molécula de butadieno.



En la opción **F2**, "toma de datos" hay que introducir en primer lugar el número de átomos, en este caso 4, y el número de elementos  $H_{ij}$  no nulos, teniendo en cuenta que  $H_{ij}=H_{ji}$ . En este caso es 3:  $H_{12}$ ,  $H_{23}$  y  $H_{34}$ .

A continuación nos pide los parámetros  $H_{ii}$ . Para el butadieno:

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha$$

como  $H_{ij}$  tiene siempre la forma  $H_{ij} = \alpha + x\beta$ , el programa pide el factor que multiplica a  $\beta$ , en nuestro caso cero para los cuatro carbonos.

```
*****
Los elementos Hii de la matriz tienen la forma:
Hii = alfa + x*beta
*****
```

Introduzca el parametro x de Hii

Atomo 1 x = ? 0 Atomo 2 x = ? 0 Atomo 3 x = ? 0 Atomo 4 x = ? 0

Acto seguido necesita conocer que átomos están enlazados, pues para los átomos que no están directamente enlazados es  $H_{ij} = 0$ . En este caso:

```
*****
Atomos enlazados
*****
```

atomo	atomo
1	2
2	3
3	4

Ahora el programa necesita el valor de los elementos  $H_{ij}$  para los átomos enlazados. Para esta molécula habíamos calculado:

$$H_{12} = H_{34} = \beta \left( \frac{1.333}{1.34} \right)^6 = 0.969\beta$$

$$H_{23} = \beta \left( \frac{1.333}{1.47} \right)^6 = 0.556\beta$$

Introducimos estos datos en el programa:

```
*****
Los elementos Hij de la matriz tienen la forma: Hij = x*beta
Introduzca el parametro x de Hij
*****
```

```
H< 1; 2> -> x = 0.969
H< 2; 3> -> x = 0.556
H< 3; 4> -> x = 0.969
```

El programa nos devuelve al menú principal. El siguiente paso es visualizar los

datos (F3) y comprobar que la matriz a diagonalizar ha sido introducida correctamente. Para el butadieno, la matriz es:

```

*****
MATRIZ A DIAGONALIZAR
*****
columna:  1      2      3      4
-----
0.0000    0.9690    0.0000    0.0000
0.9690    0.0000    0.5560    0.0000
0.0000    0.5560    0.0000    0.9690
0.0000    0.0000    0.9690    0.0000
    
```

El programa suministra con F4 las energías de los orbitales moleculares:

```

*****
ENERGIAS DE LOS ORBITALES
*****
e< 1 > = alfa + 1.286090 beta
e< 2 > = alfa + 0.730090 beta
e< 3 > = alfa - 0.730090 beta
e< 4 > = alfa - 1.286090 beta
    
```

y sus coeficientes:

```

*****
COEFICIENTES DE LOS ORBITALES MOLECULARES
*****
OM 1    0.4255    0.5647    0.5647    0.4255
OM 2    0.5647    0.4255   -0.4255   -0.5647
OM 3   -0.5647    0.4255    0.4255   -0.5647
OM 4    0.4255   -0.5647    0.5647   -0.4255
    
```

También podemos obtener el orden de enlace  $\pi$  y las poblaciones electrónicas (F5), para ello tenemos que suministrarle al programa el número de ocupación de cada orbital:

```

*****
Para el cálculo de los ordenes de enlace, Pij, y de
las poblaciones electrónicas, Pi, se necesita conocer
el número de electrones que ocupan cada orbital
molecular
*****
Nº de electrones en el orbital  1  ?  2
Nº de electrones en el orbital  2  ?  2
Nº de electrones en el orbital  3  ?  0
Nº de electrones en el orbital  4  ?  0
    
```



y obtenemos:

```

*****
ORDEN DE ENLACE
*****
P 1 - 2 = 0.9612
P 2 - 3 = 0.2758
P 3 - 4 = 0.9612
    
```

```

*****
POBLACIONES ELECTRONICAS
*****
P< 1 > = 1.00
P< 2 > = 1.00
P< 3 > = 1.00
P< 4 > = 1.00
    
```

A continuación vamos a utilizar el programa para estudiar el benceno, naftaleno, antraceno y fenantreno.

Benceno:

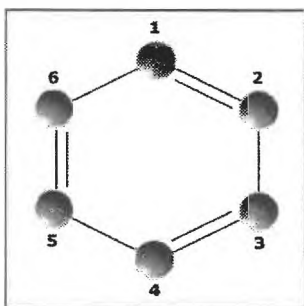


Figura 11.5. Numeración de los átomos de carbono del benceno.

Empezaremos por estudiar la molécula como si no conociésemos que todas sus distancias son iguales. Es decir, supondremos (como primera aproximación, basada en las ideas de la Química Clásica) que la molécula estuviera compuesta por tres enlaces simples ( $1.47 \text{ \AA}$ ) y tres dobles ( $1.34 \text{ \AA}$ ), alternados. En este caso, y numerando los enlaces dobles como los 12, 34 y 56 (véase figura 11.5) los parámetros a emplear valdrían:

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = H_{55} = H_{66} = \alpha$$

$$H_{12} = H_{34} = H_{56} = \beta \left( \frac{1.333}{1.34} \right)^6 = 0.969 \beta$$

$$H_{23} = H_{45} = H_{61} = \beta \left( \frac{1.333}{1.47} \right)^6 = 0.556 \beta$$

Introduciendo estos datos en el programa obtenemos:

**Energías de los orbitales**

$$e_1 = \alpha + 1.525 \beta$$

$$e_2 = e_3 = \alpha + 0.842 \beta$$

$$e_4 = e_5 = \alpha - 0.842 \beta$$

$$e_6 = \alpha - 1.525 \beta$$

Observamos que el segundo y tercer orbital son degenerados así como el cuarto y quinto.

**Coefficientes de los orbitales moleculares**

OM 1	0.4082	0.4082	0.4082	0.4082	0.4082	0.4082
OM 2	-0.1154	-0.4181	-0.4322	-0.1358	0.5476	0.5539
OM 3	0.5657	0.3982	-0.3828	-0.5612	-0.1829	0.1630
OM 4	-0.5632	0.3895	0.3916	-0.5638	0.1716	0.1744
OM 5	-0.1270	0.4262	-0.4242	0.1242	0.5513	-0.5504
OM 6	0.4082	-0.4082	0.4082	-0.4082	0.4082	-0.4082

Como cada carbono aporta un electrón al sistema pi, en total tenemos 6 electrones que se situaran en los tres primeros orbitales que son los de menor energía. En este caso:

Orden de enlace	Poblaciones electrónicas
$P_{12} = 0.880$	$P(1) = 1.00$
$P_{23} = 0.390$	$P(2) = 1.00$
$P_{34} = 0.880$	$P(3) = 1.00$
$P_{45} = 0.390$	$P(4) = 1.00$
$P_{56} = 0.880$	$P(5) = 1.00$
$P_{61} = 0.390$	$P(6) = 1.00$

Obsérvese que nuestro cálculo, iniciado bajo la suposición de que las distancias de enlace eran  $1.34 \text{ \AA}$  y  $1.47 \text{ \AA}$  alternadamente, equivalía a suponer que los índices de enlace eran "1" para la mitad de los enlaces y "0" para la otra mitad. En cambio, hemos obtenido:

$$P_{12} = P_{34} = P_{56} = 0.880 \quad ; \quad P_{23} = P_{45} = P_{61} = 0.390$$

La relación (11.8) entre el índice de enlace  $P_{AB}$  y la distancia:

$$d_{AB} = K_{AB} (1.54 - 0.19 \cdot P_{AB}) \quad (K=1 \text{ para enlaces CC})$$

nos indica que la suposición de que las distancias de enlace eran  $1.34 \text{ \AA}$  y  $1.47 \text{ \AA}$  era incorrecta. Unas distancias más realistas (aunque todavía provisionales) serán:

$$d_{12} = d_{34} = d_{56} = 1.54 - (0.19 \times 0.880) = 1.373$$

$$d_{23} = d_{45} = d_{61} = 1.54 - (0.19 \times 0.390) = 1.466$$

Ahora bien, si repetimos el cálculo con estas nuevas distancias:

$$H_{12} = H_{34} = H_{56} = \beta \left( \frac{1.333}{1.373} \right)^6 = 0.837\beta$$

$$H_{23} = H_{45} = H_{61} = \beta \left( \frac{1.333}{1.466} \right)^6 = 0.565\beta$$

obtenemos:

<b>Energías de los orbitales</b>
$e_1 = \alpha + 1.402 \beta$
$e_2 = e_3 = \alpha + 0.740 \beta$
$e_4 = e_5 = \alpha - 0.740 \beta$
$e_6 = \alpha - 1.402 \beta$

<b>Orden de enlace</b>
$P_{12} = 0.833$
$P_{23} = 0.465$
$P_{34} = 0.833$
$P_{45} = 0.465$
$P_{56} = 0.833$
$P_{61} = 0.465$

Recalculando las distancias con la relación (11.8):

$$d_{12} = d_{34} = d_{56} = 1.54 - (0.19 \times 0.833) = 1.381$$

$$d_{23} = d_{45} = d_{61} = 1.54 - (0.19 \times 0.465) = 1.452$$

Como se ve, los índices de enlace y por consiguiente las distancias tienden a hacerse iguales. Si repetimos iterativamente el proceso:

iteración →	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	...	-20ª
$P_{12}=P_{34}=P_{56}$	0.880	0.833	0.800	0.772	0.752	...	0.667
$P_{23}=P_{45}=P_{61}$	0.390	0.465	0.512	0.548	0.573	...	0.667
$d_{12}=d_{34}=d_{56}$	1.373	1.381	1.388	1.393	1.397	...	1.413
$d_{23}=d_{45}=d_{61}$	1.466	1.452	1.442	1.436	1.431	...	1.413

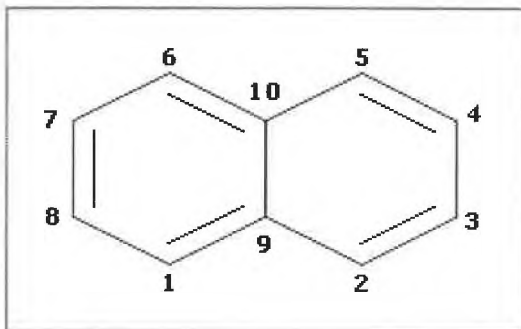
llegamos al resultado:

$$P_{12}=P_{34}=P_{56}= P_{23}=P_{45}=P_{61}=0.667$$

que corresponde a seis distancias C-C *iguales*, tal como se sabe que ocurre en realidad en el benceno. La distancia obtenida con (11.8),  $d_{CC}=1.413 \text{ \AA}$ , resulta además muy próxima a la experimental obtenida por difracción de electrones  $d_{CC}^{\text{exp}} = 1.399 \text{ \AA}$ .

Obsérvese que la suposición  $d_{12}^{(0)} = 1.34$  y  $d_{23}^{(0)} = 1.47$  era muy poco realista, y que la obtención del resultado correcto ha requerido muchos ciclos. En general, conviene elegir como punto de partida distancias  $d_{CC}$  iguales en las moléculas conjugadas, pues resulta mucho más eficiente, incluso cuando el resultado final corresponde a distancias diferentes.

**Naftaleno:**



**Figura 11.6.** Numeración de los átomos de carbono del naftaleno.

Esta molécula tiene 10 átomos y 11 enlaces. Tal y como hemos visto en el caso del benceno, es preferible suponer, en primera aproximación, que la molécula está formada por enlaces de igual longitud. Para facilitar el cálculo suponemos que las distancias CC son iguales a la distancia estándar ( $1.333 \text{ \AA}$ ), por lo que los parámetros de enlace son:

$$H_{11} = H_{22} = \dots = H_{99} = H_{1010} = \alpha$$

$$H_{19} = H_{23} = H_{45} = H_{106} = H_{78} = H_{92} = H_{34} = H_{510} = H_{67} = H_{81} = H_{910} = \beta$$

y se obtiene:

<b>Energías de los orbitales</b>	
$e_1 = \alpha + 2.303 \beta$	$e_6 = \alpha - 0.618 \beta$
$e_2 = \alpha + 1.618 \beta$	$e_7 = \alpha - \beta$
$e_3 = \alpha + 1.303 \beta$	$e_8 = \alpha - 1.303 \beta$
$e_4 = \alpha + \beta$	$e_9 = \alpha - 1.618 \beta$
$e_5 = \alpha + 0.618 \beta$	$e_{10} = \alpha - 2.303 \beta$

<i>Coefficientes de los orbitales moleculares</i>							
OM1:	0.3006	0.3006	0.2307	0.2307	0.3006	0.3006	0.2307
	0.2307	0.4614	0.4614				
OM2:	-0.2629	0.2629	0.4253	0.4253	0.2629	-0.2629	-0.4253
	-0.4253	0.0000	0.0000				
OM3:	0.3996	0.3996	0.1735	-0.1735	-0.3996	-0.3996	-0.1735
	0.1735	0.3470	-0.3470				
OM4:	0.0000	0.0000	-0.4082	-0.4082	0.0000	0.0000	-0.4083
	-0.4083	0.4082	0.4083				
OM5:	-0.4253	0.4253	0.2629	-0.2629	-0.4253	0.4253	-0.2629
	-0.2629	0.0000	0.0000				
OM6:	0.4253	-0.4253	0.2629	0.2629	-0.4253	0.4253	-0.2629
	-0.2629	0.0000	0.0000				
OM7:	0.0000	0.0000	-0.4083	0.4082	0.0000	0.0000	0.4082
	-0.4083	0.4083	-0.4083				
OM8:	-0.3996	-0.3996	0.1735	0.1735	-0.3996	-0.3996	0.1735
	0.1735	0.3470	0.3470				
OM9:	0.2629	-0.2629	0.4253	-0.4253	0.2629	-0.2629	0.4253
	-0.4253	0.0000	0.0000				
OM10:	0.3006	0.3006	-0.2307	0.2307	-0.3006	-0.3006	0.2307
	-0.2307	-0.4614	0.4614				

Esta molécula tiene 5 pares de electrones pi que se situarán en los cinco orbitales moleculares menos energéticos por lo que:

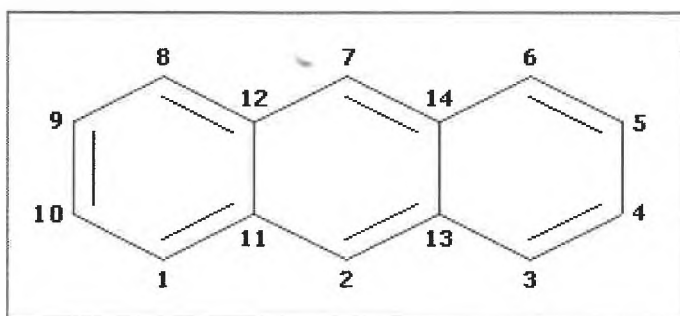
<i>Orden de enlace</i>	<i>Poblaciones electrónicas</i>
$P_{18} = 0.725$	$P(1) = 1.00$
$P_{19} = 0.555$	$P(2) = 1.00$
$P_{23} = 0.725$	$P(3) = 1.00$
$P_{29} = 0.555$	$P(4) = 1.00$
$P_{34} = 0.603$	$P(5) = 1.00$
$P_{45} = 0.725$	$P(6) = 1.00$
$P_{510} = 0.555$	$P(7) = 1.00$
$P_{67} = 0.725$	$P(8) = 1.00$
$P_{610} = 0.555$	$P(9) = 1.00$
$P_{78} = 0.603$	$P(10) = 1.00$
$P_{910} = 0.518$	

Al igual que se hizo para el benceno, con los índices de enlace obtenidos podemos calcular las distancias de enlace mediante la relación (11.8), y con estas últimas unos valores de  $H_{ij}$  mejorados, que permiten plantear un nuevo cálculo más preciso.

$i-j$	$P_{ij}^{(1)}$	$d^{(1)}$ ( $=1.54 - 0.19 P_{ij}$ )	$H_{ij}^{(1)}$ ( $=1.333/d^{(1)}$ )	$P_{ij}^{(2)}$	$d^{(2)}$	$d$ experimental
1-8	0.725	1.402	0.739	0.754	1.397	1.37
1-9	0.555	1.435	0.645	0.536	1.438	1.42
2-3	0.725	1.402	0.739	0.754	1.397	1.37
2-9	0.555	1.435	0.645	0.536	1.438	1.42
3-4	0.603	1.425	0.670	0.566	1.433	1.41
4-5	0.725	1.402	0.739	0.754	1.397	1.37
5-10	0.555	1.435	0.645	0.536	1.438	1.42
6-7	0.725	1.402	0.739	0.754	1.397	1.37
6-10	0.555	1.435	0.645	0.536	1.438	1.42
7-8	0.603	1.425	0.670	0.566	1.433	1.41
9-10	0.518	1.442	0.624	0.545	1.436	1.42

Las distancias calculadas,  $d^{(2)}$ , se pueden mejorar hasta llegar a valores próximos a la geometría experimental obtenida por difracción de electrones.

Antraceno:



**Figura 11.7.** Numeración de los átomos de carbono de la molécula de antraceno.

Esta molécula tiene 14 átomos y 16 enlaces. Al igual que en las anteriores moléculas  $H_{ii}=\alpha$  y, considerando todos los enlaces de la molécula iguales, los  $H_{ij}=\beta$ . Con estos datos se obtiene en primera aproximación:

<b>Energías de los orbitales</b>	
$e_1 = \alpha + 2.414214 \beta$	$e_8 = \alpha - 0.4142137 \beta$
$e_2 = \alpha + 2.000001 \beta$	$e_9 = e_{10} = \alpha - \beta$
$e_3 = e_4 = \alpha + 1.414214 \beta$	$e_{11} = e_{12} = \alpha - 1.414213 \beta$
$e_5 = e_6 = \alpha + \beta$	$e_{13} = \alpha - 2 \beta$
$e_7 = \alpha + 0.4142139 \beta$	$e_{14} = \alpha - 2.414214 \beta$



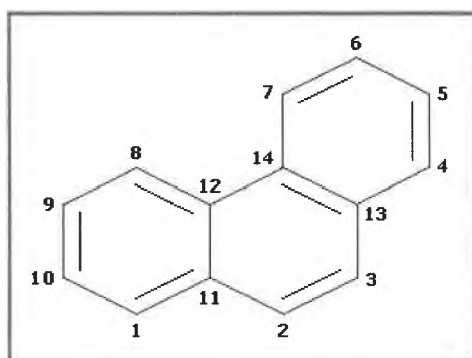
**Coefficientes de los orbitales moleculares**

OM1:	0.2149	0.3039	0.2149	0.1519	0.1519	0.2149	0.3039
	0.2149	0.1519	0.1519	0.3668	0.3668	0.3668	0.3668
OM2:	0.2887	0.0000	-0.2887	-0.2887	-0.2887	-0.2887	0.0000
	0.2887	0.2887	0.2887	0.2887	0.2887	-0.2887	-0.2887
OM3:	0.1739	-0.2300	0.1739	0.4085	0.4038	0.1625	-0.2460
	0.1625	0.4038	0.4085	-0.1625	-0.1739	-0.1625	-0.1739
OM4:	0.2773	0.4018	0.2773	0.1080	-0.1245	-0.2841	-0.3921
	-0.2841	-0.1245	0.1080	0.2841	-0.2773	0.2841	-0.2773
OM5:	-0.4082	0.0000	0.4082	0.2012	-0.2071	-0.4082	0.0000
	0.4082	0.2071	-0.2012	-0.2071	0.2012	0.2071	-0.2012
OM6:	0.0034	0.0000	-0.0034	-0.3552	-0.3518	0.0034	0.0000
	-0.0034	0.3518	0.3552	-0.3518	-0.3552	0.3518	0.3552
OM7:	-0.3109	0.4397	-0.3109	-0.2199	0.2199	0.3109	-0.4397
	0.3109	0.2199	-0.2199	0.0911	-0.0911	0.0911	-0.0911
OM8:	-0.3109	0.4397	-0.3109	0.2199	0.2199	-0.3109	0.4397
	-0.3109	0.2199	0.2199	-0.0911	-0.0911	-0.0911	-0.0911
OM9:	0.0424	0.0000	-0.0424	-0.3305	0.3728	-0.0424	0.0000
	0.0423	-0.3728	0.3305	-0.3728	0.3305	0.3728	-0.3305
OM10:	0.4060	0.0000	-0.4060	0.2397	0.1663	-0.4060	0.0000
	0.4060	-0.1663	-0.2397	-0.1663	-0.2397	0.1663	0.2397
OM11:	-0.2819	0.0195	-0.2819	0.4125	-0.3014	0.0138	-0.3987
	0.0138	-0.3014	0.4125	-0.0138	0.2819	-0.0138	0.2819
OM12:	0.1663	0.4625	0.1663	0.0918	-0.2962	0.3270	0.2352
	0.3270	-0.2962	0.0918	-0.3270	-0.1663	-0.3270	-0.1663
OM13:	-0.2887	0.0000	0.2887	-0.2887	0.2887	-0.2887	0.0000
	0.2887	-0.2887	0.2887	0.2887	-0.2887	-0.2887	0.2887
OM14:	0.2149	0.3039	0.2149	-0.1519	0.1519	-0.2149	-0.3039
	-0.2149	0.1519	-0.1519	-0.3668	0.3668	-0.3668	0.3668

El antraceno tiene 14 electrones pi en los primeros 7 orbitales. Introduciendo estos datos en el programa, éste nos suministra los órdenes de enlace, y las poblaciones electrónicas. Al igual que en los otros casos, con los índices de enlace obtenidos calculamos unas nuevas distancias de enlace mediante la relación (11.8), y con estas últimas unos valores de  $H_{ij}$  mejorados, que permiten plantear un nuevo cálculo y así sucesivamente.

$i-j$	$P_{ij}^{(1)}$	$d^{(1)}$ ( $\approx 1.38 - 0.19 \cdot P_{AB}$ )	$H_{ij}^{(2)}$	$P_{ij}^{(2)}$	$d^{(2)}$
1-10	0.737	1.400	0.745	0.777	1.392
1-11	0.535	1.438	0.634	0.500	1.445
2-11	0.606	1.425	0.670	0.622	1.423
2-13	0.606	1.425	0.670	0.622	1.423
3-4	0.737	1.400	0.745	0.777	1.392
3-13	0.535	1.438	0.634	0.500	1.445
4-5	0.586	1.429	0.659	0.533	1.439
5-6	0.737	1.400	0.745	0.777	1.392
6-14	0.535	1.438	0.634	0.500	1.445
7-12	0.606	1.425	0.670	0.622	1.423
7-14	0.606	1.425	0.670	0.622	1.423
8-9	0.737	1.400	0.745	0.777	1.392
8-12	0.535	1.438	0.634	0.500	1.445
9-10	0.586	1.429	0.659	0.533	1.439
11-12	0.485	1.448	0.609	0.491	1.447
13-14	0.485	1.448	0.609	0.491	1.447

*Fenantreno:*



**Figura 11.8.** Numeración de los átomos de carbono de la molécula de fenantreno.

Esta molécula posee 14 carbonos y 16 enlaces al igual que el antraceno. Los parámetros de enlace de los que partimos, en primera aproximación, son  $H_{ij}=\alpha$  y los  $H_{ij}=\beta$  pues suponemos que todos los enlaces son iguales.

Utilizando el programa SHMO obtenemos:

<b>Energías de los orbitales</b>	
$e_1 = \alpha + 2.434764 \beta$	$e_8 = \alpha - 0.6052253 \beta$
$e_2 = \alpha + 1.950626 \beta$	$e_9 = \alpha - 0.7690513 \beta$
$e_3 = \alpha + 1.516273 \beta$	$e_{10} = \alpha - 1.142384 \beta$
$e_4 = \alpha + 1.3058 \beta$	$e_{11} = \alpha - 1.305799 \beta$
$e_5 = \alpha + 1.142384 \beta$	$e_{12} = \alpha - 1.516274 \beta$
$e_6 = \alpha + 0.7690518 \beta$	$e_{13} = \alpha - 1.950627 \beta$
$e_7 = \alpha + 0.6052251 \beta$	$e_{14} = \alpha - 2.434764 \beta$

<b>Coefficientes de los orbitales moleculares</b>							
OM1:	0.2074	0.2476	0.2476	0.2074	0.1497	0.1572	0.2329
	0.2329	0.1572	0.1497	0.3668	0.3553	0.3668	0.4100
OM2:	0.3259	0.1090	-0.1090	-0.3259	-0.3143	-0.2871	-0.2457
	0.2457	0.2871	0.3143	0.3215	0.1922	-0.3215	-0.1922
OM3:	-0.0195	-0.4481	-0.4481	-0.0195	0.2017	0.3254	0.2917
	0.2917	0.3254	0.2017	-0.2313	0.1169	-0.2313	0.1169
OM4:	-0.3334	-0.0965	-0.0965	-0.3334	-0.4058	-0.1965	-0.1492
	0.1492	-0.1965	-0.4058	-0.2950	0.3913	-0.0295	0.3913
OM5:	-0.2213	-0.1851	0.1851	0.2213	-0.1438	-0.3855	-0.2967
	0.2967	0.3855	0.1438	-0.3966	-0.0466	0.3966	0.0466
OM6:	-0.2730	0.1010	-0.1010	0.2730	0.3886	0.0259	-0.3687
	0.3687	-0.0258	-0.3886	0.1786	0.3094	-0.1786	-0.3094
OM7:	-0.3402	0.4150	0.4150	-0.3402	-0.0421	0.3147	0.2325
	0.2325	0.3147	-0.0420	-0.1638	-0.1740	-0.1638	-0.1740
OM8:	0.3402	-0.4150	0.4150	-0.3402	0.0420	0.3147	-0.2325
	0.2325	-0.3147	-0.0420	-0.1638	0.1740	0.1638	-0.1740
OM9:	0.2730	-0.1010	-0.1010	0.2730	-0.3886	0.0258	0.3687
	0.3687	0.0258	-0.3886	0.1786	-0.3094	0.1786	-0.3094
OM10:	-0.2213	-0.1851	-0.1851	-0.2213	-0.1438	0.3855	-0.2967
	-0.2967	0.3855	-0.1438	0.3966	-0.0466	0.3966	-0.0466

OM11:	0.3334	0.0965	-0.0965	-0.3334	0.4058	-0.1965	-0.1492
	0.1492	0.1965	-0.4058	-0.0295	-0.3913	0.0295	0.3913
OM12:	0.0195	0.4481	-0.4481	-0.0195	-0.2017	0.3254	-0.2917
	0.2917	-0.3254	0.2017	-0.2313	-0.1169	0.2313	0.1169
OM13:	0.3259	0.1090	0.1090	0.3259	-0.3143	0.2871	-0.2457
	-0.2457	0.2871	-0.3143	-0.3215	0.1922	-0.3215	0.1922
OM14:	0.2074	0.2476	-0.2476	-0.2074	0.1497	-0.1572	0.2329
	-0.2329	0.1572	-0.1497	-0.3553	0.4100	0.3553	-0.4100

El fenantreno, al igual que el antraceno tiene, 14 electrones pi en los primeros 7 orbitales. Realizando los cálculos con el programa SHMO2.BAS de forma iterativa al igual que hicimos para las moléculas anteriores, se obtienen los resultados que se muestran en la tabla que a continuación se expone.

$i-j$	$P_{ij}^{(1)}$	$d^{(1)}$	$H_{ij}^{(2)}$	$P_{ij}^{(2)}$	$d^{(2)}$
1-10	0.707	1.406	0.726	0.725	1.402
1-11	0.575	1.431	0.653	0.572	1.431
2-3	0.775	1.393	0.768	0.815	1.385
2-11	0.506	1.444	0.619	0.461	1.452
3-13	0.506	1.444	0.619	0.461	1.452
4-5	0.707	1.406	0.726	0.725	1.402
4-13	0.575	1.431	0.653	0.572	1.431
5-6	0.623	1.422	0.678	0.600	1.426
6-7	0.702	1.407	0.723	0.720	1.403
7-14	0.590	1.428	0.662	0.584	1.429
8-9	0.702	1.407	0.723	0.720	1.403
8-12	0.590	1.428	0.662	0.584	1.429
9-10	0.623	1.422	0.678	0.600	1.426
11-12	0.542	1.437	0.637	0.572	1.431
12-14	0.461	1.452	0.599	0.431	1.458
13-14	0.542	1.437	0.637	0.572	1.431

**Problema 11.8**


Mediante el método SHMO, compare las propiedades de los isómeros *orto*, *meta* y *para* de la benzoquinona ( $C_6H_4O_2$ ), haciendo uso del programa incluido en los complementos de este libro.

Estas moléculas tienen 8 átomos que contribuyen a los enlaces pi, y un total de 8 parámetros  $H_{ij}$  diferentes.

Vamos a suponer, como primera aproximación, que las distancias C-C son todas iguales, con el valor estándar  $1.333 \text{ \AA}$ . La distancia CO podemos también considerarla igual a la estándar  $1.216 \text{ \AA}$ . De esta manera los parámetros  $H_{ij}$  serían:

$$H_{CC} = \alpha$$

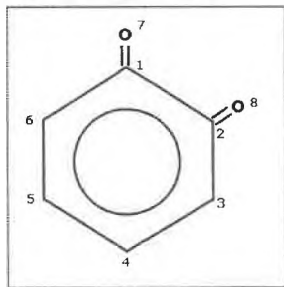
$$H_{CC} = \alpha + 0.2\beta \text{ (carbonos carbonílicos)}$$

$$H_{OO} = \alpha + 0.7\beta$$

y los  $H_{ij}$ :

$$H_{CC} = \beta$$

$$H_{CO} = 1.1\beta$$

**Ortobenzoquinona:**


**Figura 11.9.** Numeración de los átomos de la molécula de ortobenzoquinona.

Para esta molécula los  $H_{ij}$  toman los valores:

$$H_{11} = H_{22} = \alpha + 0.2\beta$$

$$H_{33} = H_{44} = H_{55} = H_{66} = \alpha$$

$$H_{77} = H_{88} = \alpha + 0.7\beta$$

y los  $H_{ij}$ :

$$H_{12} = H_{23} = H_{34} = H_{45} = H_{56} = H_{61} = \beta$$

$$H_{17} = H_{28} = 1.1\beta$$

El programa SHMO da un resultado para esta molécula:

<i>Energías de los orbitales</i>	
$e_1 = \alpha + 2.455086 \beta$	$e_5 = \alpha + 0.084392 \beta$
$e_2 = \alpha + 1.532492 \beta$	$e_6 = \alpha - 1.094581 \beta$
$e_3 = \alpha + 1.455102 \beta$	$e_7 = \alpha - 1.191530 \beta$
$e_4 = \alpha + 0.647645 \beta$	$e_8 = \alpha - 2.088607 \beta$

<i>Coefficientes de los orbitales moleculares</i>						
OM1:	0.517932 0.324614	0.517931 0.324612	0.292974	0.201345	0.201345	0.292975
OM2:	-0.370671 -0.489782	0.370671 0.489778	0.325832	0.128663	-0.128656	-0.325828
OM3:	-0.191024 -0.278274	-0.191029 -0.278284	0.257376	0.565535	0.565532	0.257374
OM4:	-0.019859 0.417257	0.019859 -0.417253	0.487728	0.296011	-0.296020	-0.487728
OM5:	0.294196 -0.525684	0.294194 -0.525685	0.250048	-0.273095	-0.273095	0.250049
OM6:	0.329700 -0.202092	0.329711 -0.202101	-0.534226	0.255046	0.255058	-0.534231
OM7:	0.403007 -0.234365	-0.402999 0.234360	-0.100019	0.522173	-0.522166	0.100003
OM8:	0.446987 -0.176319	-0.446986 0.176319	0.382039	-0.350943	0.350943	-0.382039

Metabenzocquinona:

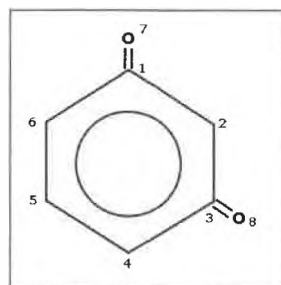
Para esta molécula los  $H_{ij}$  toman los valores:

$$H_{11}=H_{33}=\alpha+0.2\beta$$

$$H_{22}=H_{44}=H_{55}=H_{66}=\alpha$$

$$H_{77}=H_{88}=\alpha+0.7\beta$$

y los  $H_{ij}$ :



**Figura 11.10.** Numeración de los átomos de la molécula de metabenzocquinona.

$$H_{12}=H_{23}= H_{34}=H_{45}= H_{56}= H_{61}=\beta$$

$$H_{17}=H_{38}=1.1\beta$$

El programa SHMO da un resultado para esta molécula:

<i>Energías de los orbitales</i>	
$e_1 = \alpha + 2.392848 \beta$	$e_5 = \alpha + 0.310684 \beta$
$e_2 = \alpha + 1.824336 \beta$	$e_6 = \alpha - 1.074207 \beta$
$e_3 = \alpha + 1.245617 \beta$	$e_7 = \alpha - 1.235020 \beta$
$e_4 = \alpha + 0.419653 \beta$	$e_8 = \alpha - 2.083912 \beta$

<i>Coefficientes de los orbitales moleculares</i>						
OM1:	0.463430	0.387344	0.463427	0.297641	0.248779	0.297643
	0.301132	0.301130				
OM2:	-0.470603	0.000002	0.470609	0.257958	-0.000007	-0.257962
	-0.460417	0.460423				
OM3:	-0.144302	-0.231687	-0.144293	0.400803	0.643537	0.400798
	-0.290912	-0.290905				
OM4:	0.132662	0.632290	0.132681	-0.030507	-0.145482	-0.030545
	0.417257	-0.520586				
OM5:	0.160781	0.000026	-0.160772	-0.517487	-0.000006	0.517486
	-0.454288	0.454245				
OM6:	0.257798	-0.479975	0.257795	0.327304	-0.609391	0.327305
	-0.159831	-0.159833				
OM7:	-0.502679	0.000001	0.502668	-0.407014	-0.000004	0.407023
	0.285759	-0.285749				
OM8:	0.424672	-0.407577	0.424683	-0.377773	0.362556	-0.377762
	-0.167800	-0.167805				

Parabenzquinona:

Para esta molécula los  $H_{ij}$  toman los valores:

$$H_{11}=H_{44}=\alpha+0.2\beta$$

$$H_{22}=H_{33}= H_{55}=H_{66}=\alpha$$

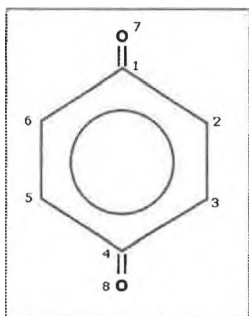


Figura 11.11. Numeración de los átomos de la molécula de metabenzoquinona.

$$H_{77}=H_{88}=\alpha+0.7\beta$$

y los  $H_{ij}$ :

$$H_{12}=H_{23}=H_{34}=H_{45}=H_{56}=H_{61}=\beta$$

$$H_{17}=H_{48}=1.1\beta$$

El programa SHMO da un resultado para esta molécula:

<b>Energías de los orbitales</b>	
$e_1 = \alpha + 2.375777 \beta$	$e_5 = \alpha + 0.083445 \beta$
$e_2 = \alpha + 1.899032 \beta$	$e_6 = \alpha - 1.000000 \beta$
$e_3 = \alpha + 0.999999 \beta$	$e_7 = \alpha - 1.284908 \beta$
$e_4 = \alpha + 0.809131 \beta$	$e_8 = \alpha - 2.082478 \beta$

<b>Coefficientes de los orbitales moleculares</b>						
OM1:	0.448332 0.294293	0.325874 0.294289	0.325876	0.448334	0.325878	0.325876
OM2:	0.490336 0.449839	0.169140 -0.449837	-0.169138	-0.490338	-0.169136	0.169138
OM3:	-0.000001 -0.000001	-0.500001 -0.000001	-0.500001	-0.000001	0.499999	0.499999
OM4:	-0.056345 -0.567924	0.295198 -0.567928	0.295200	-0.056343	0.295200	0.295198
OM5:	0.291439 -0.519956	0.268992 0.519954	-0.268987	-0.291437	-0.268987	0.268992
OM6:	-0.000001 -0.000001	0.500001 0.000001	-0.500000	0.000001	0.500000	-0.500000
OM7:	0.543897 -0.301417	-0.238038 -0.301418	-0.238039	0.543897	-0.238039	-0.238038
OM8:	0.417892 -0.165204	-0.386053 0.165204	0.386053	-0.417892	0.386053	-0.386053



En la Tabla 11.1 podemos observar como cada carbono y oxígeno aporta un electrón al sistema pi, luego para los tres isómeros tenemos un total de 8 electrones que se situarán en los cuatro primeros orbitales moleculares. Por tanto:

<i>Orden de enlace</i>		
<i>Orto</i>	<i>Meta</i>	<i>Para</i>
$P_{1-2} = 0.334$	$P_{1-2} = 0.594$	$P_{1-2} = 0.425$
$P_{2-3} = 0.466$	$P_{2-3} = 0.594$	$P_{2-3} = 0.829$
$P_{3-4} = 0.782$	$P_{3-4} = 0.395$	$P_{3-4} = 0.425$
$P_{4-5} = 0.512$	$P_{4-5} = 0.673$	$P_{4-5} = 0.425$
$P_{5-6} = 0.782$	$P_{5-6} = 0.673$	$P_{5-6} = 0.829$
$P_{6-1} = 0.466$	$P_{6-1} = 0.395$	$P_{6-1} = 0.425$
$P_{1-7} = 0.789$	$P_{1-7} = 0.658$	$P_{1-7} = 0.769$
$P_{2-8} = 0.789$	$P_{3-8} = 0.658$	$P_{4-8} = 0.769$

de donde se puede deducir, por ejemplo, que las distancias CO serán algo menores en el isómero meta-, que en los otros dos, en los cuales las distancias CO deben ser muy parecidas. Y las poblaciones electrónicas:

<i>Poblaciones electrónicas</i>		
<i>Orto</i>	<i>Meta</i>	<i>Para</i>
$P_1 = 0.89$	$P_1 = 0.95$	$P_1 = 0.89$
$P_2 = 0.89$	$P_2 = 1.21$	$P_2 = 0.94$
$P_3 = 0.99$	$P_3 = 0.95$	$P_3 = 0.94$
$P_4 = 0.93$	$P_4 = 0.63$	$P_4 = 0.89$
$P_5 = 0.93$	$P_5 = 0.99$	$P_5 = 0.94$
$P_6 = 0.99$	$P_6 = 0.63$	$P_6 = 0.94$
$P_7 = 1.19$	$P_7 = 1.32$	$P_7 = 1.22$
$P_8 = 1.19$	$P_8 = 1.32$	$P_8 = 1.22$

de donde se puede deducir, entre otras cosas, que la distribución de la carga electrónica estará desplazada hacia los átomos de oxígeno (como cabe esperar), pero mucho más en el isómero meta- que en el isómero orto-...

Es interesante calcular la carga neta sobre cada átomo y recalculer las distancias a partir de estos datos suministrados por el programa SHMO2. Recordando que:

$$Q_A = N_A - P_A$$

obtenemos:

<b>Carga neta</b>		
<b>Orto</b>	<b>Meta</b>	<b>Para</b>
$Q_1 = 0.11$	$Q_1 = 0.05$	$Q_1 = 0.11$
$Q_2 = 0.11$	$Q_2 = -0.21$	$Q_2 = 0.06$
$Q_3 = 0.01$	$Q_3 = 0.05$	$Q_3 = 0.06$
$Q_4 = 0.07$	$Q_4 = 0.37$	$Q_4 = 0.11$
$Q_5 = 0.07$	$Q_5 = 0.01$	$Q_5 = 0.06$
$Q_6 = 0.01$	$Q_6 = 0.37$	$Q_6 = 0.06$
$Q_7 = -0.19$	$Q_7 = -0.32$	$Q_7 = -0.22$
$Q_8 = -0.19$	$Q_8 = -0.32$	$Q_8 = -0.22$

Calculamos la distancia de enlace a partir del orden de enlace mediante la ecuación (11.8):

$$d_{AB} = K_{AB}(1.54 - 0.19 \cdot P_{AB})$$

donde  $K=1$  para enlaces CC y  $K=0.91$  para CO carbonílicos. Obtenemos:

<b>Distancias de enlace</b>		
<b>Orto</b>	<b>Meta</b>	<b>Para</b>
$d_{C_1-C_2} = 1.48$	$d_{C_1-C_2} = 1.43$	$d_{C_1-C_2} = 1.46$
$d_{C_2-C_3} = 1.45$	$d_{C_2-C_3} = 1.43$	$d_{C_2-C_3} = 1.38$
$d_{C_3-C_4} = 1.39$	$d_{C_3-C_4} = 1.46$	$d_{C_3-C_4} = 1.46$
$d_{C_4-C_5} = 1.44$	$d_{C_4-C_5} = 1.41$	$d_{C_4-C_5} = 1.46$
$d_{C_5-C_6} = 1.39$	$d_{C_5-C_6} = 1.41$	$d_{C_5-C_6} = 1.38$
$d_{C_6-C_1} = 1.45$	$d_{C_6-C_1} = 1.46$	$d_{C_6-C_1} = 1.46$
$d_{C_1-O_7} = 1.26$	$d_{C_1-O_7} = 1.29$	$d_{C_1-O_7} = 1.27$
$d_{C_2-O_8} = 1.26$	$d_{C_3-O_8} = 1.29$	$d_{C_4-O_8} = 1.27$

**Problema 11.9**


Con un ordenador, y utilizando el programa JACOBI, rehaga con VOIEs tomados de la Tabla 11.2 el cálculo de los orbitales EHMO de la molécula de agua.

El cálculo de los orbitales EHMO podemos resumirlo en 5 pasos:

1. Construcción de las matrices  $S$  y  $F$
2. Cálculo de  $S^{-1/2}$
3. Cálculo de  $F_0 = S^{-1/2} F S^{-1/2}$
4. Diagonalización de  $F_0$ :  $U^{-1} F_0 U = \Lambda$  La matriz diagonal  $\Lambda$  suministra las energías orbitales  $e_i$ .
5. Obtención de los coeficientes de los orbitales moleculares:  
 $C = U S^{-1/2}$

En primer lugar, es necesario decidir la geometría del sistema en la que se hará el cálculo (distancias y ángulos de enlace) y evaluar las integrales de solapamiento  $S_{pq}$  correspondientes a esa geometría. Para no complicar excesivamente el problema, consideraremos conocida esta matriz.

En la molécula del  $H_2O$  la distancia OH experimental es  $0.958 \text{ \AA}$  ( $=1.810 \text{ u.a.}$ ) y el ángulo HOH es  $104.5^\circ$ . Con estos datos geométricos, si se sitúa la molécula en el plano YZ con el átomo de oxígeno en el origen y su eje de simetría coincidiendo con el eje OZ, las coordenadas atómicas son (en u.a.):

O: (0;0;0) (orbitales 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ )

$H_1$ : (0;1.432;1.109) (orbital 1s)

$H_2$ : (0;-1.432;1.109) (orbital 1s)

Empleando  $Z^*=4.55$  para los orbitales (de Slater), centrados en el átomo de oxígeno y  $Z^*= 1$  para los de los átomos de hidrógeno, se obtiene la siguiente matriz de solapamiento:

$S_{pq}$	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	1s <sub>1</sub>	1s <sub>2</sub>
2s	1	0	0	0	0.509	0.509
2p <sub>x</sub>	0	1	0	0	0	0
2p <sub>y</sub>	0	0	1	0	0.275	-0.275
2p <sub>z</sub>	0	0	0	1	0.213	0.213
1s <sub>1</sub>	0.509	0	0.275	0.213	1	0.377
1s <sub>2</sub>	0.509	0	-0.275	0.213	0.377	1

**Tabla 11.3.** Matriz de solapamiento empleada en la determinación de los orbitales EHMO de la molécula de agua.

A continuación hay que asignar el valor de los elementos diagonales de la matriz  $\tilde{F}$ , recordando que:

$$F_{pp} = -VOIE(\chi_p)$$

y utilizando los valores de energías de ionización que figuran en la Tabla 11.2:

- Para el oxígeno:  $F_{11}=-32.38$  ;  $F_{22}=F_{33}=F_{44}=-15.85$
- Para los hidrógenos:  $F_{55}=F_{66}=-13.60$

Los elementos no diagonales de la matriz  $\tilde{F}$  se pueden calcular mediante la aproximación de Wolfsberg y Helmholtz:

$$F_{pq} = K \left( \frac{F_{pp} + F_{qq}}{2} \right) S_{pq}$$

en la que K es una constante empírica que corrientemente toma el valor de 1.75. De este modo obtenemos:

$F_{pq}$	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	1s <sub>1</sub>	1s <sub>2</sub>
2s	-32.38	0	0	0	-20.48	-20.48
2p <sub>x</sub>	0	-15.85	0	0	0	0
2p <sub>y</sub>	0	0	-15.85	0	-7.09	7.09
2p <sub>z</sub>	0	0	0	-15.85	-5.49	-5.49
1s <sub>1</sub>	-20.48	0	-7.09	-5.49	-13.60	-8.97
1s <sub>2</sub>	-20.48	0	7.09	-5.49	-8.97	-13.60

El siguiente paso es calcular  $S^{-1/2}$  para lo cual es necesario realizar una diagonalización:

$$U^{-1}SU = \Lambda$$

$$(\Lambda^{1/2})_{ii} = \sqrt{\lambda_{ii}}$$

$$(\Lambda^{-1/2})_{ii} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{ii}}}$$

$$S^{-1/2} = U \Lambda^{-1/2} U^{-1}$$

En primer lugar debemos encontrar una matriz  $U$  tal que  $U^{-1}SU = \Lambda$ . Para ello utilizamos el programa JACOBI y obtenemos:

$\Lambda$	1.991	0	0	0	0	0
	0	1.243	0	0	0	0
	0	0	1	0	0	0
	0	0	0	1	0	0
	0	0	0	0	0.384	0
	0	0	0	0	0	0.380

y la matriz  $U$ :

$U$	0.570	0	-0.386	0	0.658	-0.305
	0	0	0	1	0	0
	0	0.843	0	0	0.223	0.489
	0.239	0	0.923	0	0.275	-0.128
	0.559	0.372	0	0	-0.649	-0.357
	0.552	0.387	0	0	-0.145	0.724

como  $U^{-1} = \tilde{U}$  y como  $\Lambda$  es una matriz diagonal  $(\Lambda^{1/2})_{ii} = \sqrt{\lambda_{ii}}$  y  $(\Lambda^{-1/2})_{ii} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{ii}}}$  ya estamos en disposición de obtener  $S^{-1/2}$  mediante:

$$S^{-1/2} = U \Lambda^{-1/2} U^{-1}$$

multiplicando estas tres raíces obtenemos:

$S^{-1/2}$	1.23	0	0	0.09	-0.29	-0.29
	0	1	0	0	0	0
	0	0	1.10	0	-0.23	0.23
	0.09	0	0	1.04	-0.12	-0.12
	-0.29	0	-0.23	-0.12	1.24	-0.18
	-0.29	0	0.23	-0.12	-0.18	1.24

Una vez conocida la matriz  $S^{-1/2}$  podemos proceder al cálculo de  $F_0 = S^{-1/2} F S^{-1/2}$ . Multiplicando estas tres matrices obtenemos:

$F_0$	-23.19	0	0	3.65	-12.39	-12.39
	0	-15.85	0	0	0	0
	0	0	-12.51	0	-6.28	6.28
	3.65	0	0	-14.41	-3.92	-3.92
	-12.39	0	-6.28	-3.92	-2.54	-0.83
	-12.39	0	6.28	-3.92	-0.83	-2.54

Una vez conocida la matriz de Fock se diagonaliza  $U^{-1} F_0 U = \Lambda$ , utilizando para ello el programa JACOBI y se obtiene:

$\Lambda$	-33.42	0	0	0	0	0
	0	-17.50	0	0	0	0
	0	0	-16.30	0	0	0
	0	0	0	-15.85	0	0
	0	0	0	0	3.28	0
	0	0	0	0	0	8.75

Esta matriz diagonal  $\Lambda$  está formada por los valores propios de la matriz  $F_0$  y suministra por tanto, las energías de los orbitales  $e_i$ . Por otro lado obtenemos la matriz de los vectores propios, esto es, la matriz  $U$ :

$U$	-0.49	0	0	-0.12	0	-0.87
	0	0	1	0	0	0
	0	-0.49	0	0	0.87	0
	-0.28	0	0	0.96	0	-0.02
	0.59	0.62	0	0.18	0.35	0.35
	0.59	0.62	0	0.18	-0.35	0.35

Por último, los coeficientes de los orbitales moleculares se obtienen a partir de la relación:

$$C = U S^{-1/2}$$

Multiplicando estas dos matrices obtenemos:

$C$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$1s_1$	$1s_2$
	0.86	0	0	-0.02	0.13	0.13
	0	0	0.80	0	0.29	-0.29
	-0.16	0	0	0.95	0.10	0.10
	0	1	0	0	0	0
	0	0	-0.82	0	0.99	-0.99
	-0.96	0	0	-0.47	0.79	0.79

Identificando cada OM con una columna de la matriz  $C$  obtenemos los orbitales moleculares *Extended Hückel* de la molécula de agua, que pueden verse en la siguiente tabla:

OM	$e_i$ (eV)	$c_{2s}$	$c_{2p_x}$	$c_{2p_y}$	$c_{2p_z}$	$c_{1s_1}$	$c_{1s_2}$
1	-33.42	0.856	0	0	-0.024	0.128	0.128
2	-17.50	0	0	0.800	0	0.290	-0.290
3	-16.29	-0.158	0	0	0.946	0.104	0.104
4	-15.85	0	1	0	0	0	0
5	3.28	0	0	-0.825	0	0.988	-0.988
6	8.75	-0.957	0	0	-0.472	0.790	0.790



## Capítulo XII:

# Modelos Moleculares más Elaborados

- *Métodos semiempíricos autoconsistentes*
- *Métodos CNDO: Aproximaciones y parametrización*
- *Comparación con los métodos ab-initio*
- *Cálculo teórico de propiedades moleculares*
- *Orbitales moleculares localizados*

## Teoría Básica

### 12.1. Métodos semiempíricos autoconsistentes

Los métodos de orbitales moleculares *semiempíricos* hacen uso de datos experimentales para estimar integrales que en los métodos *ab-initio* se calculan analíticamente. Los métodos de tipo Hückel son los más sencillos de todos los métodos *semiempíricos*, pero existen otros muchos. Por el momento, no hay ninguno que sea de aplicación absolutamente general, es decir, que permita el cálculo preciso de *cualquier* tipo de propiedad molecular. Como cada método admite aproximaciones de distinta clase, posee su propio campo de utilidad en la determinación de las propiedades moleculares.

Todos los métodos semiempíricos dividen los electrones de las moléculas en grupos de comportamiento independiente. Los métodos que sólo dividen los electrones en los de valencia y los que no lo son (*core*) se llaman "métodos AVE" (del inglés All Valence Electrons).

Si desprecian todas las integrales bielectrónicas  $(pq|rs)$ , los *métodos semiempíricos* se llaman *de electrones independientes* (Hückel). Si retienen una parte de las integrales bielectrónicas, se parecen mucho más a los *ab-initio*, pues la obtención de los orbitales moleculares es autoconsistente. Los *métodos semiempíricos autoconsistentes* más representativos son los que incluyen las letras NDO en sus siglas (CNDO, INDO, MNDO, MINDO, NDDO, y muchos otros).

## 12.2. Métodos CNDO: Aproximaciones y parametrización

Los CNDO son los más sencillos de los métodos semiempíricos autoconsistentes. Se basan fundamentalmente en tres aproximaciones:

- \* Son métodos AVE (All Valence Electrons)
- \* Emplean la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap).
- \* Restablecen la *invariancia rotacional* de forma muy sencilla.

La aproximación ZDO consiste en suponer que las funciones de base  $\chi_p$  con las que se expresan los orbitales moleculares satisfacen dos condiciones:

a) Son ortonormales:

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q d\tau = \delta_{pq} \quad (12.1)$$

b) Cumplen "lo mejor posible" que:

$$(pq | rs) \approx \delta_{pq} \delta_{rs} (pp | rr) \quad (12.2)$$

Las consecuencias de esta aproximación son, por una parte la disminución *drástica* del número de integrales  $(pq|rs)$  a calcular y por otra, reducir la resolución de las ecuaciones de Roothaan a la diagonalización de una matriz simétrica. Llamando  $C$  a la matriz de los coeficientes  $C_{pi}$  de los orbitales moleculares y  $F$  a la matriz de Fock:

$$C^{-1}FC = \Lambda \quad (12.3)$$

que es una ecuación que puede resolverse por métodos estándar de una forma más fácil que la original de Roothaan.

En cuanto al "restablecimiento de la invariancia rotacional" debe notarse que cuando las ecuaciones de Roothaan se resuelven sin aproximaciones, la energía calculada:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^{OC} \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qi} (H_{pq}^C + F_{pq}) \quad (12.4)$$

es independiente de la orientación en que se tomen los ejes asociados a cada átomo al definir las funciones de base centradas en él. Al hacer uso de la aproximación ZDO esta invariancia deja de cumplirse, *a menos que se añadan suposiciones complementarias sobre el comportamiento de las funciones de base empleadas*. En los métodos CNDO se supone, con objeto de mantener la invariancia rotacional, que las integrales del tipo  $\langle p^2 | r^2 \rangle$  *independientes de la naturaleza particular de las funciones (s, p, d, ó híbridas), o de su orientación:*

$$\langle s_A^2 | s_B^2 \rangle = \langle s_A^2 | p_B^2 \rangle = \langle p_A^2 | s_B^2 \rangle = \langle p_A^2 | p_B^2 \rangle = \gamma_{AB} \quad (12.5)$$

En la mayoría de las versiones del método CNDO se usan como funciones de base:

- \* Una función, de tipo 1s, sobre cada átomo de hidrógeno.
- \* Cuatro funciones, de tipo 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> y 2p<sub>z</sub>, sobre cada átomo de la segunda fila del sistema periódico.
- \* Nueve funciones, de tipo 3s, 3p<sub>x</sub>, 3p<sub>y</sub>, 3p<sub>z</sub>, 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>, 3d<sub>xy</sub>, 3d<sub>xz</sub>, 3d<sub>yz</sub>, 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> por cada átomo de la tercera fila.

y los elementos de la matriz de Fock se reducen a:

$$F_{pp} = H_{pp}^C + \sum_N \left( \sum_{r \in N} P_{rr} \right) \gamma_{MN} - \frac{1}{2} P_{pp} \gamma_{MM} \quad (p \in M) \quad (12.6)$$

$$F_{pq} = H_{pq}^C - \frac{1}{2} P_{pp} \gamma_{MN} \quad (p \neq q) \quad (12.7)$$

siendo P<sub>rs</sub> la matriz densidad:

$$P_{rs} = \sum_i^{oc} 2 c_{ri} c_{si} \quad (12.8)$$

Para obtener los orbitales moleculares CNDO basta dar valores a los parámetros  $H_{pp}^C$ ,  $H_{pq}^C$ ,  $\gamma_{MN}$  y  $\gamma_{MN}$  y operar igual que en un cálculo Roothaan *ab-initio* que tuviera una base ortonormal. Normalmente se hace lo siguiente:

- a) Las integrales  $\gamma_{MN}$  se calculan mediante alguna forma empírica que las relaciona con la distancia  $R_{MN}$  y la clase de átomos que sean M y N.
- b) Las integrales  $H_{pp}^C$  se descomponen en contribuciones monocéntrica ( $U_{pp}$ ) y bicéntricas  $V_A(M)$ :

$$H_{pp}^C \approx \int \chi_p \left[ \frac{\nabla^2}{2} + V_M + \sum_{A \neq M} V_A(M) \right] \chi_p dV = U_{pp} + \sum_{A \neq M} V_A(M) \quad (12.9)$$

en las que  $V_A(M)$  es el potencial *efectivo* que actúa sobre los electrones de valencia del átomo M debido al núcleo del átomo A y a sus electrones que no sean de valencia.

- c) Los elementos  $H_{pq}^C$  (con  $p \neq q$ ) se suponen proporcionales a las integrales de recubrimiento  $S_{pq}$  entre los orbitales de Slater a los que se supongan "parecidas" las funciones de base  $\chi_p$  y  $\chi_q$ :

$$H_{pq}^C = \beta_{MN}^0 S_{pq} \quad (12.10)$$

siendo  $\beta_{MN}^0$  un parámetro empírico característico del par M-N

Con estas aproximaciones, los elementos  $F_{\mu\nu}$  en el CNDO resultan:

$$\left. \begin{aligned} F_{pp} &= U_{pp} + \sum_{M \neq N} [P_N \gamma_{MN} + V_M(N)] + \left( P_M - \frac{1}{2} P_{pp} \right) \gamma_{MM} \\ F_{pq} &= \beta_{MN}^0 S_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{MN} \quad (p \neq q) \end{aligned} \right\} \quad (12.11)$$

donde,

$$P_N = \sum_{p \in N} P_{pp} \quad (12.12)$$

es la *población electrónica de valencia* del átomo N. Los parámetros  $\beta_{MN}^0$ ,  $\gamma_{MN}$ ,  $U_{rr}$  y  $V_A(N)$  son empíricos y su valor varía en cada versión del método CNDO.

La energía total de una molécula se calcula, en los métodos CNDO, sumando la energía electrónica de valencia a la energía de repulsión entre todos los *cores* de la molécula:

$$E_{\text{CNDO}} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q P_{pq} (H_{pq}^C + J_{pq})_{\text{CNDO}} + \sum_{M < N} f(R_{MN}) \quad (12.13)$$

Por lo común se supone:

$$f(R_{MN}) \approx Z_M^c Z_N^c R_{MN}^{-1} \quad (12.14)$$

siendo  $Z_M^c$  y  $Z_N^c$  las cargas que quedan a los átomos M y N cuando pierden todos sus electrones de valencia. En otras palabras, se tratan los "cores" como si fueran cargas puntuales.

En CNDO/2 las integrales  $\gamma_{MN}$  - tanto las monocéntricas  $\gamma_{MM}$  como las bicéntricas  $\gamma_{MN}$  ( $M \neq N$ ) - se calculan analíticamente con orbitales de Slater de simetría esférica:

$$\gamma_{MN} = \iint |s_M(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |s_N(1)|^2 dV_1 dV_2 \quad (12.15)$$

empleando orbitales 1s para el átomo de hidrógeno, 2s del litio al neón y 3s del sodio en adelante.

El valor de  $U_{rr}$ , se deduce de la expresión:

$$U_{rr} = -\frac{I_r + A_r}{2} - \left( Z_M^c - \frac{1}{2} \right) \gamma_{MM} \quad (12.16)$$

en la que  $(I_r + A_r)/2$  es la *electronegatividad* del orbital atómico  $\chi_r$ , y  $\gamma_{MM}$  puede suponerse conocida, pues se calcula mediante (12.15) con  $M=N$ .

Las integrales  $V_A(M)$  se calculan a partir de las  $\gamma_{AM}$ :

$$V_A(M) = \int_{p \in M} \chi_p^* V_A \chi_p dV \approx -Z_A^c \cdot \gamma_{AM} \quad (12.17)$$

Por último las constantes  $\beta_{MN}^0$  se dividen en dos partes, características de los átomos M y N.

$$\beta_{MN}^0 = \frac{1}{2} (\beta_M^0 + \beta_N^0) \quad (12.18)$$

### 12.3. Cálculo teórico de propiedades moleculares

Las propiedades moleculares más importantes pueden clasificarse en dos grupos:

1. Propiedades relacionadas con la energía de la molécula.
2. Propiedades relacionadas con la distribución de carga de la molécula.

Entre las primeras consideraremos las energías de atomización y de ionización, las geometrías moleculares y las constantes de fuerza de vibración. Entre las relacionadas con la distribución de carga consideraremos el momento dipolar, el potencial electrostático en el entorno de la molécula, y los índices de enlace (Wiberg).

**1. Distancias y ángulos de enlace.** Son aquellas para las que la Energía total de la molécula (electrónica más repulsión nuclear) es mínima. En una molécula diatómica la distancia de equilibrio  $R_e$  se puede calcular ajustando una curva  $V(R)$  – por ejemplo, un polinomio de grado mayor o igual que dos – a unos cuantos valores de la energía total expresada como función de la distancia internuclear. En las moléculas poliatómicas, además de distancias de enlace  $R_{AB}$  también interesan los ángulos de enlace  $\theta_{ABC}$  que se calculan de forma parecida a las distancias (minimizando la energía total respecto a ellos).

El cálculo teórico de las distancia y ángulos de enlace fue uno de los primeros éxitos de los métodos semiempíricos, algunos de los cuales son casi tan precisos como los mejores ab-initio.

2. **Energías de Ionización.** Las energías de ionización pueden determinarse restando las energías totales calculadas para el sistema neutro y para el ionizado, o aplicando la *aproximación de Koopmans*. En este último caso, la energía de ionización positiva coincide con la energía del orbital ocupado más alto (HOMO: High Occupied Molecular Orbital). La energía de ionización negativa (electroafinidad) coincide, según la aproximación de Koopmans con la energía del primer orbital vacío (LUMO: Lower Unoccupied Molecular Orbital). Los orbitales HOMO y LUMO constituyen los *orbitales frontera* de la molécula estudiada, que resulta tanto más electronegativa cuanto mayor sea la separación de sus orbitales frontera (recuérdese la definición de Mulliken de la electronegatividad).

3. **Energías de Atomización.** Son la diferencia entre la energía total de las moléculas y la de sus átomos aislados (en su estado fundamental).

$$\Delta E = E_{AB}(R_e) - E_A - E_B \quad (12.19)$$

En general, se determinan bastante mal, tanto por el método CNDO/2 como por cualquier otro basado en el modelo de Hartree-Fock. Uno de los motivos es, obviamente, que en la disociación se produce casi siempre un desapareamiento electrónico que no puede tenerse en cuenta empleando una función de onda de electrones apareados. No obstante, existen métodos con su parametrización adaptada a la obtención de energías de formación (por ejemplo, el MINDO, cuyas siglas significan Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap).

4. **Constantes de Fuerza de Vibración.** Las constantes de fuerza de vibración pueden calcularse ajustando suficientes datos de energía total a un potencial de vibración:

$$E \approx E_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j k_{ij} q_i q_j \quad (12.20)$$

siendo  $q_i$  y  $q_j$  las coordenadas internas elegidas. Los valores de  $k_{ij}$  obtenidos a partir del método CNDO/2 son del orden del doble de los experimentales, por lo que se ha propuesto multiplicarlos por un factor de escala apropiado a cada tipo de enlace.

5. **Momento dipolar.** Se calcula sumando el momento dipolar clásico de los núcleos y el valor medio - mecanocuántico - del momento dipolar electrónico.

Como los métodos semiempíricos manejan *exclusivamente los electrones de valencia*, el momento dipolar total en métodos como el CNDO es:

$$\bar{\mathbf{p}} = \sum_A Z_A^c \bar{\mathbf{R}}_A - \sum_p \sum_q P_{pq} \int \chi_p^* \bar{\mathbf{r}} \chi_q d\tau \quad (12.21)$$

siendo  $Z_A^c$  la carga del core A que aparece en (12.14) ó (12.17). En los métodos semiempíricos no se conoce con exactitud la forma de las funciones  $\chi_p$ , de manera que hay que *parametrizar* las integrales que aparecen en (12.21). Si se aplicase la aproximación ZDO de forma estricta, el momento dipolar total sería:

$$\bar{\mathbf{p}} = \sum_M (Z_M^c - P_M) \bar{\mathbf{R}}_M \quad (12.22)$$

y el momento dipolar calculado coincidiría con el de las *cargas netas* de los átomos:

$$Q_M = Z_M^c - P_M^{\text{val}} \quad (12.23)$$

siendo  $Z_M^c$  la carga del "core" del átomo M y  $P_M^{\text{val}}$  su población electrónica de valencia.

En la práctica, sin embargo, se ha visto que se obtienen mucho mejores resultados aplicando la aproximación ZDO únicamente a las parejas de funciones de base que estén situadas en núcleos *diferentes*, y calculando las integrales monocéntricas restantes con orbitales de Slater, de forma analítica.

6. **Potencial electrostático.** Al igual que ocurre con el momento dipolar, resulta del balance de dos términos, uno nuclear, clásico, y otro electrónico, que es un valor medio mecanocuántico:



$$\begin{aligned}
 V(\vec{R}) &= \sum_M \frac{Z_M}{|\vec{R} - \vec{R}_M|} - \int \dots \int \psi^* \left( \sum_\mu \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_\mu|} \right) \psi \, d\tau_1 \dots d\tau_n = \quad (12.24) \\
 &= V_{\text{núcleo}}(\vec{R}) - V_{\text{el}}(\vec{R})
 \end{aligned}$$

Como en el caso del momento dipolar, cuando  $\psi$  es una función polielectrónica determinantal, el segundo término de la integral de (12.24) es una suma de contribuciones orbitales. Introduciendo la matriz densidad:

$$V_{\text{el}}(\vec{R}) = \sum_p \sum_q P_{pq} \int \chi_p \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \chi_q \, d\tau = \sum_p \sum_q P_{pq} V_{pq}(\vec{R}) \quad (12.25)$$

A la hora de calcular concretamente el valor de  $V_{\text{el}}(\vec{R})$  es necesario parametrizar las integrales  $V_{pq}(\vec{R})$ . En una aproximación ZDO estricta podríamos tomar:

$$V_{\text{el}}(\vec{R}) = \int \chi_p \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \chi_q \, d\tau \approx \delta_{pq} \cdot \int \frac{\chi_p^2}{|\vec{R} - \vec{r}|} \, d\tau \approx \frac{\delta_{pq}}{|\vec{R} - \vec{R}_M|} \quad (12.26)$$

siendo  $\vec{R}_M$  la posición del átomo donde esté centrado el orbital  $\chi_p$  ( $p \in M$ ). No obstante, resulta más adecuado aplicar el mismo criterio que en el cálculo de momentos dipolares y retener todas las integrales  $V_{pq}(\vec{R})$  monocéntricas calculándolas con orbitales de Slater.

**7. Índices de Wiberg.** En la Química Clásica el enlace entre los átomos de una molécula se suponía producido por compartición de pares de electrones entre átomos contiguos, que se representaban mediante un guión (o dos, o tres, para los dobles y triples enlaces). En la Química Cuántica puede reencontrarse ese concepto de varias formas, una de las cuales es el *orden de*

enlace de los métodos tipo Hückel<sup>1</sup>. La generalización del concepto de orden de enlace a los modelos AVE se encuentra en los *índices de Wiberg*:

$$W_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} P_{pq}^2 \quad (12.27)$$

en moléculas con electrones apareados, y:

$$W_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} (P_{ij}^\alpha + P_{ij}^\beta)^2 \quad (12.28)$$

en moléculas con electrones desapareados. Un índice de Wiberg  $W_{AB}$  próximo a cero significa que *no* hay enlace entre los átomos A y B. Un valor próximo a la unidad delata un enlace *simple*, y valores próximos a 2 ó 3 indican enlaces *dobles* o *triples*, respectivamente.

#### 12.4. Orbitales moleculares localizados

Cualquier transformación unitaria de los orbitales ocupados de una molécula da lugar a unos orbitales *completamente equivalentes a los originales*, pues los determinantes de Slater construidos con ambos conjuntos de orbitales corresponden a una misma función de onda electrónica molecular. Sin embargo, a pesar de esta equivalencia formal, cuando se consideran individualmente los orbitales de dos conjuntos  $\{\varphi_i\}$  y  $\{\varphi'_i\}$ , relacionados por una transformación unitaria ( $\varphi'_i = \sum C_{ij}\varphi_j$  con  $C^{-1} = C^+$ ), pueden tener un aspecto muy diferente. Los orbitales canónicos, es decir, los obtenidos al resolver las ecuaciones de Roothaan, resultan generalmente muy "deslocalizados" lo que significa que no se puede asignar cada orbital a una zona determinada de la molécula. Por ejemplo, no se puede asignar uno a cada enlace, como sería deseable si se quisiera relacionar la descripción químico-cuántica de la estructura electrónica molecular con las descripciones tradicionales, basadas en las ideas de Lewis.

Aunque se puede intentar localizar los orbitales por simple inspección, es mejor plantear la localización de orbitales moleculares mediante criterios

<sup>1</sup> cf. Sección 11.3.3 del texto *Elementos de Mecánica Cuántica Molecular* de M. Fernández y P. Rius.

estandarizados, como el de la máxima autorrepulsión orbital. En él los orbitales "localizados" se calculan aplicando la condición:

$$\sum J_{ii}^{(loc)} = \text{Máximo} \quad (12.29)$$

que viene sugerida por el hecho de que la integral  $J_{ii}$  calculada con cada orbital  $\phi_i$  resulta tanto mayor cuanto más localizado sea  $\phi_i$ .

## Ejercicios Resueltos

### Problema 12.1



Las integrales de solapamiento y repulsión entre dos orbitales  $1s_i$

$$\chi_{1s} = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r}$$

centrados en dos puntos **A** y **B** situados a una distancia **R** valen (llamando **x** al producto  $\alpha \cdot R$  y empleando unidades atómicas):

$$S = \left( 1 + x + \frac{x^2}{3} \right) \exp(-x)$$

$$\gamma(R \neq 0) = (1s_A^2 | 1s_B^2) = \frac{1}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{11x}{8} + \frac{3}{4}x^2 + \frac{1}{6}x^3 \right) \exp(-2x) \right]$$

$$\gamma(R = 0) = \frac{5}{8} \alpha$$

Sabiendo, además, que en el método CNDO/2 se usa  $\alpha_H = 1.2$ ;

$\beta_{HH}^0 = -0.331$  u.a. y  $\frac{1}{2}(I_S + A_S) = 0.264$  u.a., calcular:

a) La energía electrónica y la energía total de la molécula de  $H_2$

cuando  $R=1.0\text{u.a.}$ ;  $1.5\text{u.a.}$  y  $2\text{ u.a.}$

b) La distancia de equilibrio prevista en  $\text{Å}$  ( $1\text{u.a.}\approx 0.5292\text{Å}$ )

c) La constante de fuerza prevista en  $\text{dinas/Å}$  ( $1\text{u.a.}\approx 1.557\cdot 10^6$   $\text{dinas/cm}$ ).

d) La energía de atomización en  $\text{Kcal/mol.}$  ( $1\text{u.a.}\approx 627.5\text{ Kcal/mol.}$ )

e) La energía de ionización vertical en  $\text{eV.}$  ( $1\text{u.a.}\approx 27.21\text{ eV}$ )

**NOTA:** Los valores experimentales de estas magnitudes son:

$R_e = 0.742\text{Å}$ ;  $k_e=0.57\cdot 10^6\text{ dinas/cm.}$ ;  $D_e=110\text{ Kcal/mol.}$ ;  $I_v=15.4\text{ eV}$ )

a) En los métodos CNDO la energía total de una molécula se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{CNDO}} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q P_{pq} (H_{pq}^c + F_{pq})_{\text{CNDO}} + \sum_{M < N} f(R_{MN})$$

en la que el primer sumando corresponde a la energía de los electrones de valencia y el segundo a la energía de repulsión entre todos los cores de la molécula.

En primer lugar se calculará la energía electrónica y la energía total de la molécula de  $\text{H}_2$  a distancia  $R = 1\text{ u.a.}$ , empleando la parametrización CNDO/2. Según ésta, la energía electrónica del  $\text{H}_2$  en función de los elementos de las matrices  $P$ ,  $H$  y  $F$ :

$$E_{\text{el}}(\text{CNDO}/2) = \frac{1}{2} \left[ P_{11} (H_{11}^c + F_{11}) + P_{12} (H_{12}^c + F_{12}) + P_{21} (H_{21}^c + F_{21}) + P_{22} (H_{22}^c + F_{22}) \right]$$

Para calcular los elementos  $P_{pq}$  de la matriz densidad  $P$  se emplea su definición:

$$P_{pq} = \sum_i^{oc} 2 c_{pi} c_{qi}$$

En el caso de la molécula de  $H_2$ , cada uno de los átomos de hidrógeno aporta un orbital atómico  $1s$ , y por lo tanto, sólo un orbital molecular está ocupado. Sabemos, por simetría, que este orbital es:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_A + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_B$$

Los elementos de la matriz densidad son, por consiguiente:

$$P_{11} = P_{22} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

$$P_{12} = P_{21} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

Por lo tanto:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Para calcular las integrales  $H_{pq}^c$  y  $F_{pq}$  es necesario conocer previamente que valores toman los parámetros  $U_{rr}$ ,  $V_M(N)$ ,  $\beta_{MN}^0$ ,  $\gamma_{MN}$ , así como las integrales de solapamiento  $S_{pq}$ , para la parametrización CNDO/2.

Según el enunciado del problema, la integral de solapamiento  $S$  se evalúa mediante la expresión:

$$S = \left( 1 + x + \frac{x^2}{3} \right) e^{-x}; \text{ con } x = \alpha R$$

En nuestro caso, como  $\alpha = 1.2$  y  $R = 1.0$  u.a.,  $x$  toma el valor 1.2. Por lo tanto, las integrales de solapamiento a distancia  $R = 1$  u.a. valen:

$$S_{AB} = S_{BA} = \left( 1 + 1.2 + \frac{1.2^2}{3} \right) e^{-1.2} = 0.8072$$

y la matriz de solapamiento  $S$ , es:

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0.8072 \\ 0.8072 & 1 \end{pmatrix}$$

Las integrales monocéntricas  $\gamma_{AA}$  ó  $\gamma_{BB}$  como las bicéntricas  $\gamma_{AB}$  ó  $\gamma_{BA}$  se evalúan mediante las fórmulas indicadas en el enunciado:

$$\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \frac{5}{8} \alpha = \frac{5}{8} \cdot 1.2 = 0.75$$

$$\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \frac{1}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{11x}{8} + \frac{3}{4}x^2 + \frac{1}{6}x^3 \right) e^{-2x} \right]$$

$$\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \frac{1}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{11 \cdot 1.2}{8} + \frac{3}{4} \cdot 1.2^2 + \frac{1}{6} \cdot 1.2^3 \right) e^{-2.4} \right] = 0.6355$$

Las constantes  $\beta_{AB}^0$  se calculan a partir de  $\beta_H^0$ :

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) = \frac{1}{2} (\beta_H^0 + \beta_H^0) = \beta_H^0 = -0.331 \text{ u.a.}$$

La integral  $U_{rr}$ , que en nuestro caso es  $U_{SS}$  e igual para ambos átomos, vale:

$$\begin{aligned} U_{SS}(A) = U_{SS}(B) &= -\frac{I_S + A_S}{2} - \left( Z_A^c - \frac{1}{2} \right) \gamma_{AA} = \\ &= -0.264 - \left( 1 - \frac{1}{2} \right) \cdot 0.75 = -0.6390 \end{aligned}$$

Las integrales  $V_A(B)$  o  $V_B(A)$  se calculan mediante la fórmula (12.7):

$$V_A(B) = (A|q_B q_B) \approx -Z_A^c \cdot \gamma_{AB} = -1 \cdot 0.6355 = -0.6355 = V_B(A)$$

A partir de los valores calculados hasta aquí se pueden hallar, ya, tanto las integrales  $H_{pq}^c$  como las  $F_{pq}$ . Para calcular las  $H_{pp}^c$  recurrimos a la expresión:

$$H_{11}^c = U_{SS}(A) + V_B(A) = -0.6390 - 0.6355 = -1.2745 = H_{22}^c$$

y para calcular las  $H_{pq}^c$ , con  $p \neq q$ , a:

$$H_{12}^c = \beta_{AB}^0 \cdot S_{AB} = -0.331 \cdot 0.8072 = -0.2672 = H_{21}^c$$

Con estos resultados, se puede escribir la matriz  $H$  como:

$$H = \begin{pmatrix} -1.2745 & -0.2672 \\ -0.2672 & -1.2745 \end{pmatrix}$$

Los elementos  $F_{pp}$  valen:

$$F_{11} = U_{SS}(A) + (P_B \gamma_{AB} + V_B(A)) + \left( P_A - \frac{1}{2} P_{11} \right) \gamma_{AA}$$

en donde  $P_N = \sum_{p \in N} P_{pp}$ . Así en nuestro caso,  $P_A = P_{11} = 1$  y  $P_B = P_{22} = 1$ , con lo que:

$$F_{11} = -0.6390 + (1 \cdot 0.6355 - 0.6355) + \left( 1 - \frac{1}{2} \right) \cdot 0.75 = -0.2640 = F_{22}$$

Por último, los elementos  $F_{pq}$  ( $p \neq q$ ) se evalúan como:

$$F_{12} = \beta_{AB}^0 S_{AB} - \frac{1}{2} P_{12} \gamma_{AB} = -0.331 \cdot 0.8072 - \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 0.6355 = -0.5849 = F_{21}$$

La matriz  $F$  será, por consiguiente:

$$F = \begin{pmatrix} -0.2640 & -0.5849 \\ -0.5849 & -0.2640 \end{pmatrix}$$

y la energía electrónica, para la distancia  $R$  de 1 u.a.:

$$E_{el}(CNDO/2) = \frac{1}{2} [1 \cdot (-1.2745 - 0.2640) + 1 \cdot (-0.2672 - 0.5849) + 1 \cdot (-0.2672 - 0.5849) + 1 \cdot (-1.2745 - 0.2640)]$$

$$E_{el}(CNDO/2) = -2.3906 \text{ u.a.}$$

La energía total se calcula ahora sumando a la energía electrónica, la energía de repulsión electrostática entre los dos núcleos (pues en el átomo de hidrógeno el "core" es el propio núcleo):

$$E_{CNDO} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q P_{pq} (H_{pq}^c + F_{pq})_{CNDO} + \sum_{M < N} f(R_{MN})$$

en donde  $f(R_{MN}) \approx Z_M Z_N R_{MN}^{-1}$ . En nuestro caso,

$$f(R_{AB}) = Z_A^c Z_B^c R_{AB}^{-1} = 1 \cdot 1 \cdot \frac{1}{1} = 1$$

Por lo tanto la energía total para la distancia R de 1 u.a. es:

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2, R = 1 \text{ u.a.}) = -2.3906 + 1 = -1.3906 \text{ u.a.}$$

Para la distancia de 1.5 u.a se procede del mismo modo, obteniéndose los datos que se recogen en las dos tablas siguientes:

x	$\gamma_{AA} = \gamma_{BB}$	$\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$	$\beta_{AB}^0$	$U_{SS}(A) = U_{SS}(B)$	$V_A(B) = V_B(A)$
1.8	0.75	0.5414	-0.331	-0.6390	-0.5414

S (R = 1.5 u.a.)	H (R = 1.5 u.a.)	F (R = 1.5 u.a.)
$\begin{pmatrix} 1 & 0.6413 \\ 0.6413 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1.1813 & -0.2123 \\ -0.2123 & -1.1813 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.2640 & -0.4830 \\ -0.4830 & -0.2640 \end{pmatrix}$

Por lo tanto, la energía electrónica, para la distancia R de 1.5 u.a., será:

$$E_{\text{el}}(\text{CNDO}/2) = \frac{1}{2} [1 \cdot (-1.1813 - 0.2640) + 1 \cdot (-0.2123 - 0.4830) + 1 \cdot (-0.2123 - 0.4830) + 1 \cdot (-1.1813 - 0.2640)]$$

$$E_{\text{el}}(\text{CNDO}/2) = -2.1406 \text{ u.a.}$$

Como  $f(R_{AB}) = 1 \cdot 1 \cdot \frac{1}{1.5} = 0.67$ , la energía total para R = 1.5 u.a. es:

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2, R = 1.5 \text{ u.a.}) = -2.1406 + 0.67 = -1.4706 \text{ u.a.}$$

Por último, procediendo del mismo modo para la distancia de 2.0 u.a.:

x	$\gamma_{AA} = \gamma_{BB}$	$\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$	$\beta_{AB}^0$	$U_{SS}(A) = U_{SS}(B)$	$V_A(B) = V_B(A)$
2.4	0.75	0.4550	-0.331	-0.6390	-0.4550



S (R = 2 u.a.)	H (R = 2 u.a.)	F (R = 2 u.a.)
$\begin{pmatrix} 1 & 0.4826 \\ 0.4826 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1.0940 & -0.1597 \\ -0.1597 & -1.0940 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.2640 & -0.3872 \\ -0.3872 & -0.2640 \end{pmatrix}$

Por lo tanto, la energía electrónica, para la distancia R de 2 u.a., será:

$$E_{el}(CNDO/2) = \frac{i}{2} [1 \cdot (-1.0940 - 0.2640) + 1 \cdot (-0.1597 - 0.3872) + 1 \cdot (-0.1597 - 0.3872) + 1 \cdot (-1.0940 - 0.2640)]$$

$$E_{el}(CNDO/2) = -1.9049 \text{ u.a.}$$

Como  $f(R_{AB}) = 1 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} = 0.5$ , la energía total para R = 2 u.a. es:

$$E_{total}(CNDO/2, R = 2 \text{ u.a.}) = -1.9049 + 0.5 = -1.4049 \text{ u.a.}$$

b) La distancia de equilibrio es aquella en que la energía total se hace mínima. Matemáticamente está determinada por la condición:

$$\left( \frac{dE_{total}}{dR} \right) = 0$$

Para poder obtener esta derivada, es necesario disponer de una expresión analítica de la energía total, en función de la distancia R, sin embargo, no es el procedimiento normalmente utilizado para el cálculo de las distancias de equilibrio, ya que habría que manejar expresiones muy complejas. El procedimiento habitual es el ajuste a un polinomio - por ejemplo, una parábola - del valor de la energía total en varias distancias. En el apartado a) de este ejercicio calculamos el valor de la energía total para R = 1.0, 1.5 y 2.0 u.a.

R (u.a.)	1.0	1.5	2.0
$E_{total}$ (u.a.)	-1.3906	-1.4706	-1.4049

Con estos datos podemos buscar la distancia de equilibrio por el ajuste a un polinomio que como tenemos tres datos sólo puede ser una parábola:

$$E_{\text{total}} \cong a_0 + a_1 R + a_2 R^2$$

Para calcular el valor de los coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$ , resolvemos el sistema de ecuaciones generado con los tres datos:

$$E_1 = a_0 + a_1 R_1 + a_2 R_1^2$$

$$E_2 = a_0 + a_1 R_2 + a_2 R_2^2$$

$$E_3 = a_0 + a_1 R_3 + a_2 R_3^2$$

con lo que:

$$E_2 - E_1 = a_1 (R_2 - R_1) + a_2 (R_2^2 - R_1^2)$$

$$E_3 - E_2 = a_1 (R_3 - R_2) + a_2 (R_3^2 - R_2^2)$$

En nuestro caso, este sistema toma el valor:

$$-0.0800 = 0.5 a_1 + 1.25 a_2$$

$$0.0657 = 0.5 a_1 + 1.75 a_2$$

de donde:

$$a_2 = 0.2914$$

$$a_1 = -0.8885$$

y sustituyendo en la primera ecuación:

$$-1.3906 = a_0 - 0.8885 \cdot 1 + 0.2914 \cdot 1^2 \Rightarrow a_0 = -0.7935$$

Por lo tanto, el ajuste realizado a una parábola es:

$$E_{\text{total}} \cong -0.7935 - 0.8885 R + 0.2914 R^2$$

Para hallar la distancia de equilibrio basta derivar esta expresión respecto a la distancia, e igualarla a cero. Es decir:

$$\left( \frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial R} \right)_{R_e} = 0 \Rightarrow -0.8885 + 0.5828 R_e = 0$$

$$R_e = \frac{0.8885}{0.5828} = 1.5245 \text{ u.a.} \diamond 0.8068 \text{ \AA}$$

Este valor de la distancia de equilibrio difiere bastante del valor experimental de  $0.742 \text{ \AA}$ . Para obtener un valor más aproximado se puede volver a hacer un ajuste a una parábola tomando tres distancias más próximas al mínimo como pueden ser: 1.4, 1.5 y  $1.6 \text{ \AA}$ . Si lo hacemos así, obtenemos una distancia de equilibrio de 1.4026 u.a., es decir,  $0.742 \text{ \AA}$  (esto es, idéntica a la experimental).

c) La constante de fuerza se calcula mediante la expresión:

$$K = \left( \frac{d^2 E_{\text{total}}}{dR^2} \right)_{R=R_e}$$

que puede obtenerse particularizando (12.20) para una sola coordenada y derivándola respecto a ella. En el apartado anterior se había hallado una relación entre  $E_{\text{total}}$  y  $R$ , luego:

$$\left( \frac{d^2 E_{\text{total}}}{dR^2} \right) = \frac{d^2}{dR^2} (-0.7935 - 0.8885R + 0.2914R^2) = 0.5828 \text{ u.a.}$$

$$K = 0.5828 \text{ u.a.}$$

$$K = 0.5828 \text{ u.a.} \cdot \frac{1.557 \cdot 10^6 \text{ dinas/cm}}{1 \text{ u.a.}} = 0.907 \cdot 10^6 \text{ dinas/cm}$$

Como suele ocurrir con el método CNDO/2, este resultado es aproximadamente el doble del experimental ( $0.57 \cdot 10^6 \text{ dinas/cm}$ ).

d) La energía de atomización se calcula por la diferencia entre la energía total de la molécula de hidrógeno y la de los dos átomos de hidrógeno aislados:

$$E_{\text{atomización}} = E_{\text{total}} - 2 \cdot E_{\text{H}}$$

La energía del átomo de hidrógeno está perfectamente conocida y su valor es de 0.5 u.a. La energía total se calcula sustituyendo en la expresión de dicha energía en función de la distancia de equilibrio, cuyo valor calculado en el apartado anterior es de 1.40933 u.a.

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2) = \left( -\frac{I_s + A_s}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} + F_{11} \right) + \\ + \left( -0.662 - 0.7944 \cdot R - 0.31776 \cdot R^2 \right) e^{-1.2R} + \\ + \left( \frac{1.5}{R} + 2.475 + 1.62 \cdot R + 0.432 \cdot R^2 \right) e^{-2.4R} - \frac{0.5}{R}$$

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2) = -1.47551 \text{ u.a.}$$

Como la energía total de la molécula de hidrógeno se calcula por el método CNDO/2, y el valor de la energía total del átomo de hidrógeno es un valor exacto, puede resultar muy inexacto el calcular la energía de atomización como diferencia entre un valor aproximado y uno exacto. Lo mejor es evaluar la energía del átomo por el mismo método que la de la molécula, con objeto de lograr una comparación de errores en la diferencia  $E_{\text{total}} - 2 \cdot E_{\text{H}}$ . En este caso el valor de la energía CNDO/2 del átomo de hidrógeno sería al correspondiente al cálculo de la integral siguiente:

$$E_{\text{H}} = \left\langle 1s \left| -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} \right| 1s \right\rangle$$

que en los métodos semiempíricos como el CNDO/2 coincide con la integral  $U_{11}$ . Por lo tanto, la energía del átomo de hidrógeno por este método toma el valor de:

$$E_{\text{H}}(\text{CNDO}/2) = U_{11} = -0.6390 \text{ u.a.}$$

Luego, la energía de atomización será:

$$E_{\text{atomización}} = -1.47551 - 2 \cdot 0.6390 = -0.19751 \text{ u.a.}$$

Este valor expresado en Kcal/mol será:

$$E_{\text{atomización}} = 0.19751 \text{ u.a.} \cdot \frac{627.5 \text{ Kcal/mol}}{1 \text{ u.a.}} = 123.94 \text{ Kcal/mol}$$

Este valor obtenido así es bastante próximo al resultado experimental 110 Kcal/mol. En cambio, si hubiéramos empleado como dato la energía *exacta* del átomo de hidrógeno hubiéramos obtenido... ¡298 kcal/mol!.

e) El cálculo de la energía de ionización vertical se puede realizar de dos maneras:

1. Restando las energías totales calculadas para el sistema neutro y para el ionizado a la misma distancia de equilibrio.
2. Aplicando la *aproximación de Koopmans*. En este último caso, la energía de ionización positiva coincide con la energía del orbital ocupado más alto (HOMO).

En el caso del  $\text{H}_2$  tanto una como otra posibilidad conducen a un gran error porque esta molécula sólo posee un orbital lleno con dos electrones y la extracción de un electrón implica una gran alteración en el sistema.

Vamos a emplear la *aproximación de Koopmans* que es el modo habitual de calcular la energía de ionización con el método CNDO/2. Para ello, como se ha dicho anteriormente, la energía de ionización vertical coincide con la energía del orbital ocupado más alto, que en el caso del  $\text{H}_2$  es el único que existe y cuya función de onda es:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_A + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_B$$

Las energías de los orbitales se pueden calcular a partir de la ecuación:

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \cdot \phi_i$$

multiplicándola por  $\phi_i$  e integrándola:

$$\int \phi_i \hat{F} \phi_i d\tau = \epsilon_i \int \phi_i^2 d\tau = \epsilon_i$$

Como  $\phi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$ ,  $\int \phi_i^2 d\tau = 1$  y  $\int \chi_p \hat{F} \chi_q d\tau = F_{pq}$ , las energías de los orbitales pueden obtenerse con la fórmula:

$$\epsilon_i = \sum_p \sum_q c_{ip} c_{iq} F_{pq}$$

En el caso del H<sub>2</sub>, la energía del primer y único orbital ocupado será, por lo tanto:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= c_{11} \cdot c_{11} \cdot F_{11} + c_{12} \cdot c_{12} \cdot F_{12} + c_{11} \cdot c_{12} \cdot F_{12} + c_{12} \cdot c_{11} \cdot F_{21} = \\ &= c_{11}^2 \cdot F_{11} + c_{12}^2 \cdot F_{12} + 2 \cdot c_{11} \cdot c_{12} \cdot F_{12} \end{aligned}$$

Los valores de los coeficientes son  $c_{11} = c_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}$  y como  $F_{11} = F_{22}$ , la expresión resultante será:

$$\epsilon_1 = F_{11} + F_{12}$$

Obviamente, hay que utilizar los valores de  $F_{11}$  y  $F_{12}$  para la distancia de equilibrio, que en nuestro caso, valía 1.40933 u. a. Para calcularlos hacemos lo mismo que en el primer apartado. Los resultados son:

x	$\gamma_{AA} = \gamma_{BB}$	$\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$	$\rho_{AB}^0$	$U_{SS}(A) = U_{SS}(B)$	$V_A(B) = V_B(A)$
1.6912	0.75	0.5583	-0.331	-0.6390	-0.5583

S	H	F
$\begin{pmatrix} 1 & 0.6717 \\ 0.6717 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1.1973 & -0.2223 \\ -0.2223 & -1.1973 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.2640 & -0.5015 \\ -0.5015 & -0.2640 \end{pmatrix}$

Por lo tanto, la energía del orbital ocupado será:

$$\epsilon_1 = -0.2640 - 0.5015 = -0.7655 \text{ u. a.}$$

y la energía de ionización vertical prevista sería:

$$I_v = 0.7655 \text{ u. a.} = 0.7655 \text{ u. a.} \frac{27.21 \text{ e.V.}}{1 \text{ u. a.}} = 20.83 \text{ e.V.}$$

Como se observa este valor difiere bastante del valor experimental (15.4 eV), pero ya se ha comentado que esta molécula es especial, porque al poseer sólo dos electrones la variación del único orbital ocupado al extraer uno de ellos, es muy grande.

### Problema 12.2



Comparar el resultado de determinar la distancia de equilibrio CNDO/2 de la molécula de hidrógeno con  $\alpha_H = -1.2 \text{ u.a.}$ ,  $\beta_H = -0.331 \text{ u.a.}$  y  $\chi_H = -0.264 \text{ u.a.}$  mediante:

- a) Una determinación analítica.
- b) La determinación numérica a partir del ajuste de una parábola a las energías correspondientes a las distancias  $R = 1.2; 1.4$  y  $1.6 \text{ u.a.}$
- c) La determinación numérica a partir del ajuste de una parábola a las energías correspondientes a las distancias  $R = 1.3; 1.4$  y  $1.5 \text{ u.a.}$
- d) La determinación numérica a partir del ajuste de una cúbica a las distancias  $1.3; 1.4; 1.5$  y  $1.6 \text{ u.a.}$

a) La determinación totalmente analítica es como veremos, muy complicada y sólo puede llevarse a cabo en ciertos casos. Para moléculas más grandes que el  $H_2$  o métodos más complicados que el CNDO, la única forma de abordar el problema es la numérica que se explica en los siguientes apartados.

La distancia de equilibrio es aquella en que la energía total se hace mínima. Matemáticamente está determinada por la condición:

$$\left( \frac{dE_{\text{total}}}{dR} \right) = 0$$

Para poder obtener esta derivada, es necesario disponer de una expresión analítica de la energía total en función de R. Si se observa el apartado anterior, se ve que de los términos calculados sólo dependen de R, los que llevan incluidos en su cálculo las integrales  $S_{AB}$  y  $\gamma_{AB}$ . Si examinamos detenidamente todos los términos que aparecen en la expresión de la energía total, comprobamos que:

- Todos los términos  $P_{pq}$  son constantes y en el caso de la molécula de  $H_2$  valen 1.
- El término  $H_{11}^c$  y de forma similar  $H_{22}^c$ , varían con la distancia según:

$$H_{11}^c = U_{SS}(A) + V_B(A) = U_{SS}(A) - Z_A^c \cdot \gamma_{AB}$$

$$H_{11}^c = -\frac{I_s + A_s}{2} - \left( Z_A^c - \frac{1}{2} \right) \gamma_{AA} - Z_A^c \cdot \gamma_{AB}$$

En esta expresión sólo depende de R el último sumando, siendo los otros dos constantes. Si lo expresamos en función de R y como  $Z_A^c$  vale 1, queda:

$$H_{11}^c = -\frac{I_s + A_s}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} - \frac{1}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{11x}{8} + \frac{3}{4} x^2 + \frac{1}{6} x^3 \right) e^{-2x} \right]$$

$$H_{11}^c = -\frac{I_s + A_s}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} - \frac{1}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{11\alpha R}{8} + \frac{3}{4} \alpha^2 R^2 + \frac{1}{6} \alpha^3 R^3 \right) e^{-2\alpha R} \right] = H_{22}^c$$

- Del mismo modo  $H_{12}^c$  y  $H_{21}^c$  varían como:

$$H_{12}^c = \beta_{AB}^0 \cdot S_{AB} = \beta_{AB}^0 \cdot \left( 1 + \alpha R + \frac{\alpha^2 R^2}{3} \right) \cdot e^{-\alpha R} = H_{21}^c$$



en donde  $\beta_{AB}^0$  y  $\alpha$  son constantes.

- Los términos  $F_{11}$  y  $F_{22}$  para el caso de la molécula de  $H_2$  valen:

$$\begin{aligned} F_{11} &= U_{SS}(A) + (P_B \gamma_{AB} + V_B(A)) + \left( P_A - \frac{1}{2} P_{11} \right) \gamma_{AA} = \\ &= U_{SS}(A) + (P_B \gamma_{AB} - Z_A \gamma_{AB}) + \left( P_A - \frac{1}{2} P_{11} \right) \gamma_{AA} \end{aligned}$$

como  $P_B$  y  $Z_A$  valen 1, el sumando que depende de la distancia se anula, con lo que estos términos son constantes.

$$F_{11} = U_{SS}(A) + 0 \cdot \gamma_{AB} + \left( P_A - \frac{1}{2} P_{11} \right) \gamma_{AA} = F_{22}$$

- Los términos  $F_{12}$  y  $F_{21}$  dependen de la distancia como:

$$F_{12} = \beta_{AB}^0 \cdot S_{AB} - \frac{1}{2} P_{12} \gamma_{AB} = F_{21}$$

$$F_{12} = \beta_{AB}^0 \cdot \left( 1 + \alpha R + \frac{\alpha^2 R^2}{3} \right) \cdot e^{-\alpha R} -$$

$$- \frac{1}{2} \frac{1}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{11\alpha R}{8} + \frac{3}{4} \alpha^2 R^2 + \frac{1}{6} \alpha^3 R^3 \right) \cdot e^{-2\alpha R} \right] = F_{21}$$

- Por último, el término  $f(R_{AB})$  varía como:

$$f(R_{AB}) \approx Z_A^C Z_B^C R_{AB}^{-1} = 1 \cdot 1 \cdot \frac{1}{R} = \frac{1}{R}$$

Luego la expresión general de la energía total en función de la distancia  $R$ , teniendo en cuenta que  $H_{11}^C = H_{22}^C$ ,  $H_{12}^C = H_{21}^C$ ,  $F_{11} = F_{22}$ ,  $F_{12} = F_{21}$ , será:

$$E_{\text{total}} (\text{CNDO}/2) = (H_{11}^C + F_{11}) + (H_{12}^C + F_{12}) + \frac{1}{R}$$

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2) = \left( -\frac{I_s + A_s}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} - \gamma_{AB} + F_{11} \right) + \\ + \left( \beta_{AB}^0 \cdot S_{AB} + \beta_{AB}^0 \cdot S_{AB} - \frac{1}{2} \gamma_{AB} \right) + \frac{1}{R}$$

Esta expresión se puede simplificar, antes de sustituir  $\gamma_{AB}$  y  $S_{AB}$  por sus expresiones dependientes de R.

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2) = \left( -\frac{I_s + A_s}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} + F_{11} \right) + \left( 2 \beta_{AB}^0 \cdot S_{AB} - \frac{3}{2} \gamma_{AB} \right) + \frac{1}{R}$$

El primer sumando encerrado entre paréntesis no depende de R pero los otros dos términos sí. Sustituyendo  $\beta_{AB}^0$  por  $-0.331$  y  $\alpha$  por  $1.2$  y el resto de los términos por sus valores dependientes de R, nos queda:

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2) = \left( -\frac{I_s + A_s}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} + F_{11} \right) + \\ + \left( -0.662 \cdot \left( 1 + 1.2 \cdot R + \frac{1.44 \cdot R^2}{3} \right) \cdot e^{-1.2R} - \right. \\ \left. - \frac{3}{2} \frac{1}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{1.32 \cdot R}{8} + \frac{4.32}{4} R^2 + \frac{1}{6} 1.728 \cdot R^3 \right) e^{-2.4R} \right] \right) + \frac{1}{R}$$

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2) = \left( -\frac{I_s + A_s}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} + F_{11} \right) + \\ + \left( -0.662 - 0.7944 \cdot R - 0.31776 \cdot R^2 \right) \cdot e^{-1.2R} - \\ - \frac{1.5}{R} + \left( \frac{1.5}{R} + 2.475 + 1.62 \cdot R + 0.432 \cdot R^2 \right) e^{-2.4R} + \frac{1}{R}$$

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2) = \left( -\frac{I_s + A_s}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} + F_{11} \right) + \\ + \left( -0.662 - 0.7944 \cdot R - 0.31776 \cdot R^2 \right) \cdot e^{-1.2R} +$$

$$+ \left( \frac{1.5}{R} + 2.475 + 1.62 \cdot R + 0.432 \cdot R^2 \right) e^{-2.4R} - \frac{0.5}{R}$$

Hay que señalar que esta expresión es la que hay que derivar con respecto a  $R$ , estando las unidades dadas en unidades atómicas. Como se ve, el primer sumando no contribuye a la derivada, por ser constante, de manera que:

$$\frac{dE_{\text{total}}}{dR} = (0.31776 \cdot R + 0.381312 \cdot R^2) \cdot e^{-1.2R} + \left( -\frac{1.5}{R^2} - \frac{3.6}{R} - 4.32 - 3.024 \cdot R - 1.0368 \cdot R^2 \right) e^{-2.4R} + \frac{0.5}{R^2} = 0$$

Igualando a cero esta derivada, obtenemos la ecuación que determina  $R_{\text{eq}}$ . La resolución de esta ecuación es complicada y conviene recurrir a programas como el DERIVE. Si se hace así, el valor de  $R$  que hace cero la derivada (distancia de equilibrio) es:

$$R_e = 1.40933 \text{ u.a.} = 0.7458 \text{ \AA}$$

y resulta muy próximo al valor experimental ( $0.742 \text{ \AA}$ ).

**b)** La determinación analítica no suele utilizarse casi nunca para el cálculo de las distancias de equilibrio, pues las expresiones que habría que manejar en moléculas mayores que la del  $\text{H}_2$  serían terroríficas. El procedimiento habitualmente utilizado es el ajuste de un polinomio al valor de la energía total en varias distancias. En nuestro caso el polinomio es una parábola y el procedimiento es similar al del apartado b) del ejercicio 12.1.

En el apartado a) de este ejercicio se obtuvo la expresión de la energía total en función de la distancia en unidades atómicas, a partir de los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  dados en el enunciado:

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO}/2) = \left( -\frac{I_x + A_x}{2} - \frac{1}{2} \gamma_{AA} + F_{11} \right) + \left( -0.662 - 0.7944 \cdot R - 0.31776 \cdot R^2 \right) \cdot e^{-1.2R} +$$

$$+ \left( \frac{1.5}{R} + 2.475 + 1.62 \cdot R + 0.432 \cdot R^2 \right) e^{-2.4R} - \frac{0.5}{R}$$

Ahora, debemos calcular el valor de la energía total a las tres distancias, 1.2, 1.4 y 1.6 u.a. Introduciendo los valores de  $\chi_H$ ,  $\gamma_{AA}$  y  $F_{11}$ .

- $\chi_H = \left( -\frac{I_S + A_S}{2} \right) = -0.264 \text{ u.a.}$

- $\gamma_{AA} = \frac{5}{8} \alpha = \frac{5}{8} \cdot 1.2 = 0.75$

- $F_{11} = U_{SS}(A) + (P_B \gamma_{AB} + V_B(A)) + \left( P_A - \frac{1}{2} P_{11} \right) \gamma_{AA}$

- \*  $U_{SS}(A) = -\frac{I_S + A_S}{2} - \left( Z_A^c - \frac{1}{2} \right) \gamma_{AA} = -0.264 - \left( 1 - \frac{1}{2} \right) \cdot 0.75 = -0.6390$

- \*  $P_A = P_B = P_{11} = 1$

- \*  $V_A(B) = -Z_A^c \cdot \gamma_{AB} = -\gamma_{AB}$

con lo que:

$$F_{11} = -0.6390 + (\gamma_{AB} - \gamma_{AB}) + \left( \frac{1}{2} \right) 0.75 = -0.264$$

Con todos estos datos, el valor de la energía total es:

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO} / 2) = \left( -0.264 - \frac{1}{2} \cdot 0.75 - 0.264 \right) + \\ + \left( -0.662 - 0.7944 \cdot R - 0.31776 \cdot R^2 \right) \cdot e^{-1.2R} + \\ + \left( \frac{1.5}{R} + 2.475 + 1.62 \cdot R + 0.432 \cdot R^2 \right) e^{-2.4R} - \frac{0.5}{R}$$

Sólo nos queda sustituir los datos de las tres distancias para obtener los valores respectivos de las energías totales:

$$R_1 = 1.2 \text{ u.a.} \Rightarrow E_1 = -1.4576 \text{ u.a.}$$

$$R_2 = 1.4 \text{ u.a.} \Rightarrow E_2 = -1.4755 \text{ u.a.}$$

$$R_3 = 1.6 \text{ u.a.} \Rightarrow E_3 = -1.4653 \text{ u.a.}$$

Si el ajuste es mediante una parábola se puede escribir:

$$E_{\text{total}} \cong a_0 + a_1 R + a_2 R^2$$

Para calcular el valor de los coeficientes de la parábola, resolvemos el sistema de ecuaciones generado igual que en el problema 12.1:

$$E_1 = a_0 + a_1 R_1 + a_2 R_1^2$$

$$E_2 = a_0 + a_1 R_2 + a_2 R_2^2$$

$$E_3 = a_0 + a_1 R_3 + a_2 R_3^2$$

con lo que:

$$E_2 - E_1 = a_1 (R_2 - R_1) + a_2 (R_2^2 - R_1^2)$$

$$E_3 - E_2 = a_1 (R_3 - R_2) + a_2 (R_3^2 - R_2^2)$$

En nuestro caso, este sistema toma el valor:

$$-0.0179 = 0.2 a_1 + 0.52 a_2$$

$$0.0102 = 0.2 a_1 + 0.6 a_2$$

de manera que:

$$a_2 = 0.35125$$

$$a_1 = -1.00275$$

y sustituyendo en la primera ecuación:

$$-1.4576 = a_0 - 1.00275 \cdot 1.2 + 0.35125 \cdot 1.2^2 \Rightarrow a_0 = -0.7601$$

Por lo tanto, la expresión del ajuste realizado a una parábola con estos tres datos es:

$$E_{\text{total}} \cong -0.7601 - 1.00275 R + 0.35125 R^2$$

Para hallar la distancia de equilibrio basta derivar esta expresión de la energía total con respecto a la distancia e igualarla a cero, es decir:

$$\left( \frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial R} \right)_{R_e} = 0 \Rightarrow -1.00275 + 0.7025 R_e = 0$$

$$R_e = \frac{1.00275}{0.7025} = 1.4274 \text{ u.a.} \approx 0.7554 \text{ \AA}$$

Este valor de la distancia de equilibrio difiere bastante del valor experimental de  $0.742 \text{ \AA}$ . Para obtener un valor más aproximado se puede volver a hacer un ajuste a una parábola tomando tres distancias más próximas al mínimo como pueden ser:  $1.3$ ,  $1.4$  y  $1.5 \text{ \AA}$ , como se va a hacer en el próximo apartado.

c) El ajuste a una parábola para estas tres distancias se realiza de forma similar al apartado b). Vamos a calcular el valor de la energía total a estas tres distancias, e introduciendo los valores de  $\chi_H$ ,  $\gamma_{AA}$  y  $F_{11}$ , al igual que en el caso anterior. Así, obtenemos:

$$R_1 = 1.3 \text{ u.a.} \Rightarrow E_1 = -1.4711 \text{ u.a.}$$

$$R_2 = 1.4 \text{ u.a.} \Rightarrow E_2 = -1.4755 \text{ u.a.}$$

$$R_3 = 1.5 \text{ u.a.} \Rightarrow E_3 = -1.4730 \text{ u.a.}$$

Suponiendo:

$$E_{\text{total}} \cong a_0 + a_1 R + a_2 R^2$$

y operando igual que en el apartado b) obtenemos:

$$a_2 = 0.345$$

$$a_1 = -0.9755$$

$$a_0 = -0.786$$

esto es,

$$E_{\text{total}} \cong -0.786 - 0.9755 R + 0.345 R^2$$

Para hallar la distancia de equilibrio ya sólo es necesario derivar esta expresión de la energía total con respecto a la distancia e igualarla a cero, es decir:

$$\left( \frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial R} \right)_{R_e} = 0 \Rightarrow -0.9755 + 0.690 R_e = 0$$

$$R_e = \frac{0.9755}{0.69} = 1.4138 \text{ u.a.} \diamond 0.7482 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Este valor de la distancia de equilibrio se parece más al valor experimental de  $0.742 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , que en el apartado anterior en el que se había escogido tres puntos más distanciados, pero todavía es peor que el resultado analítico obtenido en el apartado a). Para obtener éste por vía numérica, hay que replantear ésta con datos más próximos aún al mínimo y manejarlos con mayor precisión.

**d)** En el caso del ajuste a una función cúbica el procedimiento es similar al de los dos apartados anteriores. Vamos a calcular el valor de la energía total a estas cuatro distancias, e introduciendo los valores de  $\chi_{H1}$ ,  $\gamma_{AA}$  y  $F_{11r}$ , al igual que en el caso anterior. Así, obtenemos:

$$R_1 = 1.2 \text{ u.a.} \Rightarrow E_1 = -1.4576 \text{ u.a.}$$

$$R_2 = 1.4 \text{ u.a.} \Rightarrow E_2 = -1.4755 \text{ u.a.}$$

$$R_3 = 1.6 \text{ u.a.} \Rightarrow E_3 = -1.4653 \text{ u.a.}$$

$$R_4 = 1.8 \text{ u.a.} \Rightarrow E_4 = -1.4394 \text{ u.a.}$$

Si el ajuste se quiere llevar a cabo mediante una cúbica:

$$E_{\text{total}} \cong a_0 + a_1 R + a_2 R^2 + a_3 R^3$$

Para calcular el valor de los coeficientes, debemos resolver el sistema de ecuaciones:

$$E_1 = a_0 + a_1 R_1 + a_2 R_1^2 + a_3 R_1^3$$

$$E_2 = a_0 + a_1 R_2 + a_2 R_2^2 + a_3 R_2^3$$

$$E_3 = a_0 + a_1 R_3 + a_2 R_3^2 + a_3 R_3^3$$

$$E_4 = a_0 + a_1 R_4 + a_2 R_4^2 + a_3 R_4^3$$

La resolución se puede hacer mediante métodos como el de sustitución, igualación, etc, o por la regla de Cramer o mediante la utilización de programas como el DERIVE. Si utilizamos este último, obtenemos los siguientes valores.

$$a_0 = -0.0657$$

$$a_1 = -2.51141$$

$$a_2 = 1.43625$$

$$a_3 = -0.258333$$

Por lo tanto, la expresión del ajuste realizado a una parábola con estos tres datos es:

$$E_{\text{total}} \cong -0.0657 - 2.51141 R + 1.43625 R^2 - 0.258333 R^3$$

Para hallar la distancia de equilibrio ya sólo es necesario derivar esta expresión de la energía total con respecto a la distancia e igualarla a cero, es decir:

$$\left( \frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial R} \right)_{R_e} = 0 \Rightarrow -2.51141 + 2.8725 R_e - 0.774999 R_e^2 = 0$$

Esta ecuación de segundo grado tiene *dos* soluciones:  $R = 1.41286$  u.a. y  $R = 2.29359$  u.a. . El valor que buscamos es el primero ya que es el único que cae dentro de los valores razonables. Luego:



$$R_e = 1.41286 \text{ u.a.} \simeq 0.7477 \text{ \AA}$$

Este valor de la distancia de equilibrio se parece más al valor analítico  $0.7458 \text{ \AA}$ , que los obtenidos en los apartados b) y c). Los cálculos "profesionales" de distancias de equilibrio de moléculas diatómicas suelen hacerse con ajustes de grado cuatro, debido a que la mejora obtenida con ajustes de mayor orden suele ser irrelevante.

### Problema 12.3



Mediante una programación adecuada de los cálculos realizados en el problema precedente, estudiar los efectos de cambiar el parámetro  $\beta_{Hr}^0$ , y el parámetro  $\alpha_{Hr}$ , sobre la distancia de equilibrio y los demás observables tratados en ese problema.

Como hemos visto en el ejercicio 12.1, en los métodos CNDO la energía total de una molécula se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{CNDO}} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q P_{pq} (H_{pq}^c + F_{pq})_{\text{CNDO}} + \sum_{M < N} f(R_{MN})$$

en la que el primer sumando es la *energía electrónica de valencia* y el segundo sumando es la energía de repulsión entre los "cores" de la molécula.

Como ya se ha visto también, para el caso de la molécula de  $H_2$  todos los términos de la matriz densidad  $P_{pq}$  valen la unidad y

$$f(R_{MN})_{\text{CNDO}/2} = \frac{\tilde{z}_1 \tilde{z}_2}{R_{12}} = \frac{1}{R}$$

Por lo tanto, la energía total del  $H_2$  es:

$$E_{\text{total}}(\text{CNDO} / 2) = H_{11}^c + F_{11} + H_{12}^c + F_{12} + \frac{1}{R}$$

pues se cumplen las igualdades:

$$F_{22} = F_{11}; \quad F_{21} = F_{12}; \quad H_{11}^c = H_{22}^c; \quad H_{12}^c = H_{21}^c.$$

Para los términos  $F_{pq}$  y en el caso de la molécula de hidrógeno, como  $P_1=P_2=1$ , es:

$$F_{11} = U_{11} + (P_2\gamma_{12} - Z_1\gamma_{12}) + \left(P_1 - \frac{1}{2}P_{11}\right)\gamma_{11} = U_{11} + \frac{1}{2}\gamma_{11}$$

$$F_{12} = \beta_{12}^0 \cdot S_{12} - \frac{1}{2}P_{12}\gamma_{12} = \beta_{12}^0 \cdot S_{12} - \frac{1}{2}\gamma_{12}$$

Para los términos  $H_{pq}^c$  se obtienen, de forma análoga, las expresiones:

$$H_{11}^c = U_{11} - \gamma_{12}$$

$$H_{12}^c = \beta_{12}^0 \cdot S_{12}$$

Si llamamos:  $\gamma_0$ ,  $\gamma$ ,  $S$ ,  $\beta_H$ ,  $U_H$  a:

- $\gamma_0 = \gamma_{11} = \gamma$  ( $R = 0$ ) (depende de  $\alpha_H$ )
- $\gamma = \gamma = \gamma_{12} = \gamma(R)$  (depende de  $\alpha_H$  y de  $R$ )
- $S = S_{12} = S(R)$  (depende de  $\alpha_H$  y de  $R$ )
- $\beta_H = \beta_{12}^0 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2}$  (constante)
- $U_H = U_{11} = U_{SS}(H) = -\frac{I+A}{2} - \frac{1}{2}\gamma_0$  (depende de  $\alpha_H$ )

la expresión de la energía total se reduce a:

$$E_{\text{total}} (\text{CNDO}/2) = 2 \cdot U_H - \frac{1}{2}\gamma_0 + 2 \cdot \beta_H \cdot S - \frac{3}{2}\gamma + \frac{1}{R}$$

en donde:

$$U_H = -0.264 - \frac{1}{2}\gamma_0$$

$$\gamma_0 = \frac{5}{8}\alpha_H$$

$$S = \left( 1 + x + \frac{x^2}{3} \right) e^{-x} \quad \text{con } x = \alpha_H R$$

$$\gamma = \frac{1}{R} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{11x}{8} + \frac{3}{4}x^2 + \frac{1}{6}x^3 \right) e^{-2x} \right] \quad \text{con } x = \alpha_H R$$

Una vez obtenida la energía total, se podría hallar la distancia de equilibrio para la molécula de hidrógeno sin más que derivar la expresión anterior con respecto a la distancia  $R$  e igualarla a cero. En este caso, el programa determinaría la distancia de equilibrio mediante el cálculo en sucesivas iteraciones del valor de esa primera derivada. El punto en que esta derivada es cero sería por lo tanto, el valor de la distancia de equilibrio buscada (véase problema 12.2.)

Sin embargo, aunque este procedimiento puede emplearse en este caso, no es utilizado normalmente para el cálculo de las distancias de equilibrio, debido a que las expresiones que habría que manejar en moléculas mayores que la del  $H_2$  serían inmanejables. El procedimiento habitualmente utilizado es el ajuste a un polinomio – por ejemplo una parábola – del valor de la energía total en varias distancias.

El esquema del programa puede ser, ajustando una parábola a los datos de energía a tres distancias:

- Con  $\alpha_H$  y  $\beta_H$  estándar:
  - \* Cálculo de la distancia de equilibrio ( $R_e$ ) a partir de tres valores razonables de distancia de enlace  $R$ , mediante un ajuste a una parábola, por ejemplo, 0.6, 0.75 y 0.9 Å.
  - \* Estimación de la constante de fuerza y de la energía de enlace o atomización.
- Cambio de los valores de  $\alpha_H$  y ver su efecto sobre las anteriores magnitudes.
- Cambio de los valores de  $\beta_H$  y ver su efecto sobre las anteriores magnitudes.

El programa en BASIC, denominado 12-2.BAS, puede verse en <http://www2.uca.es/dept/quimica/fisica/cuantica>. Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la tabla XII.1 Si se trabaja con él se observa que los resultados son muy aproximados a los obtenidos por métodos

analíticos. La desviación se debe principalmente a que el ajuste ha sido realizado con sólo tres puntos. Un método más depurado consiste en el ajuste de un número alto de puntos a un polinomio de tercer o cuarto grado por mínimos cuadrados.

$\alpha$	$\beta$	$R_e$ (Å) (exp: 0.74)	$E_{total}$ (eV) (exp: -32.0)	Cte. Fza (md/Å) (exp: 5.7)	$\Delta E_{atomiz}$ (eV) (exp: -4.8)
1.2	-0.300	0.78137	-39.053	10.67617	-4.278
1.2	-0.315	0.77369	-39.585	10.66933	-4.810
1.2	-0.331	0.76549	-40.157	10.66205	-5.382
1.2	-0.375	0.74288	-41.752	10.64205	-6.978
1.2	-0.4	0.73000	-42.674	10.63070	-7.900

**Tabla 12.1.** Algunos resultados del programa 12-2.BAS. Obsérvese que los parámetros ( $\beta$  en los ejemplos) que dan el mejor valor de una magnitud no son los mejores para la otra.

**Problema 12.4**



Determinar el valor de las *integrales de momento*:

$$\int (ns)z(np_z)d\tau \text{ y } \int (np_z)z(nd_{z^2})d\tau$$

que aparecen en el cálculo CNDO de los momentos dipolares.

- a) Con orbitales de Slater
- b) Con orbitales *hidrogenoides* con  $n=3$ .

a) Integral de momento  $\int (ns)z(np_z)d\tau$ . Los orbitales de Slater "ns" son:

$$\chi_{ns}(r, \theta, \varphi) = R_{ns}(r) \cdot F_{ns}(\theta, \varphi) = N \cdot r^{n^* - 1} \cdot \exp(-\alpha \cdot r) \cdot (4\pi)^{-1/2}$$

y los orbitales "np<sub>z</sub>":

$$\chi_{np_z}(r, \theta, \varphi) = R_{np_z}(r) \cdot F_{np_z}(\theta, \varphi) = N \cdot r^{n^* - 1} \cdot \exp(-\alpha \cdot r) \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{-1/2} \cos \theta$$

en donde  $\alpha = \frac{Z}{n^*}$ , y N es la constante de normalización radial:

$$N = \left( \frac{(2\alpha)^{2n^* + 1}}{(2n)!} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Como se ve, esta constante sólo depende del número cuántico principal efectivo  $n^*$  y de la carga nuclear Z. Por lo tanto, los orbitales de Slater  $ns$  y los  $np$  tienen iguales sus constantes de normalización radiales.

La integral de momento  $\int (ns)z(np_z)d\tau$  para orbitales de Slater será, por consiguiente:

$$\iiint R_{ns}(r)F_{ns}(\theta, \varphi)r \cos \theta R_{np_z}(r)F_{np_z}(\theta, \varphi)r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi =$$

$$\iiint N^2 (4\pi)^{-1/2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} r^{2n^* + 1} \exp(-2\alpha r) \sin \theta \cos^2 \theta dr d\theta d\varphi =$$

$$\iiint (3)^{-1/2} N^2 r^{2n^* + 1} \exp(-2\alpha r) \sin \theta \cos^2 \theta dr d\theta d\varphi =$$

$$\left(\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right) N^2 \int_0^\infty r^{2n^* + 1} \exp(-2\alpha r) dr \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

La resolución de las dos primeras integrales da:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

$$\int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta \, d\theta = - \int_1^{-1} \cos^2 \theta \, d(\cos \theta) = - \left[ \frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^\pi = - \left( -\frac{1}{3} - \frac{1}{3} \right) = \frac{2}{3}$$

La integral dependiente de  $r$  puede obtenerse mediante la tabla 6 del texto de teoría "Elementos de Mecánica Cuántica Molecular". Su valor es:

$$\int_0^\infty r^{2n^*+1} \exp(-2\alpha r) \, dr = \frac{(2n^*+1)!}{(2\cdot\alpha)^{2n^*+2}}$$

Por lo tanto, la integral buscada vale:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \right) \cdot \frac{(2\cdot\alpha)^{2n^*+1}}{(2n^*)!} \cdot \frac{(2n^*+1)!}{(2\cdot\alpha)^{2n^*+2}} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi = \\ & = \left( \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \right) \cdot \frac{(2\cdot\alpha)^{2n^*+1}}{(2n^*)!} \cdot \frac{(2n^*+1)(2n^*)!}{(2\cdot\alpha)(2\cdot\alpha)^{2n^*+1}} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi = \\ & \int (ns)z(np_z) \, d\tau = \frac{2n^*+1}{2\sqrt{3}\alpha} \end{aligned}$$

**Integral de momento**  $\int (np_z)z(nd_{z^2}) \, d\tau$ . La resolución de la otra integral de momento puede hacerse de forma parecida a la primera. Los orbitales de Slater del tipo  $nd_{z^2}$  se representan por expresiones del tipo:

$$\chi_{nd_{z^2}} = R_{nd_{z^2}} F_{nd_{z^2}} = N r^{n^*-1} \exp(-\alpha r) \left( \frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

Luego, la integral de momento  $\int (ns)z(nd_{z^2}) \, d\tau$  para orbitales de Slater será:

$$\iiint R_{np_z}(r) F_{np_z}(\theta, \varphi) r \cos \theta R_{nd_{z^2}}(r) F_{nd_{z^2}}(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi =$$

$$\iiint N^2 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} r^{2n^*+1} \exp(-2\alpha r) \operatorname{sen} \theta \cos^2 \theta (3 \cos^2 \theta - 1) dr d\theta d\varphi =$$

$$\left(\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right) N^2 \int_0^\infty r^{2n^*+1} \exp(-2\alpha r) dr \int_0^\pi \operatorname{sen} \theta (3 \cos^4 \theta - \cos^2 \theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

La resolución de las dos primeras integrales es:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

$$\int_0^\pi \operatorname{sen} \theta (3 \cos^4 \theta - \cos^2 \theta) d\theta = - \int_1^{-1} 3 \cos^4 \theta d(\cos \theta) + \int_1^{-1} \cos^2 \theta d(\cos \theta) =$$

$$= - \left[ \frac{3 \cos^5 \theta}{5} \right]_0^\pi + \left[ \frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^\pi = - \left( -\frac{3}{5} - \frac{3}{5} \right) + \left( -\frac{1}{3} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{15}$$

La integral dependiente de  $r$  es la misma que en el caso anterior:

$$\int_0^\infty r^{2n^*+1} \exp(-2\alpha r) dr = \frac{(2n^*+1)!}{(2\alpha)^{2n^*+2}}$$

Por lo tanto, la integral de momento buscada vale:

$$\left(\frac{\sqrt{15}}{8\pi}\right) \cdot \frac{(2\alpha)^{2n^*+1}}{(2n^*)!} \cdot \frac{(2n^*+1)!}{(2\alpha)^{2n^*+2}} \cdot \frac{8}{15} \cdot 2\pi =$$

$$= \left(\frac{\sqrt{15}}{8\pi}\right) \cdot \frac{(2\alpha)^{2n^*+1}}{(2n^*)!} \cdot \frac{(2n^*+1)(2n^*)!}{(2\alpha)(2\alpha)^{2n^*+1}} \cdot \frac{8}{15} \cdot 2\pi =$$

$$\int (np_z)z (nd_{z^2}) d\tau = \frac{2n^*+1}{\sqrt{15}\alpha}$$

b) **Integral de momento**  $\int (ns)z(np_z) d\tau$  para hidrogenoides con  $n=3$ .

Si se utilizan orbitales hidrogenoides, la resolución es similar pero cambian las expresiones que definen cada uno de los tipos de orbitales. Ahora son del tipo:

$$\chi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = N \left( \sum_{k=0}^{n-\ell-1} A_k \rho^k \right) \rho^{\ell} \exp(-\rho/n) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

en donde  $\rho = \frac{Z}{a_0} r$ . Para los orbitales 3s será:

$$\chi(r, \theta, \varphi) = R_{3,0}(r) Y_0^0 = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{2\rho^2}{27} - \frac{2\rho}{3} + 1 \right) \exp(-\rho/3) \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

y para los orbitales del tipo 3p<sub>z</sub>:

$$\chi(r, \theta, \varphi) = R_{3,1}(r) Y_1^0(\theta) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{\rho^2}{6} - \rho \right) \exp(-\rho/3) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

Obsérvese que se ha cambiado el signo al polinomio con respecto al que se toma habitualmente. Ello permite comparar más fácilmente los resultados con los obtenidos al emplear orbitales de Slater.

Luego, la integral de momento  $\int (3s)z(3p_z) d\tau$  para orbitales hidrogenoides,

haciendo el cambio de  $r = \frac{a_0}{Z} \rho$  y  $dr = \frac{a_0}{Z} d\rho$ , será:

$$\begin{aligned} & \iiint R_{3,0}(r) Y_0^0 \cdot r \cos \theta \cdot R_{3,1}(r) Y_1^0(\theta) \cdot r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi = \\ & \frac{4}{81\sqrt{6\pi}} \frac{a_0}{Z} \int_0^{\infty} \left( \frac{\rho^2}{81} - \frac{5\rho^6}{27} + \frac{5\rho^5}{6} - \rho^4 \right) \exp(-2\rho/3) d\rho \int_0^{\pi} \sin \theta \cos^2 \theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \end{aligned}$$

La realización de las dos primeras integraciones conduce a:



$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

$$\int_0^\pi \sin\theta \cos^2\theta d\theta = -\int_1^{-1} \cos^2\theta d(\cos\theta) = -\left[\frac{\cos^3\theta}{3}\right]_0^\pi = -\left(-\frac{1}{3} - \frac{1}{3}\right) = \frac{2}{3}$$

La integral dependiente de  $\rho$  se puede descomponer en otras cuatro, resolubles mediante la tabla 4 del libro de teoría. Su valor es, finalmente:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \left( \frac{\rho^7}{81} - \frac{5\rho^6}{27} + \frac{5\rho^5}{6} - \rho^4 \right) \exp(-2\rho/3) d\rho = \\ & \int_0^\infty \frac{\rho^7}{81} \exp(-2\rho/3) d\rho - \int_0^\infty \frac{5\rho^6}{27} \exp(-2\rho/3) d\rho + \\ & + \int_0^\infty \frac{5\rho^5}{6} \exp(-2\rho/3) d\rho - \int_0^\infty \rho^4 \exp(-2\rho/3) d\rho = \\ & = \frac{1}{81} \frac{7!}{\left(\frac{2}{3}\right)^8} - \frac{5}{27} \frac{6!}{\left(\frac{2}{3}\right)^7} + \frac{5}{6} \frac{5!}{\left(\frac{2}{3}\right)^6} - \frac{4!}{\left(\frac{2}{3}\right)^5} = \\ & = \frac{25515}{16} - \frac{18225}{8} + \frac{18225}{16} - \frac{729}{4} = \frac{2187}{8} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la integral de momento con orbitales hidrogenoides  $3s$  y  $3p_z$  vale:

$$\int (3s)_z (3p_z) d\tau = \frac{4}{81\sqrt{6}\pi} \frac{a_0}{Z} \frac{2187}{8} \frac{2}{3} 2\pi = 3\sqrt{6} \frac{a_0}{Z}$$

Si llamamos  $\alpha = \frac{Z}{3a_0}$  al exponente de los orbitales:

$$\int (3s)_z (3p_z) d\tau = \frac{\sqrt{6}}{\alpha} \cong \frac{2.45}{\alpha}$$

mientras que el valor con orbitales de Slater hubiera sido:  $\frac{7}{2\sqrt{3}\alpha} \cong \frac{2.02}{\alpha}$

**Integral de momento**  $\int (np_z)z (nd_{z^2})d\tau$  para  $n=3$ . La resolución de la otra integral de momento es muy similar. El orbital hidrogenoide  $3d_z^2$  se representan por la expresión:

$$\chi_{3d_z^2} = R_{3,2}(r) Y_{2,0}(\theta) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 \exp(-\rho/3) \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

Luego, la integral de momento  $\int (3p_z)z (3d_{z^2})d\tau$  para orbitales hidrogenoides, haciendo el cambio de  $r = \frac{a_0}{Z}\rho$  y  $dr = \frac{a_0}{Z}d\rho$ , será:

$$\begin{aligned} & \int R_{3,1}(r) Y_1^0(\theta) r \cos\theta R_{3,2}(r) Y_2^0(\theta) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \\ & \frac{2}{2187\sqrt{3}\pi} \cdot \frac{a_0}{Z} \int_0^\infty \left(\frac{\rho^7}{6} - \rho^6\right) \exp(-2\rho/3) d\rho \cdot \\ & \int_0^\pi \sin\theta (3\cos^4\theta - \cos^2\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \end{aligned}$$

La resolución de cada una de las integrales es:

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi \\ & \int_0^\pi \sin\theta (3\cos^4\theta - \cos^2\theta) d\theta = -\int_1^{-1} 3\cos^4\theta d(\cos\theta) + \int_1^{-1} \cos^2\theta d(\cos\theta) = \\ & = -\left[\frac{3\cos^5\theta}{5}\right]_0^\pi + \left[\frac{\cos^3\theta}{3}\right]_0^\pi = -\left(-\frac{3}{5} - \frac{3}{5}\right) + \left(-\frac{1}{3} - \frac{1}{3}\right) = \frac{6}{5} - \frac{2}{3} = \frac{8}{15} \end{aligned}$$

La integral dependiente de  $\rho$  se puede descomponer en dos, resolubles mediante la tabla 4 del texto de teoría. Su valor es:

$$\int_0^\infty \left(\frac{\rho^7}{6} - \rho^6\right) \exp(-2\rho/3) d\rho =$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\rho^7}{6} \exp(-2\rho/3) d\rho - \int_0^{\infty} \rho^6 \exp(-2\rho/3) d\rho =$$

$$= \frac{1}{6} \frac{7!}{\left(\frac{2}{3}\right)^8} - \frac{6!}{\left(\frac{2}{3}\right)^7} = \frac{688905}{32} - \frac{98415}{8} = \frac{295245}{32}$$

Por lo tanto, la integral de momento con orbitales hidrogenoides vale:

$$\int (3p_z)_z (3d_{z^2}) dt = \frac{2}{2187\sqrt{3}\pi} \frac{a_0}{Z} \frac{295245}{32} \frac{8}{15} 2\pi = 3\sqrt{3} \frac{a_0}{Z}$$

Definiendo  $\alpha = \frac{Z}{3a_0}$  resulta

$$\langle 3p_z | z | 3d_{z^2} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{\alpha} \cong \frac{1.73}{\alpha}$$

mientras que el valor con orbitales de Slater hubiera sido:  $\frac{7}{\sqrt{15}\alpha} \cong \frac{1.81}{\alpha}$ .

### Problema 12.5



Emplear el programa AVEMO para estimar la distribución de carga y el momento dipolar en las moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3$ , y  $\text{H}_2\text{CO}$ , usando geometrías estándar. Los momentos dipolares experimentales de estas moléculas son 1.8; 1.5 y 2.3 Debyes, respectivamente.

Para todas las moléculas seleccionamos en las líneas del programa AVEMO lo siguiente:

- MÉTODO DE CÁLCULO: CNDO
- APAREAMIENTO: Apareados (Ninguna de las tres moléculas es paramagnética).
- CARGA NETA DEL SISTEMA: 0 (Todas son neutras).

- MULTIPLICIDAD DEL ESTADO: 1 (= número de electrones desapareados, más uno)
  - CLASE DE DATOS: 1. Coordenadas : 1. Angstrom
  - CLASE DE RESULTADOS: Se señala todo.
  - DATOS GENERALES: 1. CNDO/2. y en este punto se accede a una pantalla donde se seleccionan las coordenadas cartesianas para cada uno de los átomos de las correspondientes moléculas. Empleamos los datos de la tabla 7 del tema 12 de "Elementos de Mecánica Cuántica Molecular" en cuanto a distancias y ángulos.
- \* **Molécula de H<sub>2</sub>O.** Las coordenadas cartesianas correspondientes a la geometría estándar ( $d_{OH} \cong 0.96 \text{ \AA}$  ;  $\alpha_{HOH} \cong 109.5^\circ$ ), y suponiendo la molécula en el plano XY, con un enlace sobre el eje OX, aparecen en la tabla siguiente:

Nº de Orden	X	Y	Z	Z <sub>nuclear</sub>
1	0	0	0	8
2	0.96	0	0	1
3	$0.96 \cos(109.5^\circ) = -0.320$	$0.96 \sin(109.5^\circ) = 0.905$	0	1

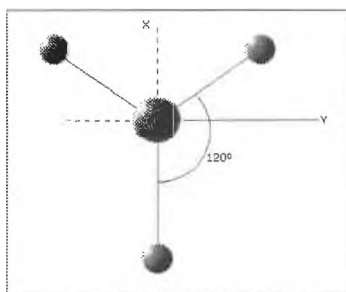
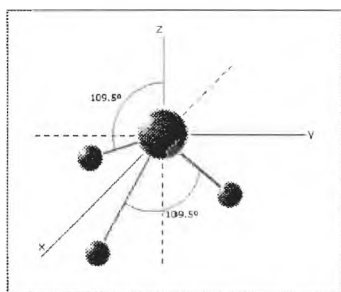
Los resultados que se obtienen con el programa AVEMO son:

Método CNDO/2		
Momento dipolar (Debyes)		2.09662
Distribución de carga	O	-0.290
	H	+0.145

El valor experimental del momento dipolar del agua es de 1.8 Debyes, esto es un 14 % más bajo que el calculado. La diferencia se debe a dos

factores: en primer lugar, el método CNDO no es exacto. En segundo lugar, la geometría utilizada difiere de la experimental, en la que la distancia es de  $0.96 \text{ \AA}$  pero el ángulo vale  $104^\circ$ . Este segundo factor es bastante menos importante que el primero.

\* **Molécula de  $\text{NH}_3$ .** En las siguientes figuras se muestra la geometría espacial del amoníaco, así como su proyección en un plano perpendicular a su eje de simetría.



Las coordenadas cartesianas obtenidas con la geometría estándar son:

Nº de Orden	X	Y	Z	Z <sub>nuclear</sub>
1	0	0	0	7
2	$1.01 \cdot \text{sen}(109.5^\circ) \cdot \cos(0^\circ) = 0.9521$	$1.01 \cdot \text{sen}(109.5^\circ) \cdot \text{sen}(0^\circ) = 0$	$1.01 \cdot \cos(109.5^\circ) = -0.3371$	1
3	$1.01 \cdot \text{sen}(109.5^\circ) \cdot \cos(120^\circ) = -0.4760$	$1.01 \cdot \text{sen}(109.5^\circ) \cdot \text{sen}(120^\circ) = 0.8245$	$1.01 \cdot \cos(109.5^\circ) = -0.3371$	1
4	$1.01 \cdot \text{sen}(109.5^\circ) \cdot \cos(240^\circ) = -0.4760$	$1.01 \cdot \text{sen}(109.5^\circ) \cdot \text{sen}(240^\circ) = -0.8245$	$1.01 \cdot \cos(109.5^\circ) = -0.3371$	1

Ejecutando el programa se obtienen los siguientes resultados:

Método CNDO/2		
Momento dipolar (Debyes)		1.97488
Distribución de carga	N	-0.245
	H	+0.082

El valor experimental del momento dipolar es de 1.5 Debyes, esto es un 24 % más bajo. Como en el caso anterior, la diferencia se debe a la inexactitud del método y a que la geometría utilizada difiere de la experimental, para la cual la distancia es de  $1.02 \text{ \AA}$  (en vez de 1.01) y el ángulo de  $109.0^\circ$  (en vez de  $109.5^\circ$ ).

\* **Molécula de  $\text{H}_2\text{CO}$ .** Las coordenadas cartesianas obtenidas con la geometría estándar son:

Nº de Orden	X	Y	Z	Z <sub>nuclear</sub>
1	0	0	0	6
2	1.22	0	0	8
3	$1.08 \cdot \cos(120^\circ) =$ -0.54	$1.08 \cdot \sin(120^\circ) =$ 0.935	0	1
4	$1.08 \cdot \cos(240^\circ) =$ -0.54	$1.08 \cdot \sin(240^\circ) =$ -0.935	0	1

Ejecutando el programa se obtienen los siguientes resultados:

Método CNDO/2		
Momento dipolar (Debyes)		1.97124
	O	-0.187
Distribución de carga	C	+0.145
	H	-0.011

El valor experimental del momento dipolar es de 2.3 Debyes y difiere en un 14.3 % del calculado. La diferencia se debe, como en los casos anteriores, tanto al método empleado como a que la geometría utilizada difiere de la experimental, en la que la distancia C-O es de  $1.21 \text{ \AA}$  (en vez de 1.22), la distancia C-H es de  $1.12 \text{ \AA}$  (en vez de 1.08) y el ángulo HCO es de  $123^\circ$  (en vez de  $120^\circ$ ).

### Problema 12.6



**Emplear el programa AVEMO para determinar la distancia O-H y el ángulo H-O-H que hacen mínima la energía de una molécula de agua. Comparar el momento dipolar y la distribución de carga correspondientes a esta geometría con los resultados obtenidos empleando la geometría estándar (Tabla 7).**

Para conocer la geometría de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  que hace mínima la energía, debemos partir de una geometría inicial razonable, cuyas coordenadas debemos introducir en el programa AVEMO, dentro de la línea de DATOS GENERALES.

En dicha molécula, como los posibles enlaces se formarían entre los orbitales del oxígeno:  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , y los  $1s$  de cada uno de los hidrógenos, y sólo los orbitales  $2p_i$  son direccionales, se puede partir de una geometría inicial en la que el oxígeno sea el átomo central y los hidrógenos formen con el oxígeno un ángulo de  $90^\circ$ . Si en el programa se trabaja en

angstrom se puede partir de una distancia arbitraria de  $1 \text{ \AA}$ . Otra alternativa es partir de la geometría estándar usada en el problema anterior.

Una vez que empezamos a trabajar con el programa seleccionamos, en las líneas del menú principal:

- MÉTODO DE CÁLCULO: CNDO
- APAREAMIENTO: Apareados (No es una molécula paramagnética).
- CARGA NETA DEL SISTEMA: 0
- MULTIPLICIDAD DEL ESTADO: 1
- CLASE DE DATOS: 1. Coordenadas : 1. Angstrom
- CLASE DE RESULTADOS: Se selecciona todo, marcándolo con una cruz ("enter") en cada ítem.
- DATOS GENERALES: 1. CNDO/2. y en este punto se accede a una pantalla de coordenadas. Se seleccionan las coordenadas cartesianas, escribiendo para cada uno de los átomos:

Nº de Orden	X	Y	Z	Z <sub>solucionar</sub>
1	0	0	0	8
2	1	0	0	1
3	0	1	0	1

- OTRAS OPCIONES: Minimizar.

Ejecutando el programa se obtienen los siguientes resultados:



Método CNDO/2		
Distancia de enlace calculada ( $\text{Å}$ )		1.0287
Ángulo de enlace calculado ( $^\circ$ )		104.29
Momento dipolar (Debyes)		2.11209
Poblaciones {	O	6.266
	H	0.867
Cargas netas {	O	-0.266
	H	+0.133

Si se utilizase la geometría estándar que aparece en la tabla 7 del tema 12 del texto "Elementos de Mecánica Cuántica Molecular", es decir, una distancia O-H de  $0.96 \text{ Å}$  y un ángulo de  $109.5^\circ$ , estaríamos partiendo de la siguiente geometría:

Nº de Orden	X	Y	Z	Z <sub>nuclear</sub>
1	0	0	0	8
2	0.96	0	0	1
3	0.96 $\cos(109.6^\circ) =$ -0.322	0.96 $\text{sen}(109.6^\circ) =$ 0.904	0	1

Con esta geometría estándar se obtienen los siguientes resultados:

Método CNDO/2		
Distancia de enlace estándar (Å)		0.96
Ángulo de enlace estándar (°)		109.5
Momento dipolar (Debyes)		2.09538
Poblaciones {	O	6.290
	H	0.855
Cargas netas {	O	-0.290
	H	+0.145

Si se comparan los resultados obtenidos con ambas geometrías, se observa que la influencia de "optimizar" la geometría sobre el cálculo del momento dipolar o de la distribución de carga es poco importante.

### Problema 12.7



**Comparar, empleando el programa AVEMO, los resultados de calcular las propiedades de la molécula de oxígeno O<sub>2</sub> mediante los métodos CNDO e INDO. ¿Tendrá esta molécula sus electrones apareados o desapareados? (Experimentalmente, se sabe que los electrones están desapareados, pues la molécula de oxígeno es paramagnética).**

Para la molécula de O<sub>2</sub> consideraremos dos posibilidades:

1. La molécula tiene todos sus electrones apareados, y por lo tanto su multiplicidad es 1 y sería *diamagnética*.

2. La molécula tiene un par de electrones desapareados, con lo que la multiplicidad es 3 ( $M= 2S+1$ ) y sería *paramagnética*.

Podría pensarse en la posibilidad de un desapareamiento mayor, pero por el mismo procedimiento que aplicamos a los casos  $M = 1$  y  $M = 3$ , puede verse que la energía sería muy alta.

Si empleamos el **método CNDO** para conocer cuál de las formas es más estable, seleccionaremos en el programa las siguientes condiciones:

1. En este primer caso se escogerá:
  - MÉTODO DE CÁLCULO: CNDO
  - APAREAMIENTO: Apareados.
  - CARGA NETA DEL SISTEMA: 0
  - MULTIPLICIDAD DEL ESTADO: 1
  - CLASE DE DATOS: 1. Coordenadas: 1. Angstrom
  - CLASE DE RESULTADOS: Se señala todo.
  - DATOS GENERALES: 1. CNDO/2. y en este punto se accede a una pantalla donde se seleccionan las coordenadas cartesianas de cada uno de los átomos de oxígeno. Se puede emplear como distancia de partida la de la tabla 7 del tema 12 de "Elementos de Mecánica Cuántica Molecular",  $1.21 \text{ \AA}$ , con lo que las coordenadas serían:

Nº de Orden	X	Y	Z	Z <sub>nuclear</sub>
1	0	0	0	8
2	1.21	0	0	8

- Por último, en OTRAS OPCIONES se señala *Minimización*, con lo que el programa buscará automáticamente la geometría de mínima energía.

2. En este segundo caso, seleccionamos:

- MÉTODO DE CÁLCULO: CNDO
- APAREAMIENTO: Desapareados.
- CARGA NETA DEL SISTEMA: 0
- MULTIPLICIDAD DEL ESTADO: 3
- CLASE DE DATOS: 1. Coordenadas: 1. Angstrom
- CLASE DE RESULTADOS: Se señala todo.
- DATOS GENERALES: 1. Se anotan la misma geometría de partida que en el caso anterior.
- OTRAS OPCIONES: Minimización.

Una vez ejecutado el programa en cada uno de los casos, se deben comparar las energías totales obtenidas, para conocer cual de las dos situaciones es la más estable. En la tabla siguiente se indica el valor de esta magnitud, así como de algunas otras que nos han parecido interesantes señalar.

MÉTODO	M	d (Å)	E <sub>total</sub> (eV)	E <sub>enisco</sub> (eV)	μ (Debyes)
CNDO	1	1.1319	-1001.5055	-14.438	0
CNDO	3	1.1319	-1001.5055	-14.438	0

Se ve en la tabla que el método *CNDO* no es capaz de discernir cual de las dos situaciones es la más estable, ya que la energía total obtenida (así como le resto de magnitudes moleculares) resultan iguales para una u otra multiplicidad. Ello es debido a que las aproximaciones del CNDO son demasiado drásticas como para dar cuenta de esta diferencia. No ocurre lo mismo cuando se emplea el **método INDO** para estudiar ambas situaciones.

Usando el programa AVEMO con este método, y realizando el cálculo para las dos multiplicidades del mismo modo que se ha visto con el CNDO, se obtiene:

MÉTODO	M	d (Å)	E <sub>total</sub> (eV)	E <sub>antec</sub> (eV)	μ (Debyes)
INDO	1	1.1396	-955.1151	28.953	0
INDO	3	1.1395	-956.4474	27.621	0

Con el método INDO se observa que la energía resulta un poco menor si la molécula de O<sub>2</sub> tiene los electrones desapareados, lo que concuerda con el hecho experimental de que dicha molécula sea paramagnética.

En general el método INDO es mejor que el CNDO, ya que desprecia menos integrales que éste. No obstante pueden encontrarse excepciones debidas a que la parametrización estándar del método INDO no fue realizada por Pople et al. de forma tan cuidadosa como la del método CNDO.

### Problema 12.8



A partir de los orbitales CNDO/2 de la molécula de agua:

$$|\varphi_1\rangle = 0.862 \cdot |2s\rangle + 0.069 \cdot |p_z\rangle + 0.355 \cdot (|h_1\rangle + |h_2\rangle)$$

$$|\varphi_2\rangle = 0.759 \cdot |p_y\rangle + 0.461 \cdot (|h_1\rangle - |h_2\rangle)$$

$$|\varphi_3\rangle = 0.316 \cdot |2s\rangle - 0.848 \cdot |p_z\rangle - 0.301 \cdot (|h_1\rangle + |h_2\rangle)$$

$$|\varphi_4\rangle = |p_x\rangle$$

obtenidos con los núcleos situados en las coordenadas (en u.a.):

$$O: (0;0;0); H_1: (0;1.431;1.108); H_2: (0;-1.431;1.108), \text{ u.a.}$$

calcular:

a) La matriz densidad  $P_{pq}$  de la molécula, las poblaciones electrónicas

de sus átomos, y los índices de Wiberg de sus enlaces.

b) El momento dipolar de la molécula haciendo un uso estricto de la aproximación ZDO.

c) El momento dipolar incluyendo el momento de hibridación. Comparar con el valor experimental  $\mu = 1.85$  Debyes (1 u.a.  $\approx 2.541$  Debyes).

a) Los elementos de la matriz densidad de un sistema de electrones apareados están dados por la expresión:

$$P_{rs} = \sum_i 2 c_{ip} c_{iq}$$

en la que el factor 2 proviene del doble uso de cada orbital  $\phi_i(\vec{r}) = \sum c_{ip} \chi_p(\vec{r})$ , una vez con espín  $\alpha$  y otra vez con espín  $\beta$ . Como el enunciado del ejercicio, indica el coeficiente de cada uno de los orbitales de base en cada orbital molecular, lo único que tenemos que hacer es sustituir valores. Empezando por los elementos de la diagonal:

$$P_{ss} = 2 \cdot (0.862 \cdot 0.862 + 0.316 \cdot 0.316) = 1.6858$$

$$P_{p_x p_x} = 2 \cdot 1 \cdot 1 = 2$$

$$P_{p_y p_y} = 2 \cdot 0.759 \cdot 0.759 = 1.1522$$

$$P_{p_z p_z} = 2 \cdot (0.069 \cdot 0.069 + (-0.848) \cdot (-0.848)) = 1.4477$$

$$P_{h_1 h_1} = 2 \cdot (0.355 \cdot 0.355 + 0.461 \cdot 0.461 + (-0.301) \cdot (-0.301)) = 0.8583$$

$$P_{h_2 h_2} = 2 \cdot (0.355 \cdot 0.355 + (-0.461) \cdot (-0.461) + (-0.301) \cdot (-0.301)) = 0.8583$$

Por su parte, los elementos no diagonales  $P_{pq}$  ( $p \neq q$ ) resultan ser:

$$P_{s p_x} = P_{p_x s} = 2 \cdot (0.862 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0.316 \cdot 0 + 0 \cdot 0) = 0$$

$$P_{s p_y} = P_{p_y s} = 2 \cdot (0.862 \cdot 0 + 0 \cdot 0.759 + 0.316 \cdot 0 + 0 \cdot 0) = 0$$

$$P_{sp_z} = P_{p_zs} = 2 \cdot (0.862 \cdot 0.069 + 0 \cdot 0 + 0.316 \cdot (-0.848) + 0 \cdot 0) = -0.4170$$

$$P_{sh_1} = P_{h_1s} = 2 \cdot (0.862 \cdot 0.355 + 0 \cdot 0.461 + 0.316 \cdot (-0.301) + 0 \cdot 0) = 0.4218$$

$$P_{sh_2} = P_{h_2s} = 2 \cdot (0.862 \cdot 0.355 + 0 \cdot (-0.461) + 0.316 \cdot (-0.301) + 0 \cdot 0) = 0.4218$$

$$P_{p_xp_y} = P_{p_y p_x} = 2 \cdot (0 \cdot 0 + 0 \cdot 0.759 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = 0$$

$$P_{p_xp_z} = P_{p_z p_x} = 2 \cdot (0 \cdot 0.069 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot (-0.848) + 1 \cdot 0) = 0$$

$$P_{p_xh_1} = P_{h_1 p_x} = 2 \cdot (0 \cdot 0.355 + 0 \cdot 0.461 + 0 \cdot (-0.301) + 1 \cdot 0) = 0$$

$$P_{p_xh_2} = P_{h_2 p_x} = 2 \cdot (0 \cdot 0.355 + 0 \cdot (-0.461) + 0 \cdot (-0.301) + 1 \cdot 0) = 0$$

$$P_{p_y p_z} = P_{p_z p_y} = 2 \cdot (0 \cdot 0.069 + 0.759 \cdot 0 + 0 \cdot (-0.848) + 0 \cdot 0) = 0$$

$$P_{p_y h_1} = P_{h_1 p_y} = 2 \cdot (0 \cdot 0.355 + 0.759 \cdot 0.461 + 0 \cdot (-0.301) + 0 \cdot 0) = 0.6998$$

$$P_{p_y h_2} = P_{h_2 p_y} = 2 \cdot (0 \cdot 0.355 + 0.759 \cdot (-0.461) + 0 \cdot (-0.301) + 0 \cdot 0) = -0.6998$$

$$\begin{aligned} P_{p_z h_1} = P_{h_1 p_z} &= 2 \cdot (0.069 \cdot 0.355 + 0 \cdot 0.461 + (-0.848) \cdot (-0.301) + 0 \cdot 0) = \\ &= 0.5596 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{p_z h_2} = P_{h_2 p_z} &= 2 \cdot (0.069 \cdot 0.355 + 0 \cdot (-0.461) + (-0.848) \cdot (-0.301) + 0 \cdot 0) = \\ &= 0.5595 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{h_1 h_2} = P_{h_2 h_1} &= 2 \cdot 0.355 \cdot 0.355 + 2 \cdot 0.461 \cdot (-0.461) + 2 \cdot (-0.301) \cdot (-0.301) + \\ &+ 2 \cdot 0 \cdot 0 = 0.0082 \end{aligned}$$

(la pequeña diferencia entre  $P_{p_z h_1} = 0.5596$  y  $P_{p_z h_2} = 0.5595$  se debe simplemente a los errores de redondeo. Tomaremos 0.5595 para ambos términos).

Luego, la **matriz densidad**  $P_{pq}$  correspondiente a las funciones de base en el orden  $s, p_x, p_y, p_z, h_1, h_2$ , es:

$$P_{pq} \approx \begin{pmatrix} 1.6858 & 0 & 0 & -0.4170 & 0.4218 & 0.4218 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1.1522 & 0 & 0.6998 & -0.6998 \\ -0.4170 & 0 & 0 & 1.4477 & 0.5595 & 0.5595 \\ 0.4218 & 0 & 0.6998 & 0.5595 & 0.8583 & 0.0082 \\ 0.4218 & 0 & -0.6698 & 0.5595 & 0.0082 & 0.8583 \end{pmatrix}$$

Las **poblaciones electrónicas** de cada uno de los átomos están determinadas por la suma de los elementos  $P_{pp}$  correspondientes al átomo considerado:

$$P_A = \sum_{p \in A} P_{pp}$$

En el caso del átomo de Oxígeno:

$$P_O = P_{ss} + P_{p_x p_x} + P_{p_y p_y} + P_{p_z p_z} = 6.286$$

como el oxígeno posee sólo 6 electrones de valencia, se ve que la formación de la molécula le aporta un 28.6% de electrón "extra". Ello no quiere decir que el oxígeno tenga una carga fraccionaria sino simplemente, que hay una probabilidad del 28.6% de encontrar uno de más que, evidentemente procederá de los átomos de hidrógeno.

Para cada uno de los átomos de **Hidrógeno**, su población será:

$$P_{H_1} = P_{H_2} = P_{h_1 h_1} = 0.858$$

Cada uno tiene un "deficit" de 0.142 e, es decir de un 14.2% de electrón, que cede al átomo de oxígeno al formarse la molécula.

El **Índice de Wiberg** de cada enlace AB está dado por la expresión:

$$W_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} P_{pq}$$



Calculemos, en primer lugar, el índice de Wiberg correspondiente al enlace del átomo de oxígeno con uno de los de hidrógeno, por ejemplo  $h_1$ :

$$W_{OH_1} = \sum_{p \in O} \sum_{q \in H_1} P_{pq}^2 = P_{sh_1}^2 + P_{p_x h_1}^2 + P_{p_y h_1}^2 + P_{p_z h_1}^2$$

$$W_{OH_1} = 0.4218^2 + 0^2 + 0.6998^2 + 0.5595^2 = 0.9807$$

Para el enlace del oxígeno con el otro átomo de hidrógeno, el índice de Wiberg toma ese mismo valor, como cabría esperar por ser equivalentes los enlaces:

$$W_{OH_2} = 0.4218^2 + 0^2 + (-0.6998)^2 + 0.5595^2 = 0.9807$$

¿Existe enlace entre el par de átomos de hidrógeno? El cálculo del correspondiente índice de Wiberg nos indica que no:

$$W_{H_1 H_2} = \sum_{p \in H_1} \sum_{q \in H_2} P_{pq}^2 = P_{h_1 h_2}^2 = 0.0096^2 = 0.00009$$

Se observa que para esta geometría, que es muy próxima a la de mínima energía,  $W_{HH} \cong 0$ ,  $W_{OH} \cong 1$ . Es decir, los enlaces están sólo entre oxígeno e hidrógeno, y son *enlaces sencillos* ( $0.9807 \cong 1$ ).

b) Si hacemos un uso estricto de la Aproximación ZDO, el cálculo del momento dipolar se limita al empleo de la expresión:

$$\bar{p} = \sum_M (Z_M^c - P_M) \cdot \bar{R}_M$$

ya que habría que despreciar todas las integrales con  $p \neq q$  en la expresión general:

$$\bar{p} = \sum_A Z_A^c \bar{R}_A - \sum_p \sum_q P_{pq} \int \chi_p^* \bar{r} \chi_q d\tau$$

Desarrollando la expresión ZDO en sus tres componentes:

$$\bar{p} = (Z_O^c - P_O) \cdot \bar{R}_O + (Z_{H_1}^c - P_{H_1}) \cdot \bar{R}_{H_1} + (Z_{H_2}^c - P_{H_2}) \cdot \bar{R}_{H_2}$$

Los distintos vectores  $\bar{R}_X$  ( $X = O, H_1, H_2$ ) se obtienen a partir de las coordenadas de cada uno de los átomos, de manera que:

$$\bar{R}_O = 0 \cdot \bar{i} + 0 \cdot \bar{j} + 0 \cdot \bar{k}$$

$$\bar{R}_O = 0 \cdot \bar{i} + 0 \cdot \bar{j} + 0 \cdot \bar{k}$$

$$\bar{R}_{H_2} = 0 \cdot \bar{i} - 1.431 \cdot \bar{j} + 1.108 \cdot \bar{k}$$

Como  $Z_O^c = 6, Z_{H_1}^c = Z_{H_2}^c = 1, P_O = 6.2857$  y  $P_{H_1} = P_{H_2} = 0.8597$ , la expresión se transforma en:

$$\bar{p} = (6 - 6.2857) \cdot \bar{R}_O + (1 - 0.8583) \cdot \bar{R}_{H_1} + (1 - 0.8583) \cdot \bar{R}_{H_2}$$

$$\bar{p} = -0.2857 \cdot \bar{R}_O + 0.1403 \cdot \bar{R}_{H_1} + 0.1403 \cdot \bar{R}_{H_2}$$

$$\begin{aligned} \bar{p} = & -0.2857 \cdot (0 \cdot \bar{i} + 0 \cdot \bar{j} + 0 \cdot \bar{k}) + \\ & + 0.1403 \cdot (0 \cdot \bar{i} + 1.431 \cdot \bar{j} + 1.108 \cdot \bar{k}) + \\ & + 0.1403 \cdot (0 \cdot \bar{i} - 1.431 \cdot \bar{j} + 1.108 \cdot \bar{k}) = \end{aligned}$$

$$\bar{p} = 0.2834 \cdot 1.108 \cdot \bar{k} = 0.3140 \cdot \bar{k}$$

$$|p| = 0.3131 \text{ u.a.} \approx 0.796 \text{ Debyes}$$

c) Si incluimos el momento de hibridación en el cálculo del momento dipolar, debemos añadir al valor ZDO la corrección:

$$\bar{p}_{\text{hib.}} = - \sum_A \sum_{p \in A} \sum_{q \in A} P_{pq} \int \chi_p^* \bar{r} \chi_q d\tau$$

que corresponde a retener en la expresión general del momento dipolar los términos con  $p \neq q$  que corresponden a funciones con igual centro y despreciar los que corresponden a centros diferentes. En nuestro caso esta corrección se traduce en:

$$\begin{aligned}
 \bar{p}_{\text{hib.}} = & - \left( P_{sp_x} \int \chi_s^* \bar{r} \chi_{p_x} d\tau + P_{sp_y} \int \chi_s^* \bar{r} \chi_{p_y} d\tau + P_{sp_z} \int \chi_s^* \bar{r} \chi_{p_z} d\tau \right) - \\
 & - \left( P_{p_x s} \int \chi_{p_x}^* \bar{r} \chi_s d\tau + P_{p_y s} \int \chi_{p_y}^* \bar{r} \chi_s d\tau + P_{p_z s} \int \chi_{p_z}^* \bar{r} \chi_s d\tau \right) - \\
 & - \left( P_{p_x p_y} \int \chi_{p_x}^* \bar{r} \chi_{p_y} d\tau + P_{p_x p_z} \int \chi_{p_x}^* \bar{r} \chi_{p_z} d\tau + \right. \\
 & \left. + P_{p_y p_x} \int \chi_{p_y}^* \bar{r} \chi_{p_x} d\tau + P_{p_z p_x} \int \chi_{p_z}^* \bar{r} \chi_{p_x} d\tau \right) - \\
 & - \left( P_{p_y p_z} \int \chi_{p_y}^* \bar{r} \chi_{p_z} d\tau + P_{p_z p_y} \int \chi_{p_z}^* \bar{r} \chi_{p_y} d\tau \right)
 \end{aligned}$$

Si se observa el valor de los términos de  $P_{pq}$  que son necesarios para hacer el cálculo, se ve que todos son iguales a cero, excepto  $P_{sp_z}$  y  $P_{p_z s}$  que toman el valor de  $-0.4170$ . Esto lleva consigo que sólo se tengan que calcular los momentos de hibridación del tipo:  $\int (ns)z(np_z)d\tau$ , en donde  $n$  vale 2. Para orbitales 2s y 2p de Slater ( $N_s r \exp(-\alpha r)$  y  $N_p r \exp(-\alpha r) \cos\theta$ ), estas integrales valen (recuérdese el problema 12.4):

$$\int \phi_{2s} z \phi_{2p_z} dz = N_s N_p \int_0^\infty r^5 \cdot \exp(-2\alpha r) dr \iint \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi$$

$$\int (ns)z(np_z)d\tau = \frac{2n^7 + 1}{2\sqrt{3}\alpha}$$

en donde  $\alpha$  es el exponente correspondiente a la función de Slater que representa los orbitales y tiene igual valor para el 2s y el 2p. En nuestro caso, la parte radial de ambos orbitales sería:

$$R_{2s} = R_{2p} = \left( \frac{\tilde{Z}^5}{24} \right)^{1/2} r \exp\left( \frac{-\tilde{Z}r}{2} \right)$$

en donde:

$$\tilde{Z}_s = \tilde{Z}_{2p} = Z - 1.70 - 0.35 \cdot (n_{2s} + n_{2p} - 1) = 4.55$$

$$\alpha = \frac{Z}{2} = 2.275$$

y por lo tanto:

$$\int (2s)z(2p_z)d\tau = \frac{2 \cdot 2 + 1}{2\sqrt{3} \cdot 2.275} = 0.6344$$

La contribución al momento dipolar correspondiente a la hibridación entre los orbitales s y p vale, por consiguiente:

$$\begin{aligned} \bar{p}_{\text{hib.}} &= - \left( P_{sp_z} \int (2s)z(2p_z)d\tau + P_{p_zs} \int (2s)z(2p_z)d\tau \right) \cdot \bar{k} = \\ &= -(-0.4170 \cdot 0.6344 - 0.4170 \cdot 0.6344) \bar{k} = \\ &= 0.5291 \cdot \bar{k} \text{ (u. a.)} \end{aligned}$$

y, el momento dipolar total, teniendo en cuenta este término:

$$\bar{p} = \bar{p}_{ZDO} + \bar{p}_{\text{hib.}} = (0.3131 + 0.5291) \cdot \bar{k} = 0.8422 \cdot \bar{k} \text{ u.a.}$$

esto es 2.14 Debyes en dirección del eje de la molécula. Se observa que el momento dipolar calculado mediante el uso estricto de la aproximación ZDO (0.796 Debyes) se aleja mucho del valor experimental de 1.85 Debyes, pero que la inclusión de este término mejora bastante el resultado (del 57% de error al 16%). Por eso en los métodos semiempíricos se tiene en cuenta siempre el momento de hibridación.

Hay que señalar que el valor de este término correspondiente a la hibridación entre orbitales de tipo s y p, ó p y d, es especialmente significativo en aquellas moléculas que poseen pares de electrones no compartidos, como es el caso de la molécula de agua. En moléculas sin pares no compartidos, el efecto es bastante menor.

**NOTA:** Si usa el programa AVEMO para la resolución de este ejercicio encontrará pequeñas diferencias numéricas en todos los valores. Ello se debe simplemente a que el programa trabaja en doble precisión, mientras que nuestros cálculos se han realizado redondeando los elementos  $P_{pq}$  y las integrales.

**Problema 12.9**



**A partir de los datos de la Tabla 5, estimar la energía de enlace de la molécula de formaldehído  $H_2CO$  y acotar el error del valor que se obtenga. (Utilice el programa REGRE del disquete).**

En la tabla 6 del libro de "Elementos de Mecánica Cuántica Molecular", aparecen los datos que se reflejan a continuación:

Molécula	Energía enlace (eV)		
	CNDO/2	S-W	Experimental
$H_2$	5.4	4.7	4.8
$Li_2$	14.7	0.5	1.1
$C_2$	27.3	11.8	6.4
$O_2$	17.4	6.5	5.2
LiH	5.9	2.6	2.5
CH	9.6	4.4	3.6
OH	6.3	3.2	4.6
CO	22.2	9.9	11.2
$H_2O$	14.5	8.1	10.1
$CO_2$	35.8	15.9	16.9
$O_3$	28.9	13.3	6.3
$NH_3$	24.4	11.4	12.9
$H_2CO$	35.3	15.6	¿?

Para estimar el valor de la energía del  $H_2CO$  se puede hacer un estudio de la correlación entre los valores experimentales y los calculados por cada uno de los métodos, y extrapolar sus resultados a esta molécula. Por ejemplo, si correlacionamos los datos del CNDO con los experimentales, mediante el programa REGRE, de tal modo que la variable  $x$  corresponde a los datos CNDO y la variable  $y$  a los experimentales, obtenemos la recta de regresión:

$$E_{\text{exp}} \text{ (eV)} \cong 0.33 \cdot E_{\text{CNDO}/2} + 1.31$$

con una desviación típica de 3,47 eV. La correlación mediante un polinomio de mayor grado no disminuye *significativamente* la desviación típica, luego la relación lineal es la adecuada.

El valor extrapolado para la molécula de formaldehído a partir de la recta de correlación de los datos CNDO será:

$$E(\text{H}_2\text{CO}) \cong 0.33 \cdot 35.3 + 1.31 = 12.96 \text{ eV}$$

Como el error estándar del ajuste era 3.47 eV tomaremos (redondeando):

$$E(\text{H}_2\text{CO}) \cong 13.0 \pm 3.5 \text{ eV}$$

Si se recurre a la correlación con los datos obtenidos a partir de la parametrización de Sichel-Witehead, se obtiene:

$$E_{\text{exp}} \text{ (eV)} \cong 0.80 \cdot E_{\text{SW}} + 0.96$$

con una desviación típica de 2,79 eV. El valor extrapolado para la molécula de formaldehído, con esta parametrización, es:

$$E(\text{H}_2\text{CO}) \cong 0.80 \cdot 5.6 + 0.96 = 13.44 \text{ eV}$$

$$E(\text{H}_2\text{CO}) \cong 13.4 \pm 2.8 \text{ eV}$$

Tenemos ahora dos valores posibles:  $E(\text{H}_2\text{CO}) = (13.0 \pm 3.5) \text{ eV}$  con CNDO/2 y  $E(\text{H}_2\text{CO}) = (13.4 \pm 2.8) \text{ eV}$  con el CNDO-SW. Un valor mejor que cualquiera de los dos es la media ponderada entre ambos:

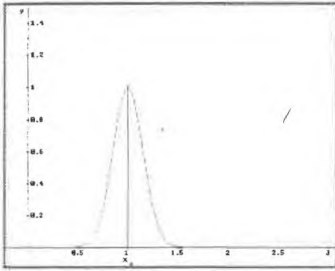
$$\bar{E}_{\text{calculada}} = \frac{w_1 E_1 + w_2 E_2}{w_1 + w_2}$$

con los pesos  $w_i$  inversamente proporcionales a los cuadrados de los errores.

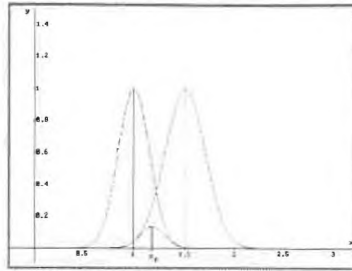
Esta forma de operar se justifica de la siguiente manera:

Si una serie de datos experimentales se ajusta a una campana de gauss con centro en " $x_a$ ", la probabilidad de que salga un cierto valor " $x$ " es

proporcional a  $\exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_a}{\sigma_a}\right)^2\right)$ , siendo  $\sigma_a$  el error estándar.



**Figura 12.1.** La distribución de los cálculos independientes de una misma magnitud suele ajustarse a una gaussiana.



**Figura 12.2.** El producto de dos gaussianas de distintos centros es otra gaussiana centrada en un punto intermedio.

Si tenemos *dos* estimaciones independientes " $x_a$ " y " $x_b$ " con errores estándar  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$ , la probabilidad de que salga " $x$ " es proporcional al producto:

$$P(x) = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_a}{\sigma_a}\right)^2\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_b}{\sigma_b}\right)^2\right) = \exp(-\alpha_a x_a^2) \exp(-\alpha_b x_b^2)$$

Pero el producto de dos gaussianas es otra gaussiana centrada en P:

$$\exp(-\alpha_a x_a^2) \cdot \exp(-\alpha_b x_b^2) = \Lambda \exp(-\alpha_p x_p^2)$$

en donde:

$$\alpha_p = \alpha_a + \alpha_b$$

y

$$x_p = \frac{\alpha_a x_a + \alpha_b x_b}{\alpha_a + \alpha_b}$$

siendo  $\alpha_i = \frac{1}{2\sigma_i^2}$ . Por lo tanto el error estándar promedio valdrá:

$$\sigma_p^2 = \frac{\sigma_a^2 \cdot \sigma_b^2}{\sigma_a^2 + \sigma_b^2}$$

y el valor promedio:

$$x_p = \frac{\frac{x_a}{\sigma_a^2} + \frac{x_b}{\sigma_b^2}}{\frac{1}{\sigma_a^2} + \frac{1}{\sigma_b^2}}$$

Así por lo tanto, los valores de los pesos serán:

$$w_1 = \frac{1}{3.47^2} = 8.305 \cdot 10^{-2}$$

$$w_2 = \frac{1}{2.79^2} = 12.847 \cdot 10^{-2}$$

con lo que, para la molécula de formaldehído:

$$E_{\text{formaldehído}} = \frac{8.305 \cdot 10^{-2} \cdot 12.96 + 12.847 \cdot 10^{-2} \cdot 13.44}{8.305 \cdot 10^{-2} + 12.847 \cdot 10^{-2}} = 13.25 \text{ eV}$$

y su error estándar:

$$\sigma = \sqrt{\frac{3.47^2 \cdot 2.79^2}{3.47^2 + 2.79^2}} = 2.17$$

Por lo tanto, el valor de la Energía de Enlace calculada se expresará como:

$$E_{\text{formaldehído}} = (13.3 \pm 2.2) \text{ eV}$$

### Problema 12.10



Los orbitales moleculares CNDO-localizados obtenidos en el texto para la molécula de agua describen a sus dos pares de electrones "no compartidos" mediante funciones muy distintas:

$$\begin{aligned} \varphi_3^{\text{loc}} &= -0.799 |2s\rangle - 0.602 |p_z\rangle \\ \varphi_4^{\text{loc}} &= 1.000 |p_x\rangle \end{aligned}$$

Convertir estas funciones en dos orbitales que sean simétricamente equivalentes.



La forma más fácil de obtener orbitales simétricamente equivalentes es mediante una combinación lineal de los dos orbitales originales. Se ve por simple inspección que basta sumar y restar  $\phi_4^{\text{loc}} = |p_x\rangle$  al orbital  $\phi_3^{\text{loc}}$  para obtener dos orbitales con igual participación de  $s$ ,  $p_x$  y  $p_z$ :

$$\psi_\lambda = \phi_3^{\text{loc}} \pm \phi_4^{\text{loc}} = 0.799|2s\rangle - 0.602|p_z\rangle + (-1)^\lambda |p_x\rangle \quad (\lambda = 1, 2)$$

Ahora bien, los orbitales  $\psi_1$  y  $\psi_2$  obtenidos no están normalizados. Normalizándolos:

$$\psi_\lambda = N_\lambda (\phi_3^{\text{loc}} \pm \phi_4^{\text{loc}})$$

$$\int \psi_\lambda^* \psi_\lambda d\tau = N_\lambda^2 \int (\phi_3^{\text{loc}} \pm \phi_4^{\text{loc}})^2 d\tau = 1$$

$$N_\lambda^2 \left[ \underbrace{\int (\phi_3^{\text{loc}})^2 d\tau}_1 + \underbrace{\int (\phi_4^{\text{loc}})^2 d\tau}_1 \pm 2 \underbrace{\int \phi_3^{\text{loc}} \phi_4^{\text{loc}} d\tau}_0 \right] = 1$$

$$N_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\lambda = 1, 2)$$

En definitiva, los orbitales simétricamente equivalentes serían:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3^{\text{loc}} + \phi_4^{\text{loc}}) = 0.565|s\rangle - 0.426|p_z\rangle + 0.707|p_x\rangle$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3^{\text{loc}} - \phi_4^{\text{loc}}) = 0.565|s\rangle - 0.426|p_z\rangle - 0.707|p_x\rangle$$

y cada uno de ellos permite describir un par de electrones no compartidos del átomo de oxígeno del agua. Junto a los orbitales que describen los enlaces (véase el libro *"Elementos de Mecánica Cuántica Molecular"*):

$$\phi_1 = 0.320|s\rangle + 0.537|p_y\rangle + 0.425|p_z\rangle + 0.665|h_1\rangle - 0.003|h_2\rangle$$

$$\phi_2 = 0.320|s\rangle - 0.537|p_y\rangle + 0.425|p_z\rangle + 0.003|h_1\rangle + 0.665|h_2\rangle$$

permiten dar una descripción de la estructura electrónica de la molécula de agua "paralela" a la descripción de la Química tradicional. No obstante, no

debe olvidarse que los orbitales individuales *no tienen existencia real*. Son solamente "herramientas" para construir la  $\Psi_{\text{electrónica total}}$ , cuyo cuadrado  $\Psi_{\text{el}}^* \Psi_{\text{el}}$  es lo que tiene verdadero significado físico.

## Capítulo XIII:

# Una Axiomática de la Mecánica Cuántica

- *Principios, postulados y teoremas*
- *Postulados I, II y III: La estática de la Mecánica Cuántica*
- *Cuarto postulado: La evolución de los sistemas mecanocuánticos*

## Teoría Básica

### 13.1 Principios, postulados y teoremas

Los conceptos básicos de la axiomática de la Mecánica Cuántica son:

- *Sistema*: parte del universo en que se centra nuestro interés. Puede ser *abierto, cerrado o aislado*, según sean sus limitaciones para intercambiar materia y/o energía con el medio.
- *Observable*: cualquier magnitud medible relacionada con el sistema.
- *Estado*: situación física de un sistema en un instante dado. Se define mediante una función de las coordenadas y del tiempo llamada *función de estado*, que para nosotros es la función de ondas de Schrödinger.
- *Operador*: símbolo que aplicado a una función la transforma en otra. Es lineal cuando:

$$\hat{A}(C_1f_1 + C_2f_2) = C_1\hat{A}f_1 + C_2\hat{A}f_2 \quad (13.1)$$

siendo  $C_1$  y  $C_2$  constantes y  $f_1$  y  $f_2$  funciones arbitrarias.

### 13.2 Postulados I, II y III: La estática de la Mecánica Cuántica

#### 13.2.1 Primer postulado: Operadores.

*A cada observable de un sistema corresponde un operador lineal y hermítico.*

Un operador se llama *hermítico* cuando para cualquier pareja de funciones  $(f, g)$  a las que pueda aplicarse, se cumple que:

$$\int f^* \hat{A} g \, d\tau = \int g (\hat{A} f)^* \, d\tau \quad (13.2)$$

Cuando el observable considerado procede de la Mecánica Clásica, el operador se construye a partir de las fórmulas de ésta, aplicando las *Reglas de Schrödinger*. Si el observable no posee análogo clásico, el operador ha de "inventarse". Las Reglas de Schrödinger son:

- Cada coordenada cartesiana  $x_i$  se sustituye por el operador: "multiplicar por  $x_i$ ".
- Cada momento cartesiano  $p_i$  se sustituye por el operador: " $-i \hbar \partial / \partial x_i$ ".
- A la suma de coordenadas o momentos le corresponde el operador "suma".
- Al producto de coordenadas o momentos le corresponde el operador "producto simetrizado", que está dado por la expresión:

$$\frac{1}{2} (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) \quad (13.3)$$

y sólo coincide con el producto sencillo si los operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  *conmutan*.

Que los operadores correspondientes a observables sean hermíticos equivale a que *tengan todos sus valores propios reales*:

$$\hat{A} \text{ HERMÍTICO} \Leftrightarrow \forall a, \text{ TAL QUE } \hat{A}\psi = a\psi, \quad a \in \mathbb{R} \quad (13.4)$$

(el símbolo matemático  $\forall$  aplicado a una variable significa "para todo valor de esta variable").

**13.2.2 Segundo postulado: Valores propios.** *Los únicos valores que pueden resultar de la medida de un observable cuyo operador sea  $\hat{A}$ , son valores propios de la ecuación:*

$$\hat{A}\psi = a \cdot \psi \quad (13.5)$$

En general, cuando un operador actúa sobre una función el resultado no es una simple multiplicación por un número. Pero pueden existir algunas funciones, llamadas *funciones propias del operador*, para las que la igualdad (13.5) sea válida. El número "a" que corresponde a cada función propia es su "valor propio".

**Función Delta de Dirac.** Según el segundo postulado los únicos valores posibles para la posición, serían los valores propios de la ecuación:

$$x \cdot \psi = a \cdot \psi \quad (13.6)$$

que escrita en la forma:

$$(x - a) \cdot \psi = 0 \quad (13.7)$$

indica que las funciones propias deberían ser cero en todo el espacio, excepto en el punto  $x=a$ , en el cual podrían tomar cualquier valor. Ninguna función ordinaria puede cumplir estas condiciones, pero resulta válido definir las funciones propias del operador coordenada mediante un límite llamado *función delta de Dirac*:

$$\delta(x - a) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \left( \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp \left( - \left( \frac{x - a}{\sigma} \right)^2 \right) \right) \quad (13.8)$$

el cual representa muy bien a una función propia del operador posición con valor propio "a". Es importante notar que la condición de normalización de la delta de Dirac es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) dx = 1 \quad (13.9)$$

Ésta es una condición distinta de la habitual, pero el cambio merece la pena pues confiere a la función  $\delta(x-a)$  propiedades que en ciertos casos resultan más importantes que mantener la condición de normalización cuadrática habitual. La principal propiedad consiste en que *cualquiera que sea la función  $f(x)$ , se cumple que:*

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) \cdot f(x) dx = f(a) \quad (13.10)$$

### 13.2.3 Tercer postulado: Valores medios.

Si la función de estado es  $\psi$ , la media de una serie de determinaciones del observable cuyo operador sea  $\hat{A}$  tendrá el valor:

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi} = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (13.11)$$

cuando el número de medidas tienda a infinito.

La dispersión de las medidas en torno a la media se puede evaluar aplicando la fórmula de la desviación cuadrática media  $\Delta a = \sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}$ , en la que  $\langle a^2 \rangle$  representa el valor medio del observable cuyo operador sea  $\hat{A}^2$ . Aplicando la definición (13.11) al operador  $\hat{A}^2$  se demuestra que cuando  $\psi$  es propia de  $\hat{A}$ , la desviación  $\Delta a = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2$  es nula, lo que significa que al medir el observable se obtendrá siempre el mismo valor:

$$a = \frac{\hat{A}\psi}{\psi} \quad (\Delta a = 0) \quad (13.12)$$

Se puede demostrar también que la recíproca de esta propiedad también es cierta: Siempre que se conozca un observable con exactitud, la función de estado ha de ser propia de su operador.

### 13.3 Cuarto postulado: Evolución de los sistemas mecanocuánticos

Los tres primeros postulados estudiados se aplican a los sistemas "en un instante dado". El cuarto postulado permite determinar la evolución de estos sistemas cuando se conoce su estado en un instante inicial:

En un sistema aislado, la función de estado  $\psi$  evoluciona con arreglo a la ecuación:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (13.13)$$

siendo  $\hat{H}$  el operador correspondiente a la energía total del sistema.

La ecuación (13.13) es precisamente la de Schrödinger, y el operador  $\hat{H}$  es el *Hamiltoniano*, que puede obtenerse a partir de la fórmula clásica de la energía mediante las reglas de Schrödinger (Primer Postulado).

La combinación del cuarto postulado con el tercero y con la condición de *hermiticidad* de los operadores correspondientes a observables, permite deducir la forma en que dependen del tiempo los valores medios de la Mecánica Cuántica. Se obtiene:

$$i \hbar \frac{\partial \langle \hat{A} \rangle_{\Psi}}{\partial t} = \int \Psi^* [\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A}] \Psi \, d\tau + i \hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_{\Psi} \quad (13.14)$$

Los operadores del tipo  $(\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A})$  se llaman *conmutadores*, y están directamente relacionados con el Principio de Incertidumbre. Según (13.14) cualquier observable cuyo operador  $\hat{A}$  "conmute" con el hamiltoniano, esto es tal que:

$$\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A} = [\hat{A}, \hat{H}] = 0 \quad (13.15)$$

y que no dependa del tiempo:

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0 \quad (13.16)$$

tiene que ser una constante del movimiento.

### 13.3.1 Bases ortonormales completas y Quinto Postulado

Dado un conjunto de funciones  $\{\psi\} = \mathcal{E}$  que en Mecánica Cuántica es el formado por las funciones de estado posibles para el sistema, una "base" es cualquier subconjunto  $\{\varphi_n\} \subset \mathcal{E}$ , formado por funciones independientes, que resulte adecuado para expresar como combinación lineal cualquier función  $\psi$  que pertenezca a  $\mathcal{E}$ :

$$\psi \approx \sum_n C_n \varphi_n \quad (13.17)$$

Si esta expresión se puede cumplir *exactamente* para *cualquier* función  $\psi \in \mathcal{L}^2$  la base se llama *completa*.

Una base, sea o no completa, se llama *ortonormal* si, cualquiera que sean sus funciones,  $\varphi_m$  y  $\varphi_n$ , se cumple:

$$\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau = \delta_{mn} \quad (13.18)$$

Cuando se emplean bases ortonormales, los coeficientes  $C_n$  del desarrollo (13.17) pueden calcularse de forma sencilla:

$$\int \varphi_m^* \psi d\tau = \sum_n C_n \int \varphi_m^* \varphi_n d\tau = C_n \quad (13.19)$$

Las *bases ortonormales completas* son objeto de un Quinto Postulado (opcional) de la Mecánica Cuántica, que dice:

*Si el operador  $\hat{A}$  corresponde a un observable de un sistema, sus funciones propias permiten formar bases ortonormales completas para el conjunto de funciones de estado del sistema.*

Una propiedad que resulta útil para juzgar la exactitud alcanzada al truncar un desarrollo en base ortonormal, es que *si la función desarrollada está normalizada con la condición habitual  $\int |\psi|^2 dx = 1$ , y la base  $\{\varphi_n\}$  es ortonormal, entonces los coeficientes  $C_n$  del desarrollo (13.17) cumplen la condición:*

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n^2 = 1 \quad (13.20)$$

*cuando la igualdad sea exacta, y la condición:*

$$\sum_{n=1}^N C_n^2 \leq 1 \quad (13.21)$$

*si el desarrollo se trunca en el término N-simo.*



## Ejercicios Resueltos

## Problema 13.1



Escribir, aplicando las reglas de Schrödinger:

- a) El operador hamiltoniano de un átomo polieletrónico sometido a un campo eléctrico externo, considerando el núcleo fijo.
- b) El operador hamiltoniano de un electrón en un campo electromagnético de potencial escalar  $V(\vec{r}, t)$  y potencial vector  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ . El hamiltoniano clásico es en este caso:

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e \cdot V(\vec{r}, t)$$

- a) El operador hamiltoniano resulta ser la suma del operador que evalúa la energía cinética  $\hat{T}$  más el que evalúa la energía potencial  $\hat{V}$ .

Para un sistema polieletrónico el operador  $\hat{T}$  es la suma de los cuadrados de los impulsos de cada una de las partículas, es decir:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{m_i}$$

Si se considera el núcleo fijo, la suma sólo se refiere a los electrones.

Para obtener el operador  $\hat{V}$ , en el átomo polieletrónico además del potencial eléctrico externo  $V(\vec{r}, t)$ , debemos considerar todas las interacciones electrostáticas, tanto atracciones electrón-núcleo como repulsiones electrón-electrón. Luego el operador  $\hat{V}$  vendrá dado por la expresión:

$$\hat{V} = ZeV(\vec{R}, t) - e \sum_i V(\vec{r}_i, t) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Z}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

siendo  $V(\vec{r}, t)$  el potencial *externo* aplicado al átomo. Por lo tanto, el operador hamiltoniano será:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{m_i} + ZeV(\vec{R}, t) - e \sum_i V(\vec{r}_i, t) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Z}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

**b)** En este caso, el operador hamiltoniano para *un* electrón sometido a un potencial escalar  $V(\vec{r}, t)$  y a un potencial vector  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  de la forma:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_x(t) \cdot \vec{e}_x + A_y(t) \cdot \vec{e}_y + A_z(t) \cdot \vec{e}_z$$

será:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e \cdot V(\vec{r}, t)$$

Desarrollando el cuadrado  $\left( \hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2$  :

$$\left( \hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 = \hat{p} \cdot \hat{p} + \frac{e^2}{c^2} \vec{A} \cdot \vec{A} - \frac{2e}{c} \hat{p} \cdot \vec{A}$$

No sabemos si los operadores  $\hat{p}$  y  $\vec{A}$  conmutan. Por consiguiente, el último término de la expresión se debe expresar como *producto simetrizado*. Por lo tanto debe escribirse:

$$\left( \hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 + \frac{e^2}{c^2} (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) - \frac{2e}{c} \left[ \frac{1}{2} (\hat{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{p}) \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 + \frac{e^2}{c^2} (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) - \\
 &\quad - \frac{e}{c} (\hat{p}_x \cdot A_x + \hat{p}_y \cdot A_y + \hat{p}_z \cdot A_z + A_x \hat{p}_x + A_y \hat{p}_y + A_z \hat{p}_z)
 \end{aligned}$$

Luego el hamiltoniano buscado es:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 + \frac{e^2}{c^2} (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) - \right. \\
 & \left. - \frac{e}{c} (\hat{p}_x A_x + \hat{p}_y A_y + \hat{p}_z A_z + A_x \hat{p}_x + A_y \hat{p}_y + A_z \hat{p}_z) \right] + e \cdot V(\vec{r}, t)
 \end{aligned}$$

### Problema 13.2

Demostrar que el operador  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  es hermítico para las funciones  $f(x)$  que se anulen en  $x=\pm\infty$ , pero el operador  $\frac{\partial}{\partial x}$  no lo es.

Un operador es hermítico cuando para cualquier pareja de funciones  $(f, g)$  a las que pueda aplicarse, se cumple que:

$$\int f^* \hat{A} g \, dx = \int g (\hat{A} f)^* \, dx$$

En el primer caso, tenemos que demostrar que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) g(x) \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \left( -i\hbar \frac{\partial f^*(x)}{\partial x} \right) \, dx$$

La primera integral la resolvemos por partes  $\left( \int u dv = uv - \int v du \right)$  eligiendo  $f^*(x)=u$  y  $g(x)=v$ , de manera que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \left( -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) g(x) dx = -i \hbar [f^*(x)g(x)]_{-\infty}^{\infty} + i \hbar \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{\partial f^*(x)}{\partial x} dx$$

como  $[f^*(x)g(x)]_{-\infty}^{\infty} = 0$  por anularse estas funciones en  $x = \pm\infty$ , obtenemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \left( -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) g(x) dx = +i \hbar \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{\partial f^*(x)}{\partial x} dx$$

como queríamos demostrar.

Nótese que si no hubiera sido por la presencia del término “ $-i \hbar$ ” en el operador, se habría obtenido, al calcular la integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) g(x) dx = [f^*(x)g(x)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{\partial f^*(x)}{\partial x} dx$$

y, por lo tanto:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) g(x) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \frac{\partial f^*(x)}{\partial x} dx$$

Ambas integrales difieren en el signo, y por tanto el operador  $\frac{\partial}{\partial x}$  no es hermítico.

## Problema 13.3



Sabiendo que las expresiones clásicas de las componentes del momento angular de una partícula son:

$$L_x = y \cdot p_z - z \cdot p_y$$

$$L_y = z \cdot p_x - x \cdot p_z$$

$$L_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x$$

encontrar los operadores  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  y  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$  en coordenadas polares esféricas.

El primer paso es obtener los operadores en coordenadas cartesianas (únicas para las que son válidas las reglas de Schrödinger)

$$L_x = y \cdot p_z - z \cdot p_y \Rightarrow \hat{L}_x = y \cdot \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) - z \cdot \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left( y \cdot \frac{\partial}{\partial z} - z \cdot \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = z \cdot p_x - x \cdot p_z \Rightarrow \hat{L}_y = z \cdot \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) - x \cdot \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left( z \cdot \frac{\partial}{\partial x} - x \cdot \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x \Rightarrow \hat{L}_z = x \cdot \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) - y \cdot \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \left( x \cdot \frac{\partial}{\partial y} - y \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

El segundo paso es obtener las expresiones de las derivadas  $\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial}{\partial y}$  y  $\frac{\partial}{\partial z}$  en función de las derivadas  $\frac{\partial}{\partial r}$ ,  $\frac{\partial}{\partial \theta}$  y  $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ . La forma más inmediata de hacerlo es aplicar las relaciones:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \left( \frac{\partial r}{\partial y} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

teniendo en cuenta que:

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

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right)$$

$$\varphi = \arctg\left(\frac{y}{x}\right)$$

pero esta forma de operar requiere la evaluación de derivadas muy complicadas. Una forma mejor de operar consiste en despejar  $\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial}{\partial y}$  y  $\frac{\partial}{\partial z}$  del sistema de ecuaciones lineales:

$$\frac{\partial}{\partial r} = \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial r}\right) \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right) \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial \theta}\right) \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right) \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right) \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{\partial z}{\partial \varphi}\right) \frac{\partial}{\partial z}$$

en el que  $\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial}{\partial y}$  y  $\frac{\partial}{\partial z}$ , pueden manejarse como incógnitas y  $\frac{\partial}{\partial r}$ ,  $\frac{\partial}{\partial \theta}$  y  $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ , como términos independientes. Resolviendo el sistema por la regla de Cramer, y recordando que:

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

se obtiene que el discriminante del sistema es:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial x}{\partial \varphi} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi & \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \varphi & r \cos \theta \operatorname{sen} \varphi & -r \operatorname{sen} \theta \\ -r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi & r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi & 0 \end{pmatrix} = r^2 \operatorname{sen} \theta$$

por tanto:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} & \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi & \cos \theta \\ r \cos \theta \operatorname{sen} \varphi & -r \operatorname{sen} \theta \\ \frac{\partial}{\partial \theta} & r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi & 0 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \begin{pmatrix} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi & \frac{\partial}{\partial r} & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \varphi & \frac{\partial}{\partial \theta} & -r \operatorname{sen} \theta \\ -r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi & \frac{\partial}{\partial \varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \begin{pmatrix} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi & \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi & \frac{\partial}{\partial r} \\ r \cos \theta \cos \varphi & r \cos \theta \operatorname{sen} \varphi & \frac{\partial}{\partial \theta} \\ -r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi & r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi & \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}$$

Operando se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + r \operatorname{sen} \theta \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - r \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial r} + r \operatorname{sen} \theta \cos \theta \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - r \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - r \operatorname{sen}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Por último, se sustituyen los valores de las coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , y las derivadas  $\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial}{\partial y}$  y  $\frac{\partial}{\partial z}$  en los operadores  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  y  $\hat{L}_z$ , de manera que:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left[ \frac{r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - r \operatorname{sen}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \right.$$

$$\left. \frac{r \cos \theta}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial r} + r \operatorname{sen} \theta \cos \theta \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - r \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left[ \frac{r \cos \theta}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + r \operatorname{sen} \theta \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - r \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right.$$

$$\left. \frac{r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - r \operatorname{sen}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left[ \frac{r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial r} + r \operatorname{sen} \theta \cos \theta \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - r \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right.$$

$$\left. \frac{r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \left( r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + r \operatorname{sen} \theta \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - r \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]$$

Simplificando las expresiones obtenidas, se llega a:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{sen} \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Ahora que conocemos  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  y  $\hat{L}_z$ , podemos calcular  $\hat{L}^2$  como  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ . Calculamos:

$$\hat{L}_x^2 = -\hbar^2 \left( \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$



$$\begin{aligned}
 &= -\hbar^2 \left[ \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
 &\left. + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]
 \end{aligned}$$

Operamos,

$$\begin{aligned}
 &= -\hbar^2 \left[ \operatorname{sen}^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{sen} \varphi \left( \cos \varphi \frac{-1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right. \\
 &+ \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
 &\left. + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \left( -\operatorname{sen} \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right]
 \end{aligned}$$

y obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_x^2 &= -\hbar^2 \left[ \operatorname{sen}^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\operatorname{sen} \varphi \cos \varphi}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right. \\
 &+ \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos^2 \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 &\left. + \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos^2 \varphi \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]
 \end{aligned}$$

Haciendo lo mismo para  $\hat{L}_y^2$ :

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_y^2 &= -\hbar^2 \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{sen} \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{sen} \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
 &= -\hbar^2 \left[ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \operatorname{sen} \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \operatorname{sen} \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
 &\left. + \operatorname{sen} \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \operatorname{sen} \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -\hbar^2 \left[ \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \cos \varphi \left( \frac{\text{sen } \varphi}{\text{sen}^2 \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} + \text{sen } \varphi \text{ctg } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right. \\
 &\quad \left. - \text{sen } \varphi \text{ctg } \theta \left( -\text{sen } \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \text{sen } \varphi \text{ctg } \theta \left( \cos \varphi \text{ctg } \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \text{sen } \varphi \text{ctg } \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right]
 \end{aligned}$$

y obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_y^2 &= -\hbar^2 \left[ \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\text{sen } \varphi \cos \varphi}{\text{sen}^2 \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right. \\
 &\quad \left. - \text{sen } \varphi \cos \varphi \text{ctg } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \text{sen}^2 \varphi \text{ctg } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
 &\quad \left. - \text{sen } \varphi \cos \varphi \text{ctg } \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{sen } \varphi \cos \varphi \text{ctg}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \text{sen}^2 \varphi \text{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]
 \end{aligned}$$

Repetiendo, por último, con  $\hat{L}_z^2$  obtenemos:

$$\hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Ahora estamos en condiciones de sumar  $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ . Teniendo en cuenta que hay muchos términos iguales con diferente signo que se anulan y agrupando términos, esta suma se reduce a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left[ (\text{sen}^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + (\text{sen}^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \text{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right. \\
 &\quad \left. + (\text{sen}^2 \varphi + \cos^2 \varphi) \text{ctg } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\
 \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + (\text{ctg}^2 \theta + 1) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \text{ctg } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right]
 \end{aligned}$$

y por tanto:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Nótese que aunque los operadores de momento angular dependen de las *tres* coordenadas cartesianas  $x, y, z$ , sólo son función de *dos* coordenadas polares esféricas,  $\theta, \varphi$ .

### Problema 13.4



**Hallar los valores observables de la componente OZ del momento angular de una partícula (sin espín) aplicando la condición de que las funciones de onda aceptables tienen que ser periódicas con período  $2\pi$ .**

El operador correspondiente al observable de la componente Z del momento angular (sin espín) es:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Los valores posibles para dicho observable son los valores propios de la ecuación:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial \phi_\lambda}{\partial \varphi} - \frac{i\lambda}{\hbar} \phi_\lambda = 0$$

Dado que la ecuación es lineal y homogénea, las funciones de onda que pueden satisfacerla pueden suponerse del tipo:

$$\phi_\lambda(\varphi) = A \exp(i\lambda\varphi)$$

Por lo tanto, su primera derivada vale:

El operador del impulso  $p_x$  siempre es  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  y el operador de la energía para una partícula en una caja monodimensional -energía únicamente cinética- es  $\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ . Por tanto los valores medios serán:

$$\langle p \rangle = \frac{\int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = -i\hbar \frac{\int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx}{\int \psi^* \psi dx}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx}{\int \psi^* \psi dx}$$

integrando entre los límites  $0 < x < L$ , pues  $\psi=0$  fuera de ese intervalo.

a) Calculamos las derivadas parciales de  $\Psi$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = N_1 \frac{\pi}{L} \cos \frac{\pi x}{L}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 N_1 \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} = -\frac{\pi^2}{L^2} \Psi$$

sustituyendo en la expresión de  $\langle p \rangle$ , comprobamos que éste es nulo:

$$\langle p \rangle = \frac{-i\hbar \frac{\pi}{L} N_1^2 \int_0^L \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} \cos \frac{\pi x}{L} dx}{N_1^2 \int_0^L \operatorname{sen}^2 \frac{\pi x}{L} dx} = 0$$

No hace falta dedicar tiempo a calcular la integral, pues la función  $(\cos \pi x/L)$  es simétrica respecto a  $x=L/2$  y la función  $(\operatorname{sen} \pi x/L)$  es antisimétrica. Por consiguiente, el producto es antisimétrico y la integral es nula. Sustituyendo en la expresión del valor medio de la energía, obtenemos:

$$\langle E \rangle = \frac{\frac{-\hbar^2}{2m} \left( -\frac{\pi^2}{L^2} \right) \int_0^L \Psi^* \Psi dx}{\int_0^L \Psi^* \Psi dx} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

b) Repetimos el procedimiento empleando ahora:  $\Psi = N_2 x(L-x) = N_2 (xL-x^2)$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = N_2 (L - 2x)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -2N_2$$

Sustituimos en las expresiones de  $\langle p \rangle$  y  $\langle E \rangle$ ,

$$\langle p \rangle = \frac{N_2^2 \int_0^L (xL - x^2) (-i\hbar)(L - 2x) dx}{N_2^2 \int_0^L (xL - x^2)^2 dx} = \frac{-i\hbar \int_0^L (2x^3 - 3Lx^2 + L^2x) dx}{\int_0^L (xL - x^2)^2 dx} = 0$$

$$\langle E \rangle = \frac{N_2^2 \int_0^L (xL - x^2) \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) (-2) dx}{N_2^2 \int_0^L (xL - x^2)^2 dx} = \frac{2 \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L (Lx - x^2) dx}{\int_0^L (x^4 - 2Lx^3 + L^2x^2) dx}$$

y operando:

$$\langle E \rangle = \frac{10\hbar^2}{2mL^2} = \left( \frac{10}{\pi^2} \right) \frac{h^2}{8mL^2}$$

Obsérvese que el valor medio de la energía obtenido con la segunda función resulta algo más alto que el obtenido con la primera, que era una función propia. Este hecho está relacionado con el *Teorema de Eckart*.

**Problema 13.6**



**Calcular el valor medio de la posición de una partícula en una caja:**

**a) En un estado estacionario.**

**b) En un estado de transición  $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$  en el que  $\psi_1$  se refiere al estado estacionario fundamental y  $\psi_2$  al primero excitado.**

**Suponer  $C_1$  y  $C_2$  reales.**

a) La función de onda normalizada de un estado estacionario de una partícula en una caja de anchura  $L$ , viene dada por:

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L}$$

siendo  $n=1$  en su estado fundamental y  $n \geq 2$  para los estados estacionarios.

El valor medio de la posición viene dado por:

$$\langle x \rangle = \frac{\int \psi^* \cdot x \cdot \psi \, dx}{\int \psi^* \psi \, dx}$$

siendo  $\psi$ , en nuestro caso, la función de onda indicada. Como está normalizada, el valor medio se reduce al cálculo de la integral del numerador:

$$\langle x \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \cdot x \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \, dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} \, dx$$

Para resolverla es necesario aplicar la identidad:

$$\operatorname{sen}^2 a = \frac{1 - \cos 2a}{2}$$

Luego la integral se transforma en:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \left( \frac{1 - \cos \frac{2n\pi x}{L}}{2} \right) dx = \frac{2}{L} \left[ \int_0^L \frac{x}{2} dx - \int_0^L \frac{x}{2} \cos \frac{2n\pi x}{L} dx \right] =$$

La primera integral es simplemente:

$$\int_0^L \frac{x}{2} dx = \frac{1}{2} \left[ \frac{x^2}{2} \right]_0^L = \frac{L^2}{4}$$

La segunda integral podemos calcularla por partes:  $\int u dv = uv - \int v du$ .

Elegiendo:

$$u = x \quad y \quad dv = \cos \frac{2n\pi x}{L} dx$$

debe ser:

$$du = dx$$

$$v = \frac{L}{2n\pi} \operatorname{sen} \frac{2n\pi x}{L}$$

Luego:

$$\begin{aligned} \int_0^L \frac{x}{2} \cos \frac{2n\pi x}{L} dx &= \frac{1}{2} \left( \frac{L}{2n\pi} x \operatorname{sen} \frac{2n\pi x}{L} - \frac{L}{2n\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{2n\pi x}{L} dx \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{L}{2n\pi} x \operatorname{sen} \frac{2n\pi x}{L} + \left( \frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) \Big|_0^L = \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{L}{2n\pi} L \operatorname{sen} \frac{2n\pi L}{L} - 0 + \left( \frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos \frac{2n\pi L}{L} - \left( \frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos 0 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{L^2}{2n\pi} \operatorname{sen} 2n\pi + \left( \frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos 2n\pi - \left( \frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos 0 \right) = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{L^2}{2n\pi} 0 + \left( \frac{L}{2n\pi} \right)^2 - \left( \frac{L}{2n\pi} \right)^2 \right) = 0$$

Por lo tanto, el valor medio de la posición, para el estado fundamental de la caja es:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{L} \cdot \frac{L^2}{4} = \frac{L}{2}$$

tal como podría deducirse con un simple examen de la representación gráfica de:

$$\Psi(x) = C \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L}$$

Este resultado es independiente de la posible dependencia temporal de la función de onda, pues si  $\Psi$  es estacionaria  $\Psi^* \Psi$  es independiente del tiempo y  $\phi(x, t) = \Psi(x) \cdot \exp(iEt/\hbar)$

**b)** En el caso NO ESTACIONARIO es preciso tener en cuenta la dependencia temporal de  $\Psi$ . La función de onda del estado estacionario fundamental es:

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} \cdot \exp(iE_1 t/\hbar)$$

y la del primer estado excitado:

$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} \cdot \exp(iE_2 t/\hbar)$$

luego la del estado de transición será de la forma:

$$C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 = C_1 \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} \exp\left(\frac{iE_1 t}{\hbar}\right) + C_2 \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} \exp\left(\frac{iE_2 t}{\hbar}\right)$$

El valor medio se calculará de la misma forma que en a) pero en este caso la función empleada es un poco más complicada:



$$\langle x \rangle = \frac{\int (C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2)^* x (C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2) dx}{\int |C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2|^2 dx}$$

Primero vamos a calcular *la integral del denominador*, es decir, vamos a normalizar la función de onda del estado de transición:

$$\begin{aligned} \int_0^L |C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2|^2 dx &= C_1^2 \int_0^L |\Psi_1|^2 dx + C_2^2 \int_0^L |\Psi_2|^2 dx + \\ &+ C_1C_2 \int_0^L \Psi_1^* \Psi_2 dx + C_1C_2 \int_0^L \Psi_2^* \Psi_1 dx \end{aligned}$$

Como las funciones  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  están normalizadas y son ortogonales entre sí, resulta que la integral del denominador de  $\langle x \rangle$  vale:

$$\int_0^L (C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2)^2 dx = C_1^2 + C_2^2$$

La *integral del numerador* de  $\langle x \rangle$  equivale a la suma de cuatro integrales independientes:

$$\begin{aligned} &\int_0^L (C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2)^* \cdot x \cdot (C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2) dx = \\ &= C_1^2 \int x \cdot \Psi_1^* \Psi_1 dx + C_2^2 \int x \cdot \Psi_2^* \Psi_2 dx + \\ &+ C_1C_2 \int x \cdot \Psi_1^* \Psi_2 dx + C_1C_2 \int x \cdot \Psi_2^* \Psi_1 dx \end{aligned}$$

La primera integral de las cuatro se resuelve de la misma forma que la del denominador:

$$\begin{aligned}
 C_1^2 \int_0^L x \cdot \Psi_1^* \Psi_1 dx &= C_1^2 \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \text{sen}^2 \frac{\pi x}{L} \exp\left(\frac{-i E_1 t}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{i E_1 t}{\hbar}\right) dx = \\
 &= C_1^2 \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \text{sen}^2 \frac{\pi x}{L} \exp\left(\frac{-i E_1 t}{\hbar} + \frac{i E_1 t}{\hbar}\right) dx = \\
 &= C_1^2 \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \left(\frac{1 - \cos \frac{2\pi x}{L}}{2}\right) \exp(0) dx = \\
 &= C_1^2 \frac{2}{2L} \int_0^L x \cdot dx - C_1^2 \frac{2}{2L} \int_0^L x \cos \frac{2\pi x}{L} dx = \\
 &= C_1^2 \frac{2}{2L} \int_0^L x \cdot dx - C_1^2 \frac{2}{2L} \int_0^L x \cos \frac{2\pi x}{L} dx = \\
 &= \frac{C_1^2}{L} \frac{x^2}{2} - \frac{C_1^2}{L} x \frac{L}{2\pi} \text{sen} \frac{2\pi x}{L} + \frac{C_1^2}{L} \frac{L}{2\pi} \int_0^L \text{sen} \frac{2\pi x}{L} dx = \\
 &= \left[ \frac{C_1^2}{L} \frac{x^2}{2} - \frac{C_1^2}{L} x \frac{L}{2\pi} \text{sen} \frac{2\pi x}{L} + \frac{C_1^2}{L} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \cos \frac{2\pi x}{L} \right]_0^L = \\
 &= \frac{C_1^2}{L} \frac{L^2}{2} - 0 - \frac{C_1^2}{L} L \frac{L}{2\pi} \text{sen} 2\pi + 0 + \frac{C_1^2}{L} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \cos 2\pi - \frac{C_1^2}{L} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \cos 0 = \\
 &= \frac{C_1^2 L}{2}
 \end{aligned}$$

La segunda integral se resuelve de forma similar:

$$C_2^2 \int_0^L x \cdot \Psi_2^* \Psi_2 dx = C_2^2 \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \text{sen}^2 \frac{2\pi x}{L} \exp\left(\frac{-i E_2 t}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{i E_2 t}{\hbar}\right) dx =$$

$$\begin{aligned}
 &= C_2^2 \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \text{sen}^2 \frac{2\pi x}{L} \exp(0) dx = C_2^2 \frac{2}{L} \int_0^L x \left( \frac{1 - \cos \frac{4\pi x}{L}}{2} \right) dx = \\
 &= C_2^2 \frac{2}{2L} \int_0^L x \cdot dx - C_2^2 \frac{2}{2L} \int_0^L x \cos \frac{4\pi x}{L} dx = \\
 &= \frac{C_2^2}{L} \frac{x^2}{2} - \frac{C_2^2}{L} x \frac{L}{4\pi} \text{sen} \frac{4\pi x}{L} + \frac{C_2^2}{L} \frac{L}{4\pi} \int_0^L \text{sen} \frac{4\pi x}{L} dx = \\
 &= \left[ \frac{C_2^2}{L} \frac{x^2}{2} - \frac{C_2^2}{L} x \frac{L}{4\pi} \text{sen} \frac{4\pi x}{L} + \frac{C_2^2}{L} \left( \frac{L}{4\pi} \right)^2 \cos \frac{4\pi x}{L} \right]_0^L \\
 &= \frac{C_2^2}{L} \frac{L^2}{2} - 0 - \frac{C_2^2}{L} L \frac{L}{4\pi} \text{sen} 4\pi + 0 + \frac{C_2^2}{L} \left( \frac{L}{4\pi} \right)^2 \cos 4\pi - \frac{C_2^2}{L} \left( \frac{L}{4\pi} \right)^2 \cos 0 = \\
 &= \frac{C_2^2 L}{2}
 \end{aligned}$$

Por último, la tercera y cuarta integral se resuelven realizando previamente un cambio en el que se transforma el producto de dos senos en la resta de dos cosenos:

$$\text{sen}(mx) \cdot \text{sen}(nx) = \frac{\cos(m-n)x}{2} - \frac{\cos(m+n)x}{2}$$

Así la tercera integral será:

$$\begin{aligned}
 C_1 C_2 \int_0^L x \cdot \Psi_1^* \Psi_2 dx &= C_1 C_2 \int_0^L x \cdot \text{sen} \left( \frac{\pi x}{L} \right) \text{sen} \left( \frac{2\pi x}{L} \right) \exp \left( \frac{-i E_1 t}{\hbar} \right) \exp \left( \frac{i E_2 t}{\hbar} \right) dx = \\
 &= C_1 C_2 \exp \left( i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar} \right) \int_0^L x \left[ \frac{\cos \frac{2\pi x - \pi x}{L}}{2} - \frac{\cos \frac{2\pi x + \pi x}{L}}{2} \right] dx =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= C_1 C_2 \exp\left(i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \int_0^L x \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{1}{2} \int_0^L x \cos \frac{3\pi x}{L} dx \right] = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{L}{\pi} x \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} - \frac{L}{\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} dx \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \left( \frac{L}{3\pi} x \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} - \frac{L}{3\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} dx \right) \right] = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{L}{\pi} x \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} + \frac{L^2}{\pi^2} \cos \frac{\pi x}{L} \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \left( \frac{L}{3\pi} x \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} + \frac{L^2}{9\pi^2} \cos \frac{3\pi x}{L} \right) \right]_0^L = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{L}{\pi} L \operatorname{sen} \pi - 0 + \frac{L^2}{\pi^2} \cos \pi - \frac{L^2}{\pi^2} \cos 0 \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \left( \frac{L}{3\pi} L \operatorname{sen} 3\pi - 0 + \frac{L^2}{9\pi^2} \cos 3\pi - \frac{L^2}{9\pi^2} \cos 0 \right) \right] = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \left( -\frac{L^2}{\pi^2} - \frac{L^2}{\pi^2} \right) - \frac{1}{2} \left( -\frac{L^2}{9\pi^2} - \frac{L^2}{9\pi^2} \right) \right] = \\
 &= -\frac{8L^2}{9\pi^2} C_1 C_2 \exp\left(i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right)
 \end{aligned}$$

La cuarta integral es similar y sólo se diferencia en el signo de la parte temporal.

$$\begin{aligned}
 C_1 C_2 \int_0^L x \cdot \Psi_2^* \Psi_1 dx &= C_1 C_2 \int_0^L x \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \exp\left(\frac{i E_1 t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i E_2 t}{\hbar}\right) dx = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \int_0^L x \left[ \frac{\cos \frac{2\pi x - \pi x}{L}}{2} - \frac{\cos \frac{2\pi x + \pi x}{L}}{2} \right] dx = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \int_0^L x \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{1}{2} \int_0^L x \cos \frac{3\pi x}{L} dx \right] = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{L}{\pi} x \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} - \frac{L}{\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} dx \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \left( \frac{L}{3\pi} x \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} - \frac{L}{3\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} dx \right) \right] = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{L}{\pi} x \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} + \frac{L^2}{\pi^2} \cos \frac{\pi x}{L} \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \left( \frac{L}{3\pi} x \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} + \frac{L^2}{9\pi^2} \cos \frac{3\pi x}{L} \right) \right]_0^L = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{L}{\pi} L \operatorname{sen} \pi - 0 + \frac{L^2}{\pi^2} \cos \pi - \frac{L^2}{\pi^2} \cos 0 \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \left( \frac{L}{3\pi} L \operatorname{sen} 3\pi - 0 + \frac{L^2}{9\pi^2} \cos 3\pi - \frac{L^2}{9\pi^2} \cos 0 \right) \right] = \\
 &= C_1 C_2 \exp\left(-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \left[ \frac{1}{2} \left( -\frac{L^2}{\pi^2} - \frac{L^2}{\pi^2} \right) - \frac{1}{2} \left( -\frac{L^2}{9\pi^2} - \frac{L^2}{9\pi^2} \right) \right] =
 \end{aligned}$$

$$= -\frac{8L^2}{9\pi^2} C_1 C_2 \exp\left(-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right)$$

Por lo tanto, el valor medio para el estado de transición es:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{\frac{C_1^2 L}{2} + \frac{C_2^2 L}{2} - \frac{8L^2 C_1 C_2}{9\pi^2} \exp\left(i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) - \frac{8L^2 C_1 C_2}{9\pi^2} \exp\left(-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right)}{C_1^2 + C_2^2} \\ &= \frac{\frac{C_1^2 L}{2} + \frac{C_2^2 L}{2} - \frac{8L^2 C_1 C_2}{9\pi^2} \left[ \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \right]}{C_1^2 + C_2^2} \\ &\quad - \frac{8L^2 C_1 C_2}{9\pi^2} \left[ \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) - i \operatorname{sen}\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \right] = \\ &= \frac{\frac{C_1^2 L}{2} + \frac{C_2^2 L}{2} - \frac{8L^2 C_1 C_2}{9\pi^2} \left[ 2 \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \right]}{C_1^2 + C_2^2} \\ &= \frac{\frac{C_1^2 L}{2} + \frac{C_2^2 L}{2} - \frac{16L^2 C_1 C_2}{9\pi^2} \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right)}{C_1^2 + C_2^2} \\ &= \frac{\frac{L}{2} (C_1^2 + C_2^2) - \frac{16L^2 C_1 C_2}{9\pi^2} \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right)}{C_1^2 + C_2^2} \end{aligned}$$

o lo que es lo mismo:

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2} - \frac{16L^2}{9\pi^2} \frac{C_1 C_2}{C_1^2 + C_2^2} \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right)$$

Si denominamos  $\omega_{12}$  al cociente  $\frac{E_2 - E_1}{\hbar}$ , esto es, a la *frecuencia de Bohr*, la expresión del valor medio de la posición se puede escribir como:

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2} - \frac{16L^2}{9\pi^2} \frac{C_1 C_2}{C_1^2 + C_2^2} \cos(\omega_{12}t)$$

Este resultado pone de manifiesto como el valor medio de la posición en los estados de transición "vibra" con la frecuencia de Bohr. Si la partícula posee carga eléctrica, se comprende que emita radiación de frecuencia:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

esto es, a las frecuencias que Bohr obtuvo comparando las diferencias de energías posibles en el átomo con la energía de los cuantos de Planck,  $\Delta E = h\nu$ .

### Problema 13.7



**Demostrar que la componente OZ del momento angular del electrón de un átomo de hidrógeno en un estado estacionario debe ser constante.**

Según la fórmula (14), para los estados estacionarios debe ser:

$$i\hbar \frac{\partial \langle \hat{A} \rangle}{\partial t} = \int \Psi^* [\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}] \Psi d\tau + i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_{\Psi}$$

Como el operador  $\hat{A} = \hat{L}_z$  no depende del tiempo, debe ser  $\left\langle \frac{\partial \hat{L}_z}{\partial t} \right\rangle_{\Psi} = 0$ ,

luego:

$$\frac{\partial \langle \hat{L}_z \rangle}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} \int \Psi^* [\hat{L}_z \hat{H} - \hat{H} \hat{L}_z] \Psi d\tau$$

y para que  $\langle \hat{L}_z \rangle$  sea constante bastará que  $\hat{L}_z$  y  $\hat{H}$  conmuten:

$$\hat{L}_z \hat{H} \Psi = \hat{H} \hat{L}_z \Psi$$

siendo:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

y:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right]$$

Vamos a evaluar el primer sumando:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \hat{H} &= \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \\ &= \hat{L}_z \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \left( 2r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = \\ &= \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = \\ &= \left[ \frac{i\hbar^3}{2m} \left[ \frac{2}{r} \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial r} + \frac{\partial^3}{\partial \varphi \partial r^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^3}{\partial \varphi \partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^3}{\partial \varphi^3} \right] + \frac{i\hbar e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \end{aligned}$$

El segundo sumando se calcularía del mismo modo:



$$\begin{aligned}
 \hat{H}L_z &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right\} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \\
 &= -\frac{i\hbar^3}{2m} \left\{ \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial^2}{\partial r \partial \varphi} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen} \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^3}{\partial \varphi^3} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} = \\
 &= \left\{ \left( \frac{i\hbar^3}{2m} \right) \left( 2 \frac{\partial^2}{r \partial r \partial \varphi} + \frac{\partial^3}{\partial r^2 \partial \varphi} + \frac{\cos \theta}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^3}{\partial \theta^2 \partial \varphi} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^3}{\partial \varphi^3} \right) + \frac{i\hbar e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}
 \end{aligned}$$

La expresión obtenida es similar a la del primer sumando, pero se observa que aparecen las derivadas parciales en distinto orden. Como las funciones propias del operador  $\hat{H}$  tienen que ser continuas, se cumple que:

$$\frac{\partial^2}{\partial f_i \partial f_j} = \frac{\partial^2}{\partial f_j \partial f_i}$$

esto es:

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} ; \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2 \partial \varphi} = \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial r^2} ; \quad \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} = \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} ; \quad \frac{\partial^2}{\partial \theta^2 \partial \varphi} = \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta^2}$$

Por lo tanto, los dos sumandos son exactamente iguales y el conmutador es cero, con lo que queda demostrado que el momento angular en la dirección  $Z$  tiene que ser constante.

**Problema 13.8**



**Desarrollar la función**

$$f(x) = x(x-1) \text{ si } 0 < x < 1$$

$$f(x) = 0 \text{ si } x \notin (0,1)$$

**en la base ortonormal formada por las primeras funciones propias de la partícula en una caja,  $\psi_n = 2^{1/2} \text{sen}(n\pi x)$ ,**

**a) Empleando cuatro funciones de base**

**b) Empleando ocho funciones de base.**

**Acotar el error cometido en cada caso.**

Lo que se pretende en este problema es expresar la función  $f(x)$  en la forma:

$$f(x) = \sum_n C_n \phi_n$$

tomando como base  $\{\phi_n\}$  las funciones propias de la partícula en una caja. El valor de los coeficientes está determinado por los productos escalares:

$$C_n = \int \phi_n^* f(x) dx \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

Para acotar el error cometido en cada caso, es necesario aplicar que si la función  $f(x)$  está normalizada, se cumple que:

$$\sum_{n=1}^N C_n^2 \leq 1$$

y se aproxima tanto más a la unidad cuanto más exacto es el desarrollo. Por lo tanto, antes de obtener los coeficientes  $C_n$ , para poder obtener la acotación del error en cada uno de los apartados, conviene normalizar previamente la función  $f(x)$ . Así:

$$\int_0^1 f^2(x) dx = N^2 \int_0^1 [x(x-1)]^2 dx = 1$$

$$N^2 \int_0^1 [x(x-1)]^2 dx = N^2 \int_0^1 [x^4 - 2x^3 + x^2] dx = N^2 \left( \frac{x^5}{5} - \frac{2x^4}{4} + \frac{x^3}{3} \right) \Big|_0^1 =$$

$$N^2 \left( \frac{1}{5} - 0 - \frac{2}{4} + 0 + \frac{1}{3} - 0 \right) = N^2 \frac{1}{30} = 1$$

Luego, la constante de normalización de la función  $f(x)$  vale:

$$N = \sqrt{30}$$

**a)** En este caso escogeremos las 4 primeras funciones de onda de la partícula en una caja de anchura unidad:

$$\varphi_1 = \sqrt{2} \operatorname{sen} \pi x$$

$$\varphi_1 = \sqrt{2} \operatorname{sen} \pi x$$

$$\varphi_1 = \sqrt{2} \operatorname{sen} \pi x$$

$$\varphi_4 = \sqrt{2} \operatorname{sen} 4\pi x$$

Para calcular el coeficiente  $C_1$  recurrimos a la expresión (1), que para nuestro caso se reduce a:

$$C_1 = \int_0^1 \sqrt{2} \operatorname{sen} \pi x \cdot \sqrt{30} x(x-1) dx = \int_0^1 \sqrt{60} \operatorname{sen} \pi x \cdot x^2 dx - \int_0^1 \sqrt{60} \operatorname{sen} \pi x \cdot x dx$$

Las integrales se calculan mediante integración por partes. En el caso de la primera se tiene:

$$\int_0^1 \sqrt{60} \operatorname{sen} \pi x \cdot x^2 dx = -\frac{\sqrt{60}}{\pi} x^2 \cos \pi x + \frac{2\sqrt{60}}{\pi} \int_0^1 \cos \pi x \cdot x dx =$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{\sqrt{60}}{\pi} x^2 \cos \pi x + \frac{2\sqrt{60}}{\pi^2} x \operatorname{sen} \pi x - \frac{2\sqrt{60}}{\pi^2} \int_0^1 \operatorname{sen} \pi x \, dx = \\
 &= -\frac{\sqrt{60}}{\pi} x^2 \cos \pi x + \frac{2\sqrt{60}}{\pi^2} x \operatorname{sen} \pi x + \frac{2\sqrt{60}}{\pi^3} \cos \pi x \Big|_0^1 = \\
 &= -\frac{\sqrt{60}}{\pi} \cos \pi - 0 + \frac{2\sqrt{60}}{\pi^2} \operatorname{sen} \pi - 0 + \frac{2\sqrt{60}}{\pi^3} \cos \pi - \frac{2\sqrt{60}}{\pi^3} \cos 0 = \\
 &= \frac{\sqrt{60}}{\pi} - \frac{2\sqrt{60}}{\pi^3} - \frac{2\sqrt{60}}{\pi^3} = \frac{2\sqrt{15}}{\pi} - \frac{8\sqrt{15}}{\pi^3}
 \end{aligned}$$

Operando análogamente con la segunda:

$$\begin{aligned}
 \int_0^1 \sqrt{60} \operatorname{sen} \pi x \cdot x \, dx &= -\frac{\sqrt{60}}{\pi} x \cos \pi x + \frac{\sqrt{60}}{\pi} \int_0^1 \cos \pi x \, dx = \\
 &= -\frac{\sqrt{60}}{\pi} x \cos \pi x + \frac{\sqrt{60}}{\pi^2} \operatorname{sen} \pi x \Big|_0^1 = \\
 &= -\frac{\sqrt{60}}{\pi} \cos \pi - 0 + \frac{\sqrt{60}}{\pi^2} \operatorname{sen} \pi - 0 = \frac{2\sqrt{15}}{\pi}
 \end{aligned}$$

y, por lo tanto,  $C_1$  vale:

$$C_1 = \frac{2\sqrt{15}}{\pi} - \frac{8\sqrt{15}}{\pi^3} - \frac{2\sqrt{15}}{\pi} = -\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3}$$

Para calcular  $C_2$  se opera de la misma forma:

$$C_2 = \int_0^1 \sqrt{2} \operatorname{sen} 2\pi x \cdot \sqrt{30} \cdot x(x-1) dx =$$

$$= \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x^2 \operatorname{sen} 2\pi x dx - \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x \operatorname{sen} 2\pi x dx = I_1 + I_2$$

$$I_1 = \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x^2 \operatorname{sen} 2\pi x dx = -\frac{\sqrt{60}}{2\pi} x^2 \cos 2\pi x + \frac{2\sqrt{60}}{2\pi} \int_0^1 x \cos 2\pi x dx =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{2\pi} x^2 \cos 2\pi x + \frac{2\sqrt{60}}{4\pi^2} x \operatorname{sen} 2\pi x - \frac{2\sqrt{60}}{4\pi^2} \int_0^1 \operatorname{sen} 2\pi x dx =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{2\pi} x^2 \cos 2\pi x + \frac{2\sqrt{60}}{4\pi^2} x \operatorname{sen} 2\pi x + \frac{2\sqrt{60}}{8\pi^3} \cos 2\pi x \Big|_0^1 =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{2\pi} \cos 2\pi + 0 + \frac{2\sqrt{60}}{4\pi^2} \operatorname{sen} 2\pi - 0 + \frac{2\sqrt{60}}{8\pi^3} \cos 2\pi - \frac{2\sqrt{60}}{8\pi^3} \cos 0 =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{2\pi} + \frac{2\sqrt{60}}{8\pi^3} - \frac{2\sqrt{60}}{8\pi^3} = -\frac{2\sqrt{15}}{2\pi}$$

$$I_2 = \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x \operatorname{sen} 2\pi x dx = -\frac{\sqrt{60}}{2\pi} x \cos 2\pi x + \frac{\sqrt{60}}{2\pi} \int_0^1 \cos 2\pi x dx =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{2\pi} x \cos 2\pi x + \frac{\sqrt{60}}{4\pi^2} \operatorname{sen} 2\pi x \Big|_0^1 =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{2\pi} \cos 2\pi + 0 + \frac{\sqrt{60}}{4\pi^2} \operatorname{sen} 2\pi - 0 = -\frac{2\sqrt{15}}{2\pi}$$

Por lo tanto,  $C_2$  vale:

$$C_2 = -\frac{2\sqrt{15}}{2\pi} + \frac{2\sqrt{15}}{2\pi} = 0$$

Del mismo modo se calcula  $C_3$ :

$$\begin{aligned} C_3 &= \int_0^1 \sqrt{2} \operatorname{sen} 3\pi x \cdot \sqrt{30} x(x-1) dx = \\ &= \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x^2 \operatorname{sen} 3\pi x dx - \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x \operatorname{sen} 3\pi x dx = I_3 + I_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_3 &= \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x^2 \operatorname{sen} 3\pi x dx = \\ &= -\frac{\sqrt{60}}{3\pi} \cos 3\pi + 0 + \frac{2\sqrt{60}}{9\pi^2} \operatorname{sen} 3\pi - 0 + \frac{2\sqrt{60}}{27\pi^3} \cos 3\pi - \frac{2\sqrt{60}}{27\pi^3} \cos 0 = \\ &= -\frac{\sqrt{60}}{3\pi} - \frac{2\sqrt{60}}{27\pi^3} - \frac{2\sqrt{60}}{8\pi^3} = -\frac{2\sqrt{15}}{3\pi} - \frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_4 &= \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x \operatorname{sen} 3\pi x dx = \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{3\pi} \cos 3\pi - 0 + \frac{\sqrt{2}}{9\pi^2} \operatorname{sen} 3\pi - 0 = \frac{\sqrt{2}}{3\pi} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$C_3 = \frac{2\sqrt{15}}{3\pi} - \frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3} - \frac{2\sqrt{15}}{3\pi} = -\frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3}$$

Y, por último,  $C_4$ :

$$C_4 = \int_0^1 \sqrt{2} \operatorname{sen} 4\pi x \cdot \sqrt{30} x(x-1) dx =$$

$$= \int_0^1 \sqrt{60} \operatorname{sen} 4\pi x \cdot x^2 dx - \int_0^1 \sqrt{60} \operatorname{sen} 4\pi x \cdot x dx = I_5 + I_6$$

$$I_5 = \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x^2 \operatorname{sen} 4\pi x dx =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{4\pi} \cos 4\pi + 0 + \frac{2\sqrt{60}}{16\pi^2} \operatorname{sen} 4\pi - 0 + \frac{2\sqrt{60}}{64\pi^3} \cos 4\pi - \frac{2\sqrt{60}}{64\pi^3} \cos 0 =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{4\pi} + \frac{2\sqrt{60}}{64\pi^3} - \frac{2\sqrt{60}}{64\pi^3} = -\frac{2\sqrt{15}}{4\pi}$$

$$I_6 = \int_0^1 \sqrt{60} \cdot x \operatorname{sen} 4\pi x dx =$$

$$= -\frac{\sqrt{60}}{4\pi} \cos 4\pi + 0 + \frac{\sqrt{60}}{4\pi^2} \operatorname{sen} 4\pi - 0 = -\frac{2\sqrt{15}}{4\pi}$$

Por lo tanto,  $C_4$  vale:

$$C_4 = -\frac{2\sqrt{15}}{4\pi} + \frac{2\sqrt{15}}{4\pi} = 0$$

Obsérvese que los coeficientes de subíndice *par* son siempre cero y los de exponente *impar* cumplen la fórmula:

$$C_n = -\frac{8\sqrt{15}}{n^3\pi^3} \quad (\text{para } n \text{ impar})$$

Por consiguiente, la función  $f(x) = \sqrt{30} x(x-1)$  se puede aproximar como:

$$f(x) \approx -\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3} \sqrt{2} \operatorname{sen} \pi x - \frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3} \sqrt{2} \operatorname{sen} 3\pi x$$

o lo que es lo mismo:

$$f(x) = -\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3} \varphi_1 - \frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3} \varphi_3$$

b) Si en lugar de 4 funciones de base se usan las 8 primeras, el cálculo sería similar y el resultado sería:

$$f(x) = -\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3} \sqrt{2} \operatorname{sen} \pi x - \frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3} \sqrt{2} \operatorname{sen} 3\pi x - \\ - \frac{8\sqrt{15}}{125\pi^3} \sqrt{2} \operatorname{sen} 5\pi x - \frac{8\sqrt{15}}{343\pi^3} \sqrt{2} \operatorname{sen} 7\pi x$$

o lo que es lo mismo

$$f(x) = -\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3} \varphi_1 - \frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3} \varphi_3 - \frac{8\sqrt{15}}{125\pi^3} \varphi_5 - \frac{8\sqrt{15}}{343\pi^3} \varphi_7$$

Para estimar la exactitud del desarrollo de 4 funciones de base, evaluamos la expresión:

$$\sum_{n=1}^N C_n^2 = \left(-\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3}\right)^2 + \left(-\frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3}\right)^2 = 0.99855501 + 0.00136976 = 0.99992477$$

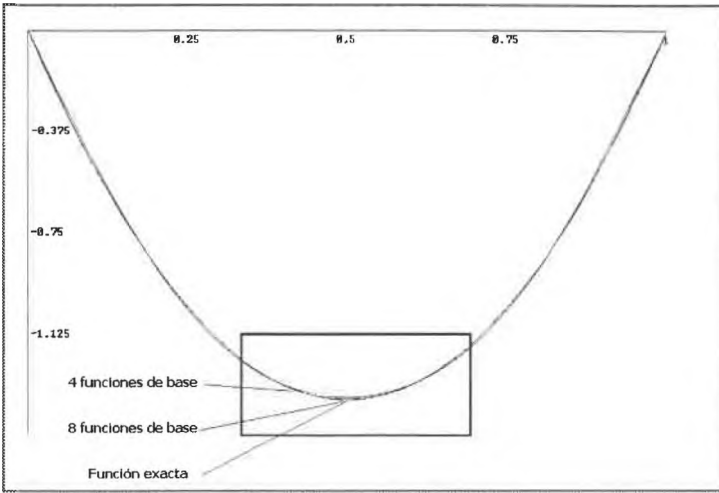
y para el desarrollo de 8 funciones de base:

$$\sum_{n=1}^N C_n^2 = \left(-\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3}\right)^2 + \left(-\frac{8\sqrt{15}}{27\pi^3}\right)^2 + \left(-\frac{8\sqrt{15}}{125\pi^3}\right)^2 + \left(-\frac{8\sqrt{15}}{343\pi^3}\right)^2 = \\ = 0.99855501 + 0.00136976 + 0.00006391 + 0.00000849 = 0.99999717$$

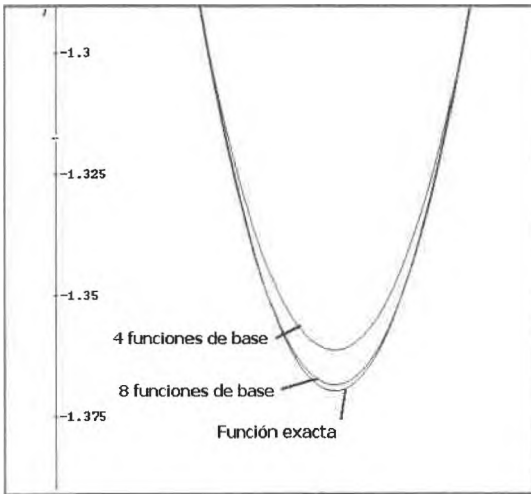
La aproximación con  $n = 8$  es algo mejor que la obtenida con  $n = 4$ , pues

$\sum_{n=1}^N C_n^2$  se aproxima un poco más a la unidad. Este hecho puede verse también en las figuras 13.1 y 13.2:





**Figura 13.1.** Comparación de la función  $f(x) = \sqrt{30}x(x-1)$  con sus desarrollos  $\sum C_n \varphi_n$  con 4 y con 8 funciones de base, en el intervalo  $0 < x < 1$ . Se ve que ambos desarrollos son extraordinariamente parecidos a la función original.



**Figura 13.2.** Ampliación de la zona recuadrada en la figura 13.1. Se observa que la mejora obtenida al pasar de 4 a 8 funciones de base es significativa, pero para verlo hay que usar la escala adecuada.



## Capítulo XIV:

# Métodos Variacionales y de Perturbación

- *El método variacional: Fundamento y aplicación a estados fundamentales*
- *Aplicación del método variacional a estados excitados*
- *Métodos de Combinación lineal*
- *Métodos de Perturbaciones*
- *Correlación electrónica*

## Teoría Básica

### 14.1 El método Variacional

El método variacional para obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger está basado en el Teorema de Eckart:

*Si  $\hat{H}$  es un operador hermítico cuyos valores propios poseen un extremo inferior  $E_0$ , cualquier función normalizada  $\tilde{\psi}$  que sea aceptable proporciona un*

*valor  $\tilde{E} = \int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau$  que es más alto que  $E_0$ .*

Una aplicación inmediata del teorema de Eckart es la obtención aproximada del valor propio mas bajo de la ecuación  $\hat{H}\tilde{\psi} = E \cdot \tilde{\psi}$ . Basta seleccionar una función  $\tilde{\psi}$  razonablemente próxima a la del estado fundamental  $\psi_0$  y calcular la integral:

$$\tilde{E}_0 = \int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau = E_0 \quad (\tilde{E}_0 \geq E_0) \quad (14.1)$$

Si la función aproximada  $\tilde{\psi}$  depende de una serie de parámetros  $p_1, p_2, \dots, p_m$ , la integral resulta función de éstos:

$$\tilde{E}_0 = \int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau = f(p_1, p_2, \dots, p_m) \quad (14.2)$$

y el mejor valor propio aproximado se obtiene minimizando la función  $\tilde{E}_0$  respecto a todos sus parámetros  $p_i$ . Partiendo de funciones  $\tilde{\psi}(x_i, p_i)$  suficientemente flexibles, se puede hacer  $\tilde{E}_0$  tan próximo a  $E_0$  como se quiera, con la ventaja adicional de saber a priori que el error cometido será siempre por exceso.

## 14.2 Aplicación a estados excitados

El método variacional también sirve para determinar energías y funciones de onda de estados excitados. La forma de hacerlo está basada en una extensión del teorema de Eckart:

Si la función de prueba  $\tilde{\psi}$  es ortogonal al estado fundamental, esto es si:

$$\int \tilde{\psi}^* \psi_0 d\tau = 0$$

entonces:

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau \geq E_1,$$

siendo  $\psi_0$  la función propia exacta del estado fundamental, y  $E_1$  la energía del primer nivel excitado.

Por consiguiente, basta emplear funciones de prueba que sean ortogonales al estado fundamental, para que el método variacional conduzca a una aproximación al primer estado excitado. Cuando la función de prueba es ortogonal al estado fundamental y a los  $(n-1)$  primeros estados excitados, el método variacional conduce a una aproximación al  $n$ -ésimo estado excitado.

### 14.3 Métodos de Combinación lineal

Consideremos un hamiltoniano  $\hat{H}$  y  $n$  funciones  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  a las que sólo se exige cumplir las mismas condiciones de contorno que las funciones propias de la ecuación  $\hat{H}\psi = E\psi$ . Representando una función propia aproximada de  $\hat{H}$  mediante una combinación lineal:

$$\tilde{\psi} = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (14.3)$$

la energía asociada a esta función es:

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \quad (14.4)$$

donde se ha introducido la notación  $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = H_{ij}$  y  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij}$  para abreviar. Reordenando (14.4), se transforma en:

$$\tilde{E} \cdot \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} \quad (14.5)$$

Los elementos  $H_{ij}$  son reales, pero los coeficientes  $c_i$  pueden ser complejos. Escribiendo  $c_i = \alpha_i + i\beta_i$  y considerando que los parámetros variacionales  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  son reales, se tiene:

$$c_i^* c_j = (\alpha_i \alpha_j + \beta_i \beta_j) + i(\alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i) \quad (14.6)$$

Derivando (14.5) respecto de  $\alpha_i$  resulta:

$$\tilde{E} \sum_j (\alpha_j + i\beta_j) S_{ij} = \sum_j (\alpha_j + i\beta_j) H_{ij} \quad (14.7)$$

y derivando respecto de  $\beta_i$ :

$$\tilde{E} \sum_j (\beta_j + i\alpha_j) S_{ij} = \sum_j (\beta_j - i\alpha_j) H_{ij} \quad (14.8)$$

Agrupando convenientemente las ecuaciones (14.7) y (14.8) se obtiene:

$$\sum_j (H_{ij} - \tilde{E}S_{ij})\alpha_j + \sum_j (H_{ij} - \tilde{E}S_{ij})\beta_j = 0 \quad (14.9)$$

$$- \sum_j (H_{ij} - \tilde{E}S_{ij})\beta_j + \sum_j (H_{ij} - \tilde{E}S_{ij})\alpha_j = 0 \quad (14.10)$$

Como para cada valor del índice "i" puede escribirse una pareja de ecuaciones como éstas, se obtiene en total un sistema de 2n ecuaciones con 2n incógnitas. Ahora bien, las ecuaciones del tipo (14.10) son las conjugadas de las (14.9) multiplicadas por la unidad imaginaria, por lo que debe operarse sólo con las de un tipo ya que las otras no añaden nada nuevo. Debido a que  $H_{ij}$ ;  $S_{ij}$ ;  $\tilde{E}$ ;  $\alpha_j$  y  $\beta_j$  son números reales, el sistema de ecuaciones (14.9) da lugar a dos sistemas homogéneos *independientes* (uno para las alfas y otro para las betas) *que tienen el mismo discriminante*:

$$\det |H_{ij} - \tilde{E}S_{ij}| = 0 \quad (14.11)$$

cuyas raíces suministran n valores de E, el mas bajo de los cuales será, normalmente, la energía aproximada del estado fundamental del sistema estudiado.

Con cada valor de  $\tilde{E}$  obtenido del discriminante (14.9) se puede plantear el sistema:

$$\left. \begin{aligned} (H_{11} - \tilde{E}S_{11})\alpha_1 + (H_{12} - \tilde{E}S_{12})\alpha_2 + \dots + (H_{1n} - \tilde{E}S_{1n})\alpha_n &= 0 \\ (H_{21} - \tilde{E}S_{21})\alpha_1 + (H_{22} - \tilde{E}S_{22})\alpha_2 + \dots + (H_{2n} - \tilde{E}S_{2n})\alpha_n &= 0 \\ \dots & \\ (H_{n1} - \tilde{E}S_{n1})\alpha_1 + (H_{n2} - \tilde{E}S_{n2})\alpha_2 + \dots + (H_{nn} - \tilde{E}S_{nn})\alpha_n &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (14.12)$$

Si  $\tilde{E}$  es raíz de (14.9) una de estas ecuaciones puede desprejarse, por ser combinación lineal de las demás. Quedarían (n-1) ecuaciones con n incógnitas, y se podrá resolver el sistema en función de una de ellas, por ejemplo de la primera:

$$\left. \begin{aligned} (H_{22} - \tilde{E}S_{12})\alpha_2 + \dots + (H_{2n} - \tilde{E}S_{2n})\alpha_n &= -(H_{21} - \tilde{E}S_{21})\alpha_1 \\ (H_{32} - \tilde{E}S_{32})\alpha_2 + \dots + (H_{3n} - \tilde{E}S_{3n})\alpha_n &= -(H_{31} - \tilde{E}S_{31})\alpha_1 \\ &\dots \\ (H_{n2} - \tilde{E}S_{n2})\alpha_2 + \dots + (H_{nn} - \tilde{E}S_{nn})\alpha_n &= -(H_{n1} - \tilde{E}S_{n1})\alpha_1 \end{aligned} \right\} \quad (14.13)$$

y entonces:

$$\alpha_i = \frac{\begin{vmatrix} (H_{22} - \tilde{E}S_{22}) \dots (H_{21} - \tilde{E}S_{21}) \dots (H_{2n} - \tilde{E}S_{2n}) \\ (H_{32} - \tilde{E}S_{32}) \dots (H_{31} - \tilde{E}S_{31}) \dots (H_{3n} - \tilde{E}S_{3n}) \\ \dots \\ (H_{n2} - \tilde{E}S_{n2}) \dots (H_{n1} - \tilde{E}S_{n1}) \dots (H_{nn} - \tilde{E}S_{nn}) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (H_{22} - \tilde{E}S_{22}) \dots (H_{21} - \tilde{E}S_{21}) \dots (H_{2n} - \tilde{E}S_{2n}) \\ (H_{32} - \tilde{E}S_{32}) \dots (H_{31} - \tilde{E}S_{31}) \dots (H_{3n} - \tilde{E}S_{3n}) \\ \dots \\ (H_{n2} - \tilde{E}S_{n2}) \dots (H_{n1} - \tilde{E}S_{n1}) \dots (H_{nn} - \tilde{E}S_{nn}) \end{vmatrix}} \cdot \alpha_1 \quad (14.14)$$

Operando análogamente con el otro sistema, las  $\beta_i$  resultan proporcionales a  $\beta_1$  con iguales coeficientes que las  $\alpha_i$ :

$$\beta_i = \frac{\alpha_i}{\alpha_1} \beta_1, \quad \text{con } \beta_1 \text{ arbitrario} \quad (14.15)$$

por lo que normalmente se supone  $\beta_1=0$  y se determina  $\alpha_1$  aplicando la condición de normalización de la función total  $\tilde{\psi}$ . Como se ve, el resultado hubiera sido igual si se hubiese escogido desde el principio una combinación lineal con coeficientes reales, que es lo que se hace de ordinario.

Para simplificar los cálculos, y para relacionarlos con la diagonalización de matrices, es conveniente emplear funciones de base ortonormales. Ello siempre es posible, pues cuando la base no es ortonormal, puede transformarse en otra que lo sea mediante cualquier procedimiento de ortonormalización, como el de Schmidt o el de Löwdin.

Si llamamos:

$$\bar{H}_{ij} = \int \bar{\phi}_i^* \hat{H} \bar{\phi}_j d\tau \quad (14.16)$$

a las integrales de energía respecto a la base ortonormalizada, y  $\bar{c}_i$  a los coeficientes del desarrollo  $\bar{\psi} = \sum \bar{c}_i \bar{\phi}_i$ , el discriminante (14.11) sería simplemente,

$$\det |\bar{H}_{ij} - \bar{E} \delta_{ij}| = 0 \quad (14.17)$$

con  $\delta_{ij}=0$  si  $i \neq j$  y  $\delta_{ij}=1$  si  $i=j$ . Las ecuaciones (14.12) se convertirían en:

$$\sum_j (\bar{H}_{ij} - \bar{E} \delta_{ij}) \bar{a}_j = 0 \quad (14.18)$$

que son precisamente las que aparecen al diagonalizar la matriz  $\bar{H}_{ij}$ . Por consiguiente los valores posibles de  $\bar{E}$  son los valores propios de la matriz  $\bar{H}_{ij}$  y los coeficientes  $\bar{a}_j(\bar{E})$  están determinados por los vectores propios de esa matriz.

## 14.4 Perturbaciones

### 14.4.1 Introducción

Los métodos llamados de *perturbaciones* son especialmente adecuados cuando se trata de buscar energías y funciones propias de una ecuación de Schrödinger que difiera poco de otra cuyas soluciones sean conocidas. Llamaremos  $\hat{H}^0$  al hamiltoniano de la ecuación resoluble,  $E_\lambda^0$  y  $\psi_\lambda^0$  a sus energías y funciones propias, y  $\hat{H}^1$  al término correctivo o *perturbación*. Un ejemplo clásico de esta situación se da en la ecuación de Schrödinger del átomo de Helio, en la que:

$$\hat{H} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (14.19)$$

y el término  $1/r_{12}$  puede considerarse una "perturbación" del hamiltoniano:

$$\hat{H}^0 = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad (14.20)$$

Si las funciones propias de  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$  se expresan como combinación lineal de las funciones propias ortonormales de  $\hat{H}^0$ :



$$\Psi_k = \sum_{\lambda} a_{k\lambda} \Psi_{\lambda}^0 \quad (14.21)$$

las energías propias de  $\hat{H}$  son las raíces del determinante secular:

$$\det |H_{\lambda\mu} - \tilde{E} \delta_{\lambda\mu}| = 0 \quad (14.22)$$

en el que los elementos  $H_{\lambda\mu}$  son las integrales:

$$H_{\lambda\mu} = \int \Psi_{\lambda}^{0*} \hat{H} \Psi_{\mu}^0 d\tau = \int \Psi_{\lambda}^{0*} \hat{H}^0 \Psi_{\mu}^0 d\tau + \int \Psi_{\lambda}^{0*} \hat{H}^1 \Psi_{\mu}^0 d\tau \quad (14.23)$$

es decir:

$$H_{\lambda\mu} = E_{\mu}^0 \delta_{\lambda\mu} + H_{\lambda\mu}^1 \quad (14.24)$$

siendo  $H_{\lambda\mu}^1$  los elementos de la matriz de  $\hat{H}^1$  en la base  $\{\Psi_{\lambda}^0\}$ . El discriminante (14.24) es entonces:

$$\begin{vmatrix} H_{11}^1 - (\tilde{E} - E_1^0) & H_{12}^1 & \dots & H_{1n}^1 \\ H_{21}^1 & H_{22}^1 - (\tilde{E} - E_2^0) & \dots & H_{2n}^1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}^1 & H_{n2}^1 & \dots & H_{nn}^1 - (\tilde{E} - E_n^0) \end{vmatrix} = 0 \quad (14.25)$$

Mediante una serie de aproximaciones, detalladas en el texto de teoría, se llega desde la condición (14.25) a las *fórmulas de perturbaciones*, que permiten determinar las energías propias de  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$  y los coeficientes de la serie (14.21) a partir de las energías sin perturbar  $E_{\lambda}^0$  y las integrales  $H_{ij}^1 = \langle \phi_i^0 | \hat{H} | \phi_j^0 \rangle$ . Las fórmulas de perturbaciones son diferentes según se apliquen a estados con energías  $E_{\lambda}^0$  simples o múltiples. Es decir, según se refieran a estados degenerados o no.

#### 14.4.2 Perturbación en niveles no degenerados

Siempre que el efecto de  $\hat{H}^1$  sea pequeño, la condición (14.25) equivale muy aproximadamente a:

$$\left( H_{kk}^1 - \sum_{\lambda=2}^n \frac{|H_{k\lambda}^1|^2}{E_{\lambda}^0 - E_k^0} - \epsilon_k \right) \prod_{\lambda \neq k} (E_{\lambda}^0 - E_k^0) = 0 \quad (14.26)$$

siendo  $\epsilon_k = E^0 - E_k^0$ . Como para pasar de (14.25) a (14.26) hay que suponer  $E_1^0$  no degenerado, todos los términos  $(E_{\lambda}^0 - E_k^0)$  son distintos de cero, de manera que el valor de la corrección energética  $\epsilon_k$ , es:

$$\epsilon_k = H_{kk}^1 - \sum_{\lambda \neq k} \frac{|H_{k\lambda}^1|^2}{E_{\lambda}^0 - E_k^0} \quad (14.27)$$

o bien:

$$E_k \approx E_k^0 + \langle \psi_k^0 | \hat{H}^1 | \psi_k^0 \rangle - \sum_{\lambda \neq k} \frac{|\langle \psi_{\lambda}^0 | \hat{H}^1 | \psi_k^0 \rangle|^2}{E_{\lambda}^0 - E_k^0} \quad (14.28)$$

que es la llamada *fórmula de perturbación para niveles no degenerados de Rayleigh-Schrödinger*.

El número de términos de la suma es, en principio infinito, pero con frecuencia la expresión de los sumandos permite su cálculo por procedimientos matemáticos estandarizados. En caso contrario, todavía se puede intentar estimar la suma mediante la de un número finito de sus términos, pero no existe ninguna garantía de que el resultado sea válido.

Los coeficientes de la combinación lineal (14.21) pueden determinarse con un grado de aproximación análogo al de la energía mediante la fórmula:

$$a_{k\lambda} = \left[ \frac{|H_{k\lambda}^1|^2}{E_k^0 - E_{\lambda}^0} \right] a_{kk} \quad (14.29)$$

donde el coeficiente  $a_{kk}$  se determina fácilmente por la condición de normalización  $\sum_{\lambda} |a_{k\lambda}|^2 = 1$ .

La fórmula de la energía (14.28) se ha obtenido despreciando una parte de los elementos  $H_{\lambda\mu}^1$  del determinante (14.22). Si hubiéramos despreciado algunos más hubiésemos obtenido  $\epsilon_k = H_{kk}^1$  es decir:

$$E_k \approx E_k^0 + H_{kk}^1 = E_k^0 + \langle \psi_k^0 | \hat{H}^1 | \psi_k^0 \rangle \quad (14.30)$$

que se llama fórmula de *perturbación de primer orden*. La expresión de Rayleigh-Schrödinger (14.28) se llama *fórmula de perturbación de segundo orden*. Haciendo otras aproximaciones (conservando más filas y columnas del determinante) se llega a otras fórmulas de perturbación, llamadas de tercer orden, cuarto, etc.

#### 14.4.3 Niveles degenerados

Cuando el nivel  $E_k^0$  es degenerado, debemos volver al determinante (14.25), que es válido para cualquier base formada por funciones propias de  $H^0$ . Si las funciones  $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_p^0$  fueran degeneradas, se podría escribir ( $E_p^0 = E_{p-1}^0 = \dots = E_1^0$ ):

$$\begin{vmatrix} H_{11}^1 + E_1^0 - E & H_{12}^1 & \dots & H_{1p}^1 & \dots & H_{1n}^1 \\ H_{21}^1 & H_{22}^1 + E_1^0 - E & \dots & H_{2p}^1 & \dots & H_{2n}^1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{p1}^1 & H_{p2}^1 & \dots & H_{pp}^1 + E_1^0 - E & \dots & H_{pn}^1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}^1 & \dots & \dots & H_{np}^1 & \dots & H_{nr}^1 + E_n^0 - E \end{vmatrix} \quad (14.31)$$

Operando de una forma más drástica aún que como se hace en el caso no degenerado, podemos despreciar  $H_{\lambda\mu}^1$  en todas partes *excepto cuando  $\lambda$  y  $\mu$  corresponden al grupo de funciones degeneradas*. Hacer esto es equivalente, en cuanto al grado de aproximación obtenido, a tomar  $\epsilon_k = H_{kk}^1$  en el caso no degenerado, es decir conduce a una fórmula de perturbaciones *de primer orden*. Teniendo ahora en cuenta que:

$$\det \begin{vmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{B} \end{vmatrix} = \det |\mathbf{A}| \cdot \det |\mathbf{B}| \quad (14.32)$$

se ve que la condición (14.31), con  $H_{\lambda\mu}^1 = 0$  si  $\lambda > p$  ó  $\mu > p$ , es equivalente a la condición:

$$\begin{vmatrix} H_{11}^1 - \varepsilon & H_{12}^1 & \dots & H_{1p}^1 \\ H_{21}^1 & H_{22}^1 - \varepsilon & \dots & H_{2p}^1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{p1}^1 & H_{p2}^1 & \dots & H_{pp}^1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (14.33)$$

la cual conduce a  $p$  valores de la corrección energética  $\varepsilon = E_1 - E_1^0$  en general diferentes. Así, el efecto más acusado de una perturbación sobre un conjunto de estados degenerados suele ser la rotura de la degeneración. Pero esta rotura no siempre es total, e incluso puede no tener lugar, según sea el operador de perturbación.

## 14.5 Correlación electrónica

### 14.5.1 Origen y significado

El límite Hartree-Fock no representa la solución exacta de las ecuaciones de Schrödinger polielectrónicas, sino una aproximación basada en la asignación a priori de una estructura monodeterminantal a la función de onda:

$$\psi(1,2,\dots,N) = |\phi_1\phi_2\dots\phi_N| \quad (14.34)$$

La aplicación del método *variacional con esta estructura de la función de onda* permite demostrar que los orbitales más adecuados para construir el determinante (14.34) eran los de Hartree-Fock, es decir las soluciones con energía más baja de la ecuación monolectrónica:

$$\hat{F}_\mu \phi_i(\mu) = \varepsilon_i \phi_i(\mu) \quad (14.35)$$

en la que  $\hat{F}$  es el operador de Fock:

$$\hat{F}_\mu = -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A\mu}} + \sum_j [\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \quad (14.36)$$

El modelo de Hartree-Fock, entonces, tiene en cuenta la repulsión interelectrónica a través del potencial efectivo  $\sum_j [\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)]$ , sin embargo, este potencial no representa completamente el efecto de la repulsión interelectrónica verdadera.

Las consecuencias de que la función de onda exacta no sea la de Hartree-Fock, se llaman *efectos de correlación* y la más importante es, en términos generales, la *energía de correlación*:

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{Hartree-Fock}} \quad (14.37)$$

en la que se entiende que  $E_{\text{exacta}}$  (normalmente desconocida) no incluye efectos relativistas ni del movimiento nuclear. Por consiguiente, no coincide exactamente con la energía experimental, aunque normalmente la diferencia resulta del todo despreciable. La energía de correlación es una fracción pequeña de la energía exacta, típicamente del 1% al 5% de ésta, pero a veces tiene importancia en el cálculo teórico de las propiedades moleculares, debido a que muchas de éstas se obtienen a partir de diferencias entre energías cuya magnitud es del mismo orden que las energías de correlación.

#### 14.5.2 Interacción de configuraciones

Al resolver las ecuaciones de Hartree-Fock de un sistema con  $N$  electrones se obtienen siempre *más* orbitales  $\phi_i$  de los que se necesitan para construir la función de onda del estado fundamental:

$$\psi_0 = |\phi_1\phi_2\phi_3\dots\phi_N| \quad (14.38)$$

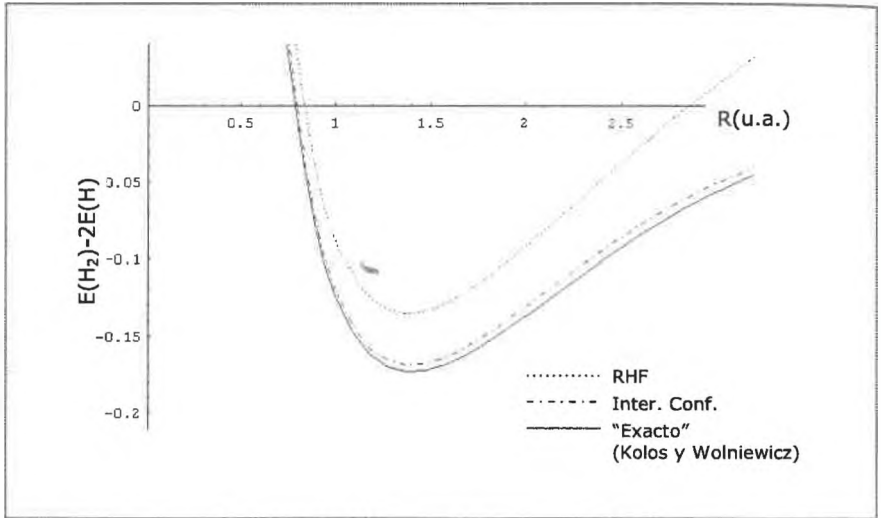
Si se emplean  $K$  funciones de base "sobran" ( $K-N$ ) orbitales, pues el número de soluciones independientes de las ecuaciones de Roothaan es igual al de funciones de base empleadas, mientras que el número de *espinorbitales ocupados* es el de electrones del sistema. Los orbitales "sobrantes" reciben el nombre de *orbitales virtuales* y pueden utilizarse, entre otras cosas, para mejorar la función de onda Hartree-Fock por el método denominado "*interacción de configuraciones*".

Si llamamos  $\psi_a^r$  al determinante de Slater que resulta de sustituir en la  $\psi_0$  dada por (14.38) el orbital ocupado  $\phi_a$  por el virtual  $\phi_r$ ; llamamos  $\psi_{ab}^{rs}$  al que resulta de sustituir los orbitales ocupados  $\phi_a$  y  $\phi_b$  por los virtuales  $\phi_r$  y  $\phi_s$ ; y así sucesivamente, una función de onda mejor que la (14.38) sería una combinación lineal:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \dots \quad (14.39)$$

en la que:

$$\psi_1 = \sum_a \sum_r C_a^r \psi_a^r \quad (14.40)$$



**Figura 14.1.** Interacción de Configuraciones de la molécula de H<sub>2</sub> con una base STO 6-31G\*\*. Obsérvese que el cálculo Hartree-Fock no predice la disociación en átomos neutros sino en H<sup>+</sup> y H<sup>-</sup>, y que la curva obtenida por la Interacción de Configuraciones es casi idéntica a la obtenida por Kolos y Wolniewicz (que se considera prácticamente exacta).

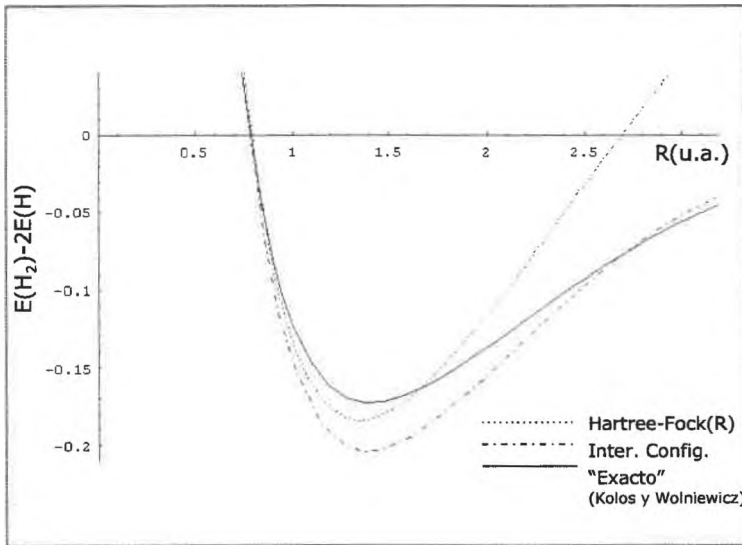
$$\psi_2 = \sum_a \sum_b \sum_r \sum_s C_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{rs} \tag{14.41}$$

$$\psi_3 = \sum_a \sum_b \sum_c \sum_r \sum_s \sum_t C_{abc}^{rst} \psi_{abc}^{rst} \tag{14.42}$$

y así sucesivamente hasta llegar a la componente  $\psi_N$ . La primera componente es la función de onda Hartree-Fock. La siguiente está formada por funciones que reciben el nombre de *monoexcitaciones*, por corresponder a la sustitución de un solo orbital ocupado por uno virtual. La siguiente componente es la de las *biexcitaciones*, la siguiente la de las *triexcitaciones*, y así hasta llegar (si el número de funciones de base lo permite) a las *N-excitaciones*. Cuando la determinación de los coeficientes  $C_a^r$ ,  $C_{ab}^{rs}$ ,  $C_{abc}^{rst}$ , ... se lleva a cabo por el método variacional, se dice que se está aplicando el método de *interacción de configuraciones*. Si se emplean todas las excitaciones posibles la interacción de configuraciones se llama *completa*. Si no se emplean todas se llama *limitada* (a las monoexcitaciones, biexcitaciones, etc.). El nombre del método proviene de que cuando se aplica a los átomos y con una base mínima, cada

una de las funciones que se combinan corresponde a una configuración atómica.

La exactitud de los resultados del método de interacción de configuraciones depende mucho del número de excitaciones considerado y de la completitud de la base empleada. Este segundo factor es importante, pues es causa de que algunas veces sea mejor un cálculo Hartree-Fock con una buena base, que una interacción de configuraciones realizada con una base pobre (por ejemplo STO-3G), como puede verse comparando las Figuras 14.1 y 14.2. En general, si la base es adecuada y la interacción de configuraciones es completa, se obtienen resultados casi exactos.



**Figura 14.2.** Interacción de Configuraciones en la molécula  $H_2$  con una base insuficiente (STO-3G). Obsérvese que los resultados mejoran poco a los Hartree-Fock, lo que indica que para que la interacción de configuraciones sea efectiva es preciso emplear una base adecuada.

La principal dificultad que se presenta al aplicar el método de interacción de configuraciones está determinada por lo rápidamente que crece el número de funciones implicadas en la combinación lineal (14.55), si crece el número de electrones o el número de funciones de base implicados en el cálculo. En efecto, el número de  $n$ -excitaciones en un sistema con  $N$  electrones y  $K$  funciones de base es:

$$M(n) = \binom{N}{n} \binom{2K-N}{n} = \frac{N!}{(N-n)!n!} \cdot \frac{(2K-N)!}{(2K-N-n)!n!} \quad (14.43)$$

lo cual se traduce en que la resolución del problema variacional asociado a la interacción de configuraciones suele implicar la diagonalización de matrices de un orden tan grande, que desafía incluso a los mejores medios de cálculo disponibles en la actualidad. Por eso se han desarrollado métodos basados en la teoría de perturbaciones, como el de Møller-Plesset.

### 14.5.3 El método de Møller-Plesset

El método de Møller-Plesset hace uso de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger para tener en cuenta la correlación con un esfuerzo de cálculo moderado.

Para aplicar el método de perturbaciones al cálculo de la energía de correlación se divide el operador hamiltoniano del sistema polielectrónico en dos partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{HF}} + \hat{H}_{\text{corr}} \quad (14.44)$$

en las que la primera es el hamiltoniano correspondiente al modelo de Hartree-Fock:

$$\hat{H}_{\text{HF}} = \sum_{\mu} \hat{F}_{\mu} \quad (14.45)$$

representando  $\hat{F}_{\mu}$  al operador de Fock. La segunda es la diferencia entre el verdadero hamiltoniano y el de Hartree-Fock:

$$\hat{H}_{\text{corr.}} = \hat{H} - \sum_{\mu} \hat{F}_{\mu} \quad (14.46)$$

En el método de Møller-Plesset la suma de operadores de Fock (14.45) es el hamiltoniano no perturbado, y la diferencia (14.46) es la perturbación. Aplicando las reglas de Slater para el manejo de funciones de onda determinantes, estudiados en el capítulo IV, se puede ver que:

$$\langle \psi_0 | \sum_{\mu\nu} r_{\mu\nu}^{-1} | \psi_{ab}^{rs} \rangle = (ar | bs) - (as | br) \quad (14.47)$$

y que:



$$\hat{F}_\mu \chi_j(\mu) = \hat{h}_\mu \chi_j(\mu) + \sum_b \langle b | r_{\mu\nu}^{-1} | b \rangle \chi_j(\mu) - \sum_b \langle b | r_{\mu\nu}^{-1} | j \rangle \chi_b(\mu) \quad (14.48)$$

por consiguiente:

$$\langle i | \hat{F}_\mu | j \rangle = \langle i | \hat{h} | j \rangle + \sum_b [(\hat{i}j | bb) - (ib | bj)] \quad (14.49)$$

La función de onda Hartree-Fock  $|\psi_0\rangle$  es función propia de  $\hat{H}_{\text{HF}}$ :

$$\hat{H}_{\text{HF}} |\psi_0\rangle = E_0^{(0)} |\psi_0\rangle \quad (14.50)$$

con un valor propio determinado por las energías de los orbitales ocupados:

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \quad (14.51)$$

que coincide con la energía de orden cero en el método de perturbaciones. La energía de primer orden es:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0 | \hat{H}_{\text{corr.}} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \sum_\mu \hat{F}_\mu | \psi_0 \rangle \quad (14.52)$$

Aplicando las reglas de Slater y que:

$$\sum_a \epsilon_a = \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_a \sum_b (J_{ab} - K_{ab}) \quad (14.53)$$

se ve que (14.52) equivale a:

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_b ((aa | bb) - (ab | ba)) \quad (14.54)$$

lo que significa que la energía Hartree-Fock, que vale:

$$E_0^{\text{HF}} = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b ((aa | bb) - (ab | ba)) \quad (14.55)$$

coincide con la energía obtenida por perturbaciones de primer orden. Para obtener la energía con aproximación de segundo orden hay que aplicar la fórmula de Rayleigh-Schrödinger:

$$E_0 \approx E_0^{(0)} + E_0^{(1)} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | \hat{H}_{\text{corr.}} | \psi_n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (14.56)$$

Evidentemente  $|\psi_0\rangle$  es la función de onda Hartree-Fock, pero... ¿que debe interpretarse como  $|\psi_n\rangle$ ? Estos estados no son *monoexcitaciones*, pues las integrales del tipo  $\langle \psi_0 | \hat{H}_{\text{corr.}} | \psi_a^r \rangle$  son nulas (este hecho, que no es evidente, constituye el *teorema de Brillouin*). Por otra parte, las reglas de Slater para el manejo de funciones determinantaes indican que las integrales del tipo  $\langle \psi_0 | \hat{H}_{\text{corr.}} | \psi_{abc}^{rst} \rangle$ , es decir las que relacionan  $\psi_0$  con triexcitaciones o excitaciones de mayor orden, también son nulas. Por consiguiente, sólo hay que tener en cuenta las excitaciones dobles, para las cuales es:

$$\hat{H}_0 | \psi_{ab}^{rs} \rangle = (E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)) \cdot | \psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (14.57)$$

Sumando, para tener en cuenta todas las biexcitaciones, sobre todo "a", todo "b>a", todo "r" y todo "s>r",

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \sum_{\mu<\nu} \frac{|\langle \psi_0 | \sum_{\mu<\nu} r_{\mu\nu}^{-1} | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (14.58)$$

$$= \sum_{a<b} \sum_{r<s} \sum_{\mu<\nu} \frac{|(ar | bs) - (as | br)|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

fórmula que permite estimar la energía de correlación de manera muy eficiente.

En la obtención de las fórmulas precedentes se ha supuesto que las funciones  $\phi_a$  eran *espinorbitales*, y que los determinantes de Slater empleados podían ser *no restringidos*. En un sistema con todos los electrones apareados (14.58) puede reescribirse en términos de sumas sobre orbitales sin espín, con lo que resulta:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \sum_{\mu<\nu} \frac{(ar | bs)(2(ar | bs) - (br | as))}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (14.59)$$

(con las sumas extendidas a todos los valores de a, b, r y s).

Es importante subrayar, finalmente, que la introducción de correlación en los cálculos, por ejemplo con Møller-Plesset de segundo orden (MP2) o de mayor orden (MP3, MP4, ...) sólo da resultado a condición de emplear una base suficientemente buena.

## Ejercicios Resueltos

## Problema 14.1



Calcular la energía y el momento dipolar respecto al origen:

$$\langle \mu \rangle = \int \Psi^* x \Psi dx$$

de una partícula en una caja  $0 < x < 1$  sometida a un potencial lineal  $V(x) = kx$ ,

a) A partir de la función de prueba:  $\tilde{\Psi} = N(p) \cdot (x^p - x)$

b) A partir de la función de prueba:  $\tilde{\Psi} = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3$

En ambos apartados de este problema la función de prueba trata de introducir la asimetría de la función de ondas respecto del centro de la caja, que debe inducir el potencial  $V(x) = kx$ .

a) Comenzamos por calcular la constante de normalización, para lo que aplicamos la condición de normalización:

$$\begin{aligned} N^2(p) \int_0^1 (x^p - x)^2 dx &= 1 \\ N^2(p) \int_0^1 (x^{2p} - 2x^{p+1} + x^2) dx &= N^2(p) \int_0^1 (x^{2p} + x^2 - 2x^{p+1}) dx = \\ &= N^2(p) \left[ \frac{x^{2p+1}}{2p+1} + \frac{x^3}{3} - 2 \frac{x^{p+2}}{p+2} \right]_0^1 = N^2(p) \left[ \frac{1}{2p+1} + \frac{1}{3} - 2 \frac{1}{p+2} \right] = \\ &= N^2(p) \frac{2p^2 - 4p + 2}{3(2p+1)(p+2)} = N^2(p) \frac{2(p-1)^2}{3(2p+1)(p+2)} = 1 \end{aligned}$$

y obtenemos:

$$N(p) = \sqrt{\frac{3(2p+1)(p+2)}{2(p-1)^2}}$$

La energía aproximada es:

$$\tilde{E}_0 = \int \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi} d\tau$$

donde el operador hamiltoniano para una partícula en una caja, sometida a un potencial lineal  $V(x)=kx$ , tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + kx$$

Vamos a obtener  $\hat{H}\Psi$ , para ello, en primer lugar calculamos  $\frac{d^2}{dx^2}\Psi$ :

$$\frac{d^2}{dx^2} [N(p)(x^p - x)] = \frac{d}{dx} [N(p)(px^{p-1} - 1)] = N(p) \cdot p \cdot (p-1) \cdot x^{p-2}$$

por tanto,

$$\hat{H}\Psi = -\frac{1}{2}N(p) \cdot p(p-1)x^{p-2} + kxN(p)(x^p - x)$$

Podemos calcular la energía:

$$\tilde{E}_0 = \int \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi} d\tau = N^2(p) \int_0^1 (x^p - x) \left[ -\frac{1}{2}p(p-1)x^{p-2} + kx(x^p - x) \right] dx$$

Operando:

$$\tilde{E}_0 = -N^2(p) \frac{1}{2} p(p-1) \int_0^1 (x^p - x) x^{p-2} dx + kN^2(p) \int_0^1 (x^p - x)x(x^p - x) dx =$$

$$= -N^2(p) \frac{1}{2} p(p-1) \int_0^1 (x^{2p-2} - x^{p-1}) dx + kN^2(p) \int_0^1 (x^{2p+1} - 2x^{p+2} + x^3) dx$$

sustituyendo  $N(p)$  por su valor y operando un poco más:

$$\tilde{E}_0 = \frac{3(p+2)(2p+1)}{4(2p-1)} + k \frac{3(p+2)(2p+1)}{8(p+1)(p+3)}$$

Como, según el teorema de Eckart,  $\tilde{E}_0 \geq E$ , la energía aproximada  $\tilde{E}_0 \geq E$  deberá buscarse aplicando la condición  $\tilde{E}_0 = \text{MÍNIMO}$ , es decir:

$$\frac{\partial \tilde{E}_0}{\partial p} = 0 \text{ y además: } \frac{\partial^2 \tilde{E}_0}{\partial p^2} > 0$$

por tanto:

$$\frac{d}{dp} \left[ \frac{3(p+2)(2p+1)}{4(2p-1)} + k \frac{3(p+2)(2p+1)}{8(p+1)(p+3)} \right] = 0$$

Calculamos la derivada:

$$\frac{\partial \tilde{E}_0}{\partial p} = \frac{48p^2 - 48p - 108}{16(2p-1)^2} + k \frac{72p^2 + 192p + 648}{64(p+1)^2(p+3)^2} = 0$$

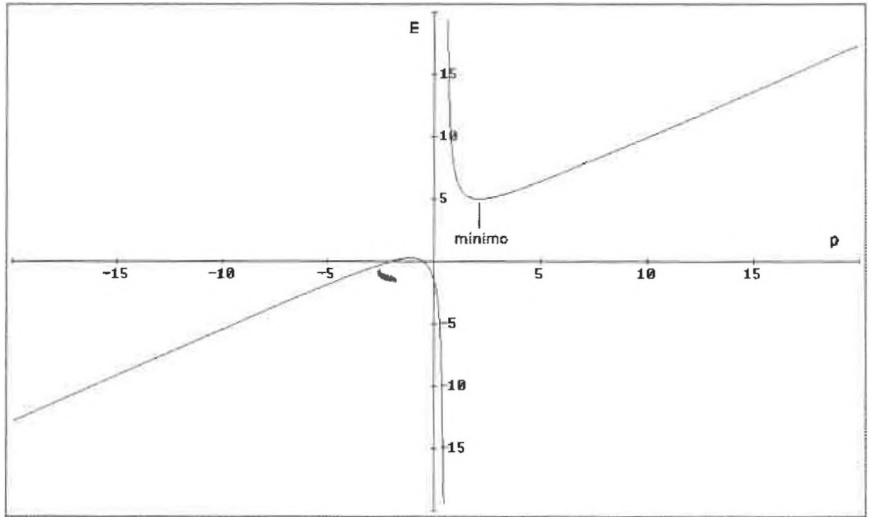
que igualada a cero, conduce a la ecuación:

$$\frac{48p^2 - 48p - 108}{16(2p-1)^2} + k \frac{72p^2 + 192p + 648}{64(p+1)^2(p+3)^2} = 0$$

que no tiene solución analítica. Conviene empezar por estudiar su dependencia del parámetro  $k$ . Para  $k=0$ , simplificando, tenemos:

$$E(k=0) = \frac{3(p+2)(2p+1)}{4(2p-1)}$$

cuya representación gráfica es la siguiente:



Se ve que  $E(k=0)$  posee un mínimo, que podemos calcular fácilmente:

$$\frac{dE(k=0)}{dp} = \frac{3(4p^2 - 4p - 9)}{4(2p-1)^2} = 0$$

Para que esa expresión sea igual a cero, basta con que lo sea su numerador. Es decir:

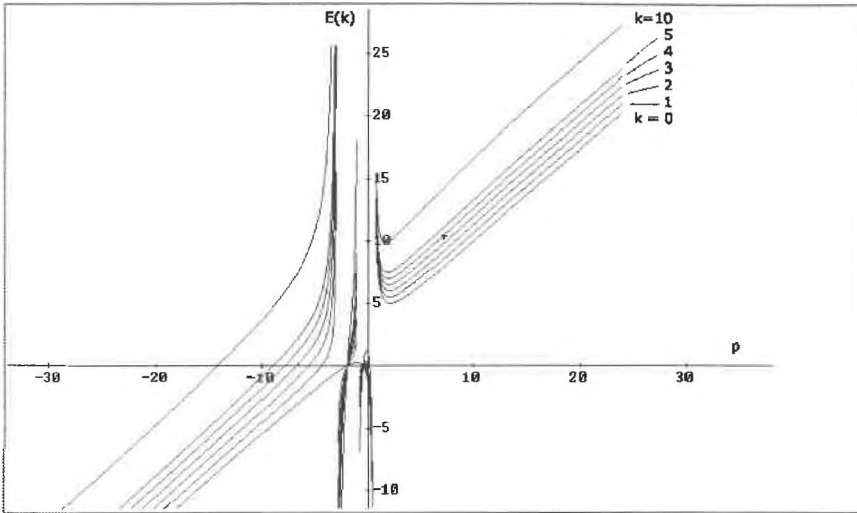
$$4p^2 - 4p - 9 = 0$$

$$p = \frac{4 \pm \sqrt{16 + 16 \cdot 9}}{8} = \frac{1}{2} (1 \pm \sqrt{10}) = \begin{cases} +2.08113883 & \text{(Mínimo)} \\ -1.08113883 & \text{(Máximo)} \end{cases}$$

Repetiendo el procedimiento para diversos valores de  $k$  vemos que:

$$\tilde{E}(k) = \frac{3(p+2)(2p+1)}{4(2p-1)} + k \frac{3(p+2)(2p+1)}{8(p+1)(p+3)}$$

para varios valores de  $k$  da una familia de curvas:



Los mínimos para cada curva se pueden obtener por medios numéricos, así obtenemos:

$k$	$P_0$	$E$
0	2.08113	4.996708
1	2.02365	5.499707
2	1.96935	5.999484
3	1.91812	6.496137
4	1.86986	6.989769
5	1.82443	7.480483
...	...	...
10	1.63456	9.89400

Otra forma de resolver este apartado, para valores pequeños e incluso moderados de  $k$ , es recurrir al desarrollo en serie de  $E(k)$  en torno a  $p=p_0(k=0)$ . Tomando orden *dos* en el desarrollo de  $E(k=0)$  y orden *uno* en el término complementario:

$$\tilde{E}(k) = \frac{3(p+2)(2p+1)}{4(2p-1)} + k \frac{3(p+2)(2p+1)}{8(p+1)(p+3)} \cong a_0 + a_1 p + a_2 p^2 + k(b_0 + b_1 p)$$

derivando,

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial p} = a_1 + 2a_2 p + k b_1 = 0$$

por tanto,

$$p = -\frac{a_1}{2a_2} - k \frac{b_1}{2a_2}$$

Ahora bien,  $-\frac{a_1}{2a_2} = p(k=0)$ , luego:

$$p(k) \cong p(k=0) - k \frac{b_1}{2a_2}$$

Haciendo los dos desarrollos en serie vemos que en un entorno de  $p=2.08113$  es:

$$\frac{3(p+2)(2p+1)}{4(2p-1)} \cong 0.47436p^2 - 1.97436p + 7.05114$$

Y,

$$\frac{3(p+2)(2p+1)}{8(p+1)(p+3)} \cong 0.0560624 p + 0.387965$$

luego:

$$p \cong 2.08113 - \frac{0.056062}{2 \cdot 0.474346} k$$

Simplificando,

$$p \cong 2.0811 - 0.0591 k$$

que funciona bastante bien mientras  $k$  no sea muy grande:



k	$P_{\text{exacta}}$	$p = 2.0811 - 0.0591k$
0	2.08113	2.0811
1	2.02365	2.0220
2	1.96935	1.9629
3	1.91812	1.9038
4	1.86986	1.8447
5	1.82443	1.7856

b) La función prueba en este caso es:

$$\tilde{\Psi} = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3$$

Antes de operar con ella, conviene reducirla a otra más sencilla. En primer lugar, no todas las funciones que puede representar esa ecuación son válidas. Es necesario que se anulen en los extremos de la caja:

$$\tilde{\Psi}(x=0) = \tilde{\Psi}(x=1) = 0$$

con lo que resulta

$$\tilde{\Psi}(x=0) = 0 \rightarrow A_0 = 0$$

$$\tilde{\Psi}(x=1) = 0 \rightarrow A_1 + A_2 + A_3 = 0 \rightarrow A_2 = -(A_1 + A_3)$$

y por tanto nos queda

$$\tilde{\Psi} = A_1x - (A_1 + A_3)x^2 + A_3x^3$$

que a su vez introduciendo una constante de normalización, puede escribirse en la forma:

$$\tilde{\Psi} = N(x - (1+p)x^2 + px^3)$$

Nótese que cuando  $p=0$  se obtiene la parábola simétrica respecto a  $x=1/2$ . Al igual que en el apartado anterior, empezamos por calcular la constante de normalización.

$$\int_0^1 \Psi^2 dx = N^2(p) \int_0^1 (x - (1+p)x^2 + px^3)^2 dx = 1$$

$$N^2(p) \int_0^1 (p^2 x^6 - 2p(p+1)x^5 + (p^2 + 4p + 1)x^4 - 2(p+1)x^3 + x^2) dx =$$

$$N^2(p) \left[ \frac{p^2 x^7}{7} - \frac{2p(p+1)x^6}{6} + \frac{(p^2 + 4p + 1)x^5}{5} - \frac{2(p+1)x^4}{4} + \frac{x^3}{3} \right]_0^1 =$$

$$N^2(p) \left[ \frac{p^2}{7} - \frac{p(p+1)}{3} + \frac{(p^2 + 4p + 1)}{5} - \frac{(p+1)}{2} + \frac{1}{3} \right] =$$

$$N^2(p) \frac{2p^2 - 7p + 7}{210}$$

y obtenemos:

$$N(p) = \sqrt{\frac{210}{2p^2 - 7p + 7}}$$

de manera que la función tiene la forma:

$$\tilde{\Psi} = \sqrt{\frac{210}{2p^2 - 7p + 7}} (x - (1+p)x^2 + px^3)$$

Como el operador hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + kx$$

para obtener  $\hat{H}\Psi$ , en primer lugar calculamos  $\frac{d^2\Psi}{dx^2}$ :

$$\frac{d}{dx^2} [N(p) (x - (1+p)x^2 + px^3)] = \frac{d}{dx} [N(p) (1 - 2(1+p)x + 3px^2)] =$$

$$N(p) (6px - 2(1+p))$$

Por tanto,

$$\hat{H}\Psi = -\frac{1}{2}N(p)(6px - 2(1+p)) + kxN(p)[x - (1+p)x^2 + px^3]$$

Operando, nos queda:

$$\hat{H}\Psi = N(p)[(1+p-3px) + k(x^2 - (1+p)x^3 + px^4)]$$

de manera que la energía es:

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\tau = \\ &= N^2(p) \int_0^1 (x - (1+p)x^2 + px^3)[(1+p-3px) + k(x^2 - (1+p)x^3 + px^4)] \, dx\end{aligned}$$

Resolvemos la integral,

$$\begin{aligned}& \int_0^1 [kp^2x^7 - 2kpx^6(p+1) + kx^5(p^2 + 4p + 1) - x^4(2k(p+1) + 3p^2) + \\ & \quad + x^3(k + 4p(p+1)) - x^2(p^2 + 5p + 1) + x(p+1)] \, dx = \\ & \left[ \frac{kp^2x^8}{8} - \frac{2kpx^7(p+1)}{7} + \frac{kx^6(p^2 + 4p + 1)}{6} - \frac{x^5(2k(p+1) + 3p^2)}{5} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{x^4(k + 4p(p+1))}{3} - \frac{x^3(p^2 + 5p + 1)}{3} + \frac{x^2(p+1)}{2} \right]_0^1 = \\ & \frac{kp^2}{8} - \frac{2kp(p+1)}{7} + \frac{k(p^2 + 4p + 1)}{6} - \frac{2k(p+1) + 3p^2}{5} + \frac{k + 4p(p+1)}{4} - \\ & \quad - \frac{p^2 + 5p + 1}{3} + \frac{p+1}{2} = \frac{k(5p^2 - 16p + 14) + 28(2p^2 - 5p + 5)}{840}\end{aligned}$$

$$\int_0^1 \Psi^2 dx = N^2(p) \int_0^1 (x - (1+p)x^2 + px^3)^2 dx = 1$$

$$N^2(p) \int_0^1 (p^2 x^6 - 2p(p+1)x^5 + (p^2 + 4p + 1)x^4 - 2(p+1)x^3 + x^2) dx =$$

$$N^2(p) \left[ \frac{p^2 x^7}{7} - \frac{2p(p+1)x^6}{6} + \frac{(p^2 + 4p + 1)x^5}{5} - \frac{2(p+1)x^4}{4} + \frac{x^3}{3} \right]_0^1 =$$

$$N^2(p) \left[ \frac{p^2}{7} - \frac{p(p+1)}{3} + \frac{(p^2 + 4p + 1)}{5} - \frac{(p+1)}{2} + \frac{1}{3} \right] =$$

$$N^2(p) \frac{2p^2 - 7p + 7}{210}$$

y obtenemos:

$$N(p) = \sqrt{\frac{210}{2p^2 - 7p + 7}}$$

de manera que la función tiene la forma:

$$\tilde{\Psi} = \sqrt{\frac{210}{2p^2 - 7p + 7}} (x - (1+p)x^2 + px^3)$$

Como el operador hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + kx$$

para obtener  $\hat{H}\Psi$ , en primer lugar calculamos  $\frac{d^2\Psi}{dx^2}$ :

$$\frac{d}{dx^2} [N(p) (x - (1+p)x^2 + px^3)] = \frac{d}{dx} [N(p) (1 - 2(1+p)x + 3px^2)] =$$

$$N(p) (6px - 2(1+p))$$

Por tanto,

$$\hat{H}\Psi = -\frac{1}{2}N(p)(6px - 2(1+p)) + kxN(p)[x - (1+p)x^2 + px^3]$$

Operando, nos queda:

$$\hat{H}\Psi = N(p)[(1+p - 3px) + k(x^2 - (1+p)x^3 + px^4)]$$

de manera que la energía es:

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \int \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi} d\tau = \\ &= N^2(p) \int_0^1 (x - (1+p)x^2 + px^3) [(1+p - 3px) + k(x^2 - (1+p)x^3 + px^4)] dx \end{aligned}$$

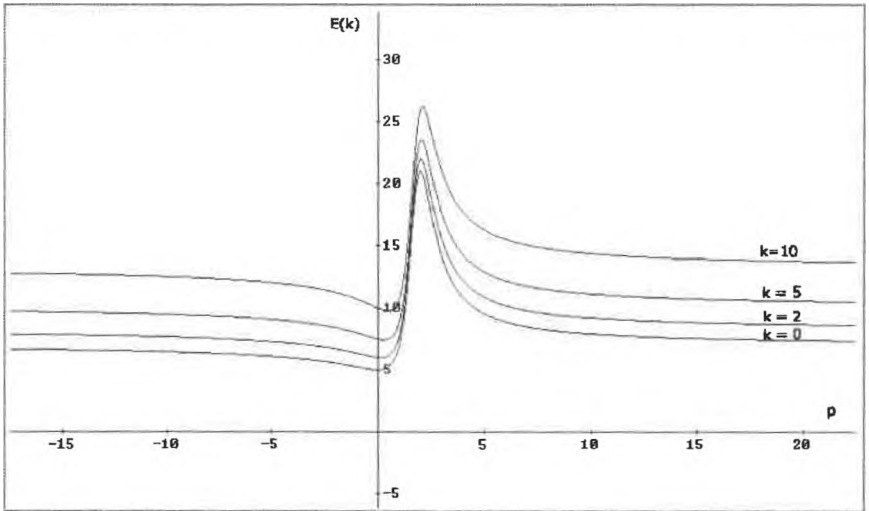
Resolvemos la integral,

$$\begin{aligned} &\int_0^1 [kp^2x^7 - 2kpx^6(p+1) + kx^5(p^2 + 4p + 1) - x^4(2k(p+1) + 3p^2) + \\ &\quad + x^3(k + 4p(p+1)) - x^2(p^2 + 5p + 1) + x(p+1)] dx = \\ &\left[ \frac{kp^2x^8}{8} - \frac{2kpx^7(p+1)}{7} + \frac{kx^6(p^2 + 4p + 1)}{6} - \frac{x^5(2k(p+1) + 3p^2)}{5} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{x^4(k + 4p(p+1))}{3} - \frac{x^3(p^2 + 5p + 1)}{3} + \frac{x^2(p+1)}{2} \right]_0^1 = \\ &\frac{kp^2}{8} - \frac{2kp(p+1)}{7} + \frac{k(p^2 + 4p + 1)}{6} - \frac{2k(p+1) + 3p^2}{5} + \frac{k + 4p(p+1)}{4} - \\ &\quad - \frac{p^2 + 5p + 1}{3} + \frac{p+1}{2} = \frac{k(5p^2 - 16p + 14) + 28(2p^2 - 5p + 5)}{840} \end{aligned}$$

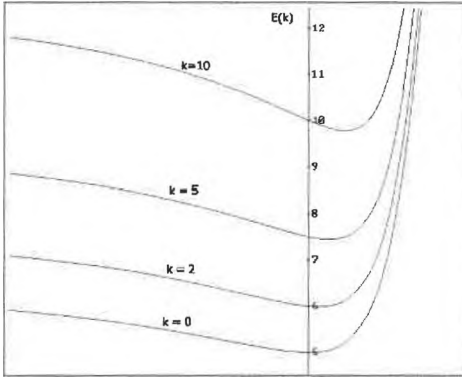
y la energía queda, por tanto

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= N^2(p) \frac{k(5p^2 - 16p + 14) + 28(2p^2 - 5p + 5)}{840} = \\ &= 7 \frac{2p^2 - 5p + 5}{2p^2 - 7p + 7} + k \frac{5p^2 - 16p + 14}{4(2p^2 - 7p + 7)} \end{aligned}$$

Al igual que en el apartado a), no es fácil obtener una solución analítica de  $\frac{d\tilde{E}}{dp} = 0$  para minimizar la energía: Recurriendo a una representación gráfica para diferentes valores de k:



Podemos observar como para  $k=0$ , es decir sin tener en cuenta el potencial, el mínimo de la curva corresponde a un valor de  $p$  aproximadamente cero, y que este mínimo se va desplazando hacia valores mayores en función de  $k$ . Esto último se puede observar en la figura siguiente donde se ha aumentado la zona de la gráfica donde se encuentran los valores mínimos para cada curva.



Al igual que antes, los mínimos para cada curva se pueden obtener a su vez por medios numéricos, y quedando finalmente:

$k$	$P_0$	$\tilde{E}$
0	0	5
1	0.060598	5.497768
2	0.117585	5.991076
3	0.171232	6.479936
4	0.221783	6.964365
5	0.269460	7.444390
...	...	...
10	0.471249	9.779816

Si comparamos con los resultados obtenidos con la función de ondas del primer apartado, observamos que excepto para  $k=0$ , los resultados son algo peores ya que la energía sale algo mas ALTA que la obtenida en el apartado a).

**Problema 14.2**


Calcular la energía y la función de ondas del estado fundamental de un oscilador armónico monodimensional de hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2$$

a partir de la familia de funciones de prueba:

$$\tilde{\Psi} = N(p) \exp(-px^2)$$

En primer lugar calculamos  $N(p)$ . Sabemos que la función debe estar normalizada, por lo tanto:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2px^2} dx = 1$$

por las tablas sabemos que  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ , resolviendo:

$$N^2 \sqrt{\frac{\pi}{2p}} = 1 \quad \Rightarrow \quad N = \left( \frac{2p}{\pi} \right)^{1/4}$$

En segundo lugar evaluamos  $\frac{d^2 \tilde{\Psi}}{dx^2}$  y  $\hat{H} \tilde{\Psi}$ :

$$\frac{d\tilde{\Psi}}{dx} = -2pxNe^{-px^2} = -2px\tilde{\Psi}$$

$$\frac{d^2\tilde{\Psi}}{dx^2} = -2p \left( \tilde{\Psi} + x \frac{d\tilde{\Psi}}{dx} \right) = (4p^2x^2 - 2p)\tilde{\Psi}$$

por tanto:

$$\hat{H}\tilde{\Psi} = -2p^2x^2\tilde{\Psi} + p\tilde{\Psi} + \frac{x^2}{2}\tilde{\Psi}$$



Por último se calcula  $E(p)$  y se optimiza  $p$  (aunque de hecho, a estas alturas ya podría haberse notado que la función resulta propia del hamiltoniano si  $p$  vale  $1/2$ ):

$$E(p) = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \left( \frac{1}{2} - 2p^2 \right) \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}^* x^2 \tilde{\Psi} dx + p \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} dx$$

Como  $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ , resulta :

$$E(p) = \left( \frac{1}{2} - 2p^2 \right) \frac{1}{4p} + p = \frac{p}{2} + \frac{1}{8p}$$

El valor óptimo de  $p$  se obtiene de la condición  $\frac{\partial E}{\partial p} = 0$ , esto nos conduce a:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{1}{2} - \frac{1}{8p^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad p^2 = \frac{1}{4} \quad \Rightarrow \quad p = \begin{cases} -\frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} \end{cases}$$

El valor  $p = -1/2$  corresponde a una función *no aceptable*. El valor  $p = 1/2$ , en cambio, conduce a  $E=1/2$ , que es el valor *exacto* de  $E_0$ . Ello se debe a que la función de prueba  $\Psi = \pi^{1/4} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$  es, precisamente, la función de onda exacta  $\Psi_0$  de este oscilador.

### Problema 14.3



Calcular la energía del primer estado excitado de la partícula en una caja " $0 < x < L$ " a partir de la función de prueba:

$$\tilde{\Psi} = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3$$

Al igual que ocurría en el apartado b) del problema 14.1 conviene reescribir la función de prueba para simplificar el problema. Sabemos que, de

todas las funciones que puede representar  $\tilde{\psi}$  sólo son válidas aquellas que se anulen en los extremos de la caja:

$$\tilde{\psi}(x=0) = \tilde{\psi}(x=L) = 0$$

Por consiguiente,  $x=0$  y  $x=L$  deben ser raíces de la ecuación  $\tilde{\psi} = 0$  y la función  $\tilde{\psi}(x)$  debe reducirse a:

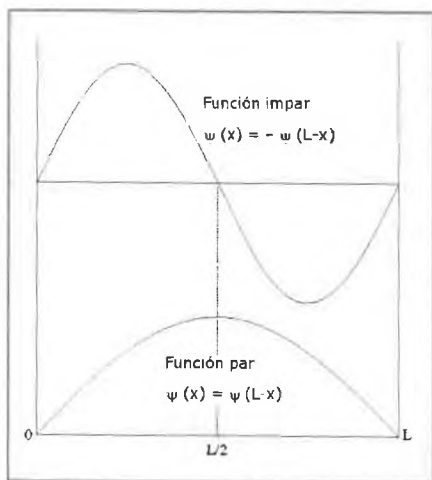
$$\tilde{\psi} = x \cdot (x-L) \cdot (a+bx)$$

Si a su vez se extrae de ésta una constante de normalización, queda:

$$\tilde{\Psi} = N x \cdot (x-L) \cdot (1+\alpha x)$$

Según la extensión del teorema de Eckart si la función de prueba es ortogonal al estado fundamental, esto es si  $\int \tilde{\psi}^* \psi_0 d\tau = 0$ , entonces:

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau \geq E_1,$$



**Figura 14.3.** Paridad de las funciones  $\psi_0$  (fundamental) y  $\psi_1$  (primer estado excitado) respecto al centro de la caja.

siendo  $\psi_0$  la función propia exacta del estado fundamental, y  $E_1$  la energía del primer nivel excitado. Luego podemos aplicar el método variacional al primer estado excitado de forma análoga a como se hace con el estado fundamental solo con escoger una función ortogonal a este último.

Una forma sencilla de garantizar la ortogonalidad al estado fundamental es buscar funciones que tengan distinta paridad que éste con respecto al centro de la caja, ya que entonces la integral del producto de las funciones es necesariamente igual a cero. Sabemos que el estado fundamental para una partícula en

una caja corresponde a una función par, luego para nuestro caso debemos buscar una función *impar* respecto al centro de la caja ( $L/2$ ) (ver figura 14.3), esto es:

$$\tilde{\Psi}(x) = -\tilde{\Psi}(L - x)$$

Aplicamos esta condición:

$$\tilde{\Psi}(x) = Nx \cdot (x - L) \cdot (1 + \alpha x)$$

$$\tilde{\Psi}(L - x) = N(L - x) \cdot (-x) \cdot (1 + \alpha(L - x))$$

por tanto:

$$x \cdot (x - L) \cdot (1 + \alpha x) = -(L - x) \cdot (-x) \cdot (1 + \alpha(L - x))$$

lo que nos conduce al valor de  $\alpha$  que hace  $\tilde{\Psi}$  impar:

$$1 + \alpha x = -1 - \alpha L + \alpha x \quad \longrightarrow \quad \alpha = -\frac{2}{L}$$

Así pues la función buscada tiene la forma:

$$\tilde{\Psi} = N \cdot x \cdot (x - L) \cdot \left(1 - \frac{2x}{L}\right)$$

El siguiente paso es calcular la constante  $N$  aplicando la condición de normalización:

$$\int_0^L \tilde{\Psi}^2 dx = N^2 \int_0^L x^2 \cdot (x - L)^2 \cdot \left(1 - \frac{2x}{L}\right)^2 dx = N^2 \int_0^L \frac{x^2 \cdot (x - L)^2 (2x - L)^2}{a^2} dx =$$

$$\frac{N^2}{L^2} \int_0^L (4x^6 - 12Lx^5 + 13L^2x^4 - 6L^3x^3 + L^4x^2) dx = N^2 \frac{L^5}{210} = 1$$

por tanto:

$$N = \sqrt{\frac{210}{L^5}}$$

Ahora conocemos la función completa,

$$\tilde{\Psi} = \sqrt{\frac{210}{L^5}} \cdot x \cdot (x-L) \cdot \left(1 - \frac{2x}{L}\right)$$

y como el hamiltoniano de una partícula en una caja monodimensional tiene la forma:

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

la energía del primer estado excitado la obtenemos mediante la expresión:

$$\tilde{E} = \int_0^L \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi} dx = -\frac{105\hbar^2}{L^5 m} \int_0^L x \cdot (x-L) \cdot \left(1 - \frac{2x}{L}\right) \frac{d^2}{dx^2} \left[ x \cdot (x-L) \cdot \left(1 - \frac{2x}{L}\right) \right] dx$$

como:

$$\frac{d^2}{dx^2} \left[ x \cdot (x-L) \cdot \left(1 - \frac{2x}{L}\right) \right] = \frac{6(L-2x)}{L}$$

entonces:

$$\tilde{E} = -\frac{630\hbar^2}{L^6 m} \int_0^L x \cdot (x-L) \cdot \left(1 - \frac{2x}{L}\right) (L-2x) dx = -\frac{630\hbar^2}{L^6 m} \left(-\frac{L^4}{30}\right)$$

por tanto:

$$\tilde{E} = \frac{21\hbar^2}{L^2 m} = 0.54 \frac{\hbar^2}{L^2 m}$$

Obsérvese que este resultado es un poco mas alto que la energía  $E_1$  exacta,

$\left(\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{L^2 m}\right)$ . Tal como requiere el *teorema de Eckart*.

## Problema 14.4



Estimar la energía del estado fundamental de la partícula en una caja esférica de radio unidad a partir de la función de prueba radial:

$$\tilde{R}(r) = A_0 + A_1 r + A_2 r^2$$

Este es un caso de potencial central. Según se vio en el capítulo V, las funciones propias de cualquier ecuación de Schrödinger con potencial central pueden expresarse de la forma:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

donde  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  es uno de los armónicos esféricos y  $R(r)$  es una función que depende de cual sea el potencial  $V(r)$ .

Sustituyendo la ecuación (5.16) en la ecuación de Schrödinger (5.10), se llega a la ecuación que determina  $R(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R(r) = E \cdot R(r)$$

que es diferente para cada potencial  $V(r)$ . En el caso que nos ocupa el potencial, dentro de la caja, es cero:

$$V(r) = 0$$

Para resolver la ecuación radial se efectúa el cambio:

$$R(r) = r^{-1} S(r)$$

mediante el cual, la ecuación en  $R(r)$  se transforma en una sencilla en  $S(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 S}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} S(r) = E \cdot S(r)$$

Por otro lado, el estado fundamental corresponde a  $\ell = 0$ , de manera que está determinado por la ecuación aún más sencilla:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 S}{dr^2} = E \cdot S(r)$$

donde:

$$S(r) = r \cdot \tilde{R}(r) = A_0 r + A_1 r^2 + A_2 r^3$$

Ahora bien, esta función debe anularse cuando el radio se hace igual al de la caja esférica. Como la caja del problema se supone de radio unidad, debe ser:

$$S(r=1) = A_0 + A_1 + A_2 = 0$$

dividiendo por  $A_0$  y llamando a y b a los cocientes  $A_1/A_0 = a$ ,  $A_2/A_0 = b$ :

$$1 + \frac{A_1}{A_0} + \frac{A_2}{A_0} = 1 + a + b = 0$$

de donde obtenemos la relación:

$$a = -1 - b$$

Por consiguiente, la función  $S(r)$  correspondiente a la  $R(r)$  buscada tiene la forma:

$$S(r) = N(r - (1+b)r^2 + br^3)$$

El siguiente paso es normalizar la función radial, con la condición:

$$\int_0^1 R^2(r) r^2 dr = 1$$

Ahora bien esta condición, al ser  $R(r) = r S(r)$ , equivale a la condición:

$$\int_0^1 S^2(r) dr = 1$$

Por consiguiente:

$$N^2 \int_0^1 (r - (1+b)r^2 + br^3)^2 dr = N^2 \frac{2b^2 - 7b + 7}{210} = 1$$

de donde obtenemos:

$$N = \sqrt{\frac{210}{2b^2 - 7b + 7}}$$

de manera que la función buscada  $R(r) = r S(r)$  depende de un solo parámetro,  $b$ , y tiene:

$$S(r) = \sqrt{\frac{210}{2b^2 - 7b + 7}} (r - (1+b)r^2 + br^3)$$

El parámetro  $b$  lo determinaremos variacionalmente. Recordando que el hamiltoniano en este caso es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2}$$

podemos calcular la energía mediante la expresión:

$$\tilde{E}_0 = \int R^*(r) \hat{H} R(r) r^2 dr = \int S^* \hat{H} S dr$$

con  $\hat{H}_S = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2}$ . Como:

$$\frac{d^2}{dr^2} [N(r - (1+b)r^2 + br^3)] = N(6br - 2b - 2)$$

entonces:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &= N^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \int_0^1 (r - (1+b)r^2 + br^3) \cdot (6br - 2b - 2) dr \\ &= N^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \left( -\frac{2b^2 - 5b + 5}{15} \right) \end{aligned}$$

sustituyendo N por su valor:

$$\tilde{E}_0 = \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \left( \frac{2b^2 - 5b + 5}{15} \right) \left( \frac{210}{2b^2 - 7b + 7} \right) = \frac{7\hbar^2}{\mu} \cdot \frac{2b^2 - 5b + 5}{2b^2 - 7b + 7}$$

Como, según el teorema de Eckart,  $\tilde{E}_0 \geq E$ , la energía aproximada  $\tilde{E}_0 \geq E$  deberá buscarse aplicando la condición  $\frac{d\tilde{E}_0}{db} = \text{MÍNIMO}$ , es decir:

$$\frac{\partial \tilde{E}_0}{\partial b} = 0 \quad \text{y, además:} \quad \frac{\partial^2 \tilde{E}_0}{\partial b^2} > 0$$

por tanto:

$$\frac{d\tilde{E}_0}{db} = \frac{7\hbar^2}{\mu} \cdot \frac{4b(2-b)}{(2b^2 - 7b + 7)^2} = 0$$

de aquí se deduce que el parámetro b puede tener *dos* valores, b=0 y b=2. Si calculamos la segunda derivada se comprueba que el primer valor corresponde a un mínimo mientras que el segundo (b=2) es un máximo. Por tanto el valor de b que minimiza la energía es b=0, con lo que la función buscada tiene la forma:

$$R(r) = r^{-1} \cdot S(r) = \sqrt{30}(1-r)$$

y su energía es:

$$\tilde{E}_0 = \frac{5\hbar^2}{\mu}$$

La energía exacta del estado fundamental de una caja esférica de radio unidad, es:

$$\tilde{E}_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu} = 4.9348 \frac{\hbar^2}{\mu}$$



**Problema 14.5**

Dada la función de prueba radial, definida en dos partes:

$$R(r) = N(r-a)^2 \quad \text{cuando } 0 < r < a$$

$$R(r) = 0 \quad \text{cuando } r > a$$

- Normalizarla radialmente y globalmente.
- Calcular con ella la energía de un átomo hidrogenoide, en función de la carga nuclear  $Z$  y el parámetro  $a$ .
- Optimizar variacionalmente el parámetro  $a$ .

a) Para normalizarla radialmente aplicamos:

$$N_r^2 \int_0^{\infty} R^2(r) r^2 dr = 1$$

sustituyendo la función:

$$N_r^2 \int_0^a (r-a)^4 r^2 dr = N_r^2 \int_0^a (r^6 - 4ar^5 + 6a^2r^4 - 4a^3r^3 + a^4r^2) dr =$$

$$N_r^2 a^7 \left[ \frac{1}{7} - \frac{2}{3} + \frac{6}{5} - 1 + \frac{1}{3} \right] = N_r^2 \frac{a^7}{105} = 1$$

por tanto,

$$N_r = \sqrt{\frac{105}{a^7}}$$

La normalización global será:

$$N^2 \int_0^{\infty} \Psi^2(r, \theta, \phi) d\tau = 1$$

por tanto:

$$\begin{aligned}
 N^2 \iiint R^2(r) r^2 \operatorname{sen} \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi &= N^2 \int R^2(r) r^2 \, dr \iint \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\varphi = \\
 &= 4\pi N^2 \int R^2(r) r^2 \, dr = 1
 \end{aligned}$$

como  $\int_0^a R^2(r) r^2 \, dr = \frac{a^7}{105}$ , sustituyendo obtenemos:

$$4\pi N^2 \frac{a^7}{105} = 1$$

y por lo tanto:

$$N = \sqrt{\frac{105}{4\pi a^7}} = \frac{N_r}{2\sqrt{\pi}}$$

b) La energía para un átomo hidrogenoide, según el tratamiento variacional de la ecuación de Schrödinger con potencial central, es:

$$\tilde{E} = -\frac{1}{\mu} \langle \tilde{R} | \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} | \tilde{R} \rangle + \langle \tilde{R} | \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} | \tilde{R} \rangle + \langle \tilde{R} | V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} | \tilde{R} \rangle$$

En el caso de un átomo hidrogenoide  $\mu=1$ .u.a. y  $V(r)=-Z/r$ , con lo que:

$$\tilde{E} = -\frac{1}{2} \langle \tilde{R} | \frac{\partial^2}{\partial r^2} | \tilde{R} \rangle - \langle \tilde{R} | \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} | \tilde{R} \rangle - \langle \tilde{R} | \frac{Z}{r} | \tilde{R} \rangle + \frac{\ell(\ell+1)}{2} \langle \tilde{R} | \frac{1}{r^2} | \tilde{R} \rangle$$

Para el estado fundamental  $\ell = 0$ , de manera que:

$$\tilde{E}_{1s} = -\frac{1}{2} \langle \tilde{R} | \frac{\partial^2}{\partial r^2} | \tilde{R} \rangle - \langle \tilde{R} | \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} | \tilde{R} \rangle - Z \langle \tilde{R} | \frac{1}{r} | \tilde{R} \rangle$$

Sustituyendo la función  $\tilde{R}$ , y teniendo en cuenta que,

$$\frac{\partial R}{\partial r} = 2(r-a) \quad \text{y} \quad \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = 2$$

obtenemos:

$$\tilde{E} = N_r^2 \left[ -\frac{1}{2} \int_0^a r^2 (r-a)^2 \cdot 2 \cdot dr - \int_0^a r^2 (r-a)^2 \cdot \frac{2(r-a)}{r} dr - Z \int_0^a r^2 \frac{(r-a)^4}{r} dr \right]$$

Simplificando,

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= N_r^2 \left[ - \int_0^a 2r (r-a)^3 dr - Z \int_0^a r (r-a)^4 dr \right] = \\ &N_r^2 \left[ -\frac{a^5}{30} + \frac{a^5}{10} - Z \frac{a^6}{30} \right] \end{aligned}$$

sustituyendo el valor de  $N_r^2$ :

$$\tilde{E} = \frac{105}{a^7} \left[ \frac{2a^5}{30} - \frac{Za^6}{30} \right] = \left( \frac{105}{15a^2} \right) - \left( \frac{105}{30a} \right) Z = \frac{7}{a^2} - \frac{7}{2a} Z$$

c) Para optimizar variacionalmente el parámetro  $a$ , debemos minimizar la energía, esto es:

$$\left( \frac{\partial \tilde{E}}{\partial a} \right)_{a_0} = 0$$

obtenemos,

$$-\frac{14}{a_0^3} + \frac{7Z}{2a_0^2} = 0$$

por tanto,

$$a_0 = \frac{4}{Z}$$

y la energía

$$E(a_0) = -0.4375 Z^2$$

La energía exacta del estado fundamental de los átomos hidrogenoides es  $-0.5 Z^2$  u.a.

**Problema 14.6**


Estimar aplicando el método variacional, la energía del primer estado excitado de un átomo hidrogenoide, a partir de las funciones radiales:

- a)  $R(r) = (r-a)^2$  si  $0 < r < a$  (y cero si  $r > a$ )
- b)  $R(r) = r(r-a)$  si  $0 < r < a$  (y cero si  $r > a$ )
- c)  $R(r) = r^2(r-a)$  si  $0 < r < a$  (y cero si  $r > a$ )
- d)  $R(r) = r(r-a)^2$  si  $0 < r < a$  (y cero si  $r > a$ )

¿Cuál de las funciones propuestas se parece más a la función estacionaria exacta?

En unidades atómicas, la energía asociada a una función de prueba  $\tilde{\Psi} = R(r) \cdot Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  es, en general:

$$\tilde{E} = -\frac{1}{2} \left\langle R \left| \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right| R \right\rangle_r - \left\langle R \left| \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right| R \right\rangle_r - \left\langle R \left| \frac{Z}{|r|} \right| R \right\rangle_r + \frac{\ell(\ell+1)}{2} \left\langle R \left| \frac{1}{r^2} \right| R \right\rangle_r$$

donde  $\langle R | \hat{A} | R \rangle = \int_0^\infty r^2 R^* \hat{A} R dr$ .

El primer estado excitado puede conseguirse fácilmente imponiendo que  $\ell = 1$ , de manera que el caso que nos ocupa:

$$\tilde{E} = -\frac{1}{2} \left\langle R \left| \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right| R \right\rangle_r - \left\langle R \left| \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right| R \right\rangle_r - Z \left\langle R \left| \frac{1}{r} \right| R \right\rangle_r + \left\langle R \left| \frac{1}{r^2} \right| R \right\rangle_r$$

con  $\langle R | \hat{A} | R \rangle = \int_0^a r^2 R^* \hat{A} R dr$  pues  $R(r)=0$  para  $r > a$ .

a) En el primer caso,  $R(r) = N(r - a)^2$



$$\left\langle R \left| \frac{1}{r^2} \right| R \right\rangle = \int_0^a r^2 N(r-a)^2 \cdot \frac{N}{r^2} (r-a)^2 dr = \frac{a^5 N^2}{5}$$

Con lo cual:

$$\tilde{E}(a) = \frac{105}{a^7} \left( -\frac{a^5}{30} + \frac{a^5}{10} - \frac{Za^6}{30} + \frac{a^5}{5} \right) = \frac{28}{a^2} - \frac{7Z}{2a}$$

Como,

$$\left( \frac{\partial \tilde{E}}{\partial a} \right)_{a_0} = -\frac{56}{a_0^3} + \frac{7Z}{2a_0^2} \quad (= 0 \Rightarrow a_0 = \frac{16}{Z})$$

Por tanto la energía optimizada será:

$$\tilde{E}_{\text{opt}} = \dots = -\frac{28}{16^2} Z^2 = -\frac{7}{8} \left( \frac{Z^2}{8} \right) = \frac{7}{8} E_{2p}^{\text{exta}} \quad (\Rightarrow 12.5\% \text{ error})$$

De forma análoga se encuentran los resultados correspondientes a las otras funciones de prueba, que se resumen en la siguiente tabla:

$\tilde{R}$	$N^2$	$\tilde{E}(a)$	$Za_0$	$\frac{\tilde{E}_{\text{opt}}}{E_{2p}}$	% error
$N(r-a)^2$	$\frac{105}{a^7}$	$\frac{28}{a^2} - \frac{7}{2a} Z$	16	$\frac{7}{8}$	12.5
$Nr(r-a)^2$	$\frac{630}{a^9}$	$\frac{12}{a^2} - \frac{9}{4a} Z$	$\frac{32}{3}$	$\frac{27}{32}$	15.6
$Nr(r-a)$	$\frac{105}{a^7}$	$\frac{21}{2a^2} - \frac{7}{4a} Z$	12	$\frac{7}{12}$	41.7
$Nr^2(r-a)$	$\frac{252}{a^9}$	$\frac{54}{5a^2} - \frac{3}{2a} Z$	$\frac{72}{5}$	$\frac{5}{12}$	58.4

Obsérvese que los mejores resultados se obtienen con funciones de derivada continua (se anulan suavemente en  $r = a$ , por tener allí su mínimo).

En principio, hubiera podido esperarse que la función  $R(r) = r(r - a)^2$  fuese mejor que la  $R(r) = (r - a)^2$ , pues se anula en  $r = 0$ , tal como hace la parte radial de un verdadero orbital  $2p$ , y posee un máximo. Ambas, además, se anulan suavemente en  $r = a$ , esto es:

$$\left(\frac{dR}{dr}\right)_{r_0} = \begin{cases} 2(r_0 - a) = 0 & \Rightarrow r_0 = a \\ 3r_0^2 - 4ar_0 + a^2 = 0 & \Rightarrow r_0 = \begin{cases} a \\ a/3 \end{cases} \end{cases}$$

Lo que ocurre es que  $R(r) = r(r - a)^2$  no es tampoco demasiado buena, como se comprueba comparando la posición de su máximo:

$$r_{\text{MAX}} = \frac{a_0}{3} = \frac{32}{9Z} \cong 3.55/Z$$

con la posición del máximo de  $R(r)$  en un verdadero orbital  $2p$ :

$$R_{2p} = N \cdot r \exp\left(-\frac{Zr}{2}\right) ; \quad R' = N \left(1 - \frac{Zr}{2}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2}\right)$$

$$R' = 0 \quad \Rightarrow \quad r_{\text{MAX}} = \frac{2}{Z}$$

Si se calculan los solapamientos entre las dos funciones de prueba y la exacta, todas ellas normalizadas, se obtiene:

$$S_{01} = 0.972 \quad (d = 0.23)$$

$$S_{02} = 0.957 \quad (d = 0.30)$$

$d_2 > d_1$  a pesar de las consideraciones cualitativas.

**Problema 14.7**


La distancia entre dos puntos de coordenadas  $(x_A, y_A, z_A)$  y  $(x_B, y_B, z_B)$  se calcula habitualmente mediante la fórmula:

$$d(a, b) = \sqrt{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2}$$

Esta fórmula puede interpretarse como el módulo de la diferencia entre los vectores de posición de los puntos. Sabiendo esto, justificar el empleo de la fórmula usada en el texto:

$$d(f, g) = \sqrt{2 - 2 \langle f | g \rangle}$$

para estimar la distancia entre dos funciones normalizadas  $|f\rangle$  y  $|g\rangle$ .

Comenzamos por desarrollar la expresión para calcular la distancia entre dos puntos de coordenadas  $(x_A, y_A, z_A)$  y  $(x_B, y_B, z_B)$ :

$$d(a, b) = \sqrt{x_B^2 + x_A^2 - 2x_Bx_A + y_B^2 + y_A^2 - 2y_By_A + z_B^2 + z_A^2 - 2z_Bz_A}$$

reordenando:

$$\begin{aligned} d(a, b) &= \sqrt{(x_B^2 + y_B^2 + z_B^2) + (x_A^2 + y_A^2 + z_A^2) - 2(x_Bx_A + y_By_A + z_Bz_A)} \\ &= \sqrt{|b|^2 + |a|^2 - 2\bar{b} \cdot \bar{a}} \end{aligned}$$

o bien, dicho de otro modo:

$$d(a, b) = \sqrt{\bar{b} \cdot \bar{b} + (\bar{a} \cdot \bar{a}) - 2(\bar{b} \cdot \bar{a})}$$

Si definimos el producto escalar de dos funciones  $f$  y  $g$  como:

$$f \cdot g = \int fg d\tau$$



la distancia entre estas dos funciones será:

$$d(f, g) = \sqrt{(f \cdot f) + (g \cdot g) - 2(f \cdot g)} = \sqrt{\int f^2 d\tau + \int g^2 d\tau - 2 \int f g d\tau}$$

y como las funciones están normalizadas,

$$d(f, g) = \sqrt{1 + 1 - 2 \langle f | g \rangle}$$

### Problema 14.8



Dada una base formada por las tres funciones:

$$\phi_n = (x^2 - x)^n; \quad n = 1, 2, 3.$$

- Verifique que es válida para estudiar los primeros estados de un electrón una caja monodimensional con  $0 < x < 1$ .
- Normalizar las tres funciones.
- Ortonormalizarlas por el método de Löwdin.
- Usarlas para estimar la energía de los primeros niveles de la caja.

a) Las funciones que componen la base deben cumplir iguales condiciones de contorno que las funciones propias de la ecuación  $\hat{H}\psi = E\psi$ , a las que van a representar. En el caso de una partícula en una caja monodimensional con  $0 < x < 1$ , estas condiciones son anularse en los extremos de la caja. Por lo tanto, como:

$$\phi_1 = (x^2 - x) \rightarrow \begin{cases} \phi_1(x=0) = 0 \\ \phi_1(x=1) = 0 \end{cases}$$

$$\phi_2 = (x^2 - x)^2 \rightarrow \begin{cases} \phi_2(x=0) = 0 \\ \phi_2(x=1) = 0 \end{cases}$$

$$\phi_3 = (x^2 - x)^3 \rightarrow \begin{cases} \phi_3(x=0) = 0 \\ \phi_3(x=1) = 0 \end{cases}$$

podemos decir que esta base resulta, en principio, válida para estudiar los primeros estados de la partícula en una caja por combinación lineal. No obstante, debe notarse que esta validez "de principio" no indica nada concreto acerca de la calidad de los resultados alcanzables al suponer  $\psi = \sum_n C_n \phi_n$ .

b) Para normalizar tenemos que aplicar la condición  $\int \phi^* \phi d\tau = 1$ . Para la primera función:

$$\int \phi_1^2 d\tau = N^2 \int_0^1 \phi_1^2 dx = N^2 \int_0^1 (x - x^2)^2 dx = N^2 \frac{1}{30} = 1$$

de donde  $N = \sqrt{30}$ , y por tanto la función normalizada es:

$$\phi_1 = \sqrt{30} (x^2 - x)$$

Para  $\phi_2$ :

$$\int \phi_2^2 d\tau = N^2 \int_0^1 \phi_2^2 dx = N^2 \int_0^1 (x - x^2)^4 dx = N^2 \frac{1}{630} = 1$$

de donde  $N = \sqrt{630}$ , y por tanto la función normalizada es:

$$\phi_2 = \sqrt{630} (x^2 - x)^2$$

Y, por último, para  $\phi_3$ :

$$\int \phi_3^2 d\tau = N^2 \int_0^1 \phi_3^2 dx = N^2 \int_0^1 (x - x^2)^6 dx = N^2 \frac{1}{12012} = 1$$

de donde  $N = \sqrt{12012}$ , y por tanto la función normalizada es:

$$\phi_3 = \sqrt{12012} (x^2 - x)^3$$

c) El método de ortonormalización de Löwdin consiste en calcular las funciones de la base ortogonal,  $\phi_p$ , mediante la expresión:

$$\psi_p(\mu) = \sum_{i=1}^n T_{ip} \cdot \phi_i(\mu)$$

donde  $\phi_i$  son las funciones de la base original, y  $T_{ip}$  son los elementos de la matriz  $S^{-1/2}$ :

$$T_{ip} = \left( S^{-1/2} \right)_{ip}$$

donde  $S$  representa la matriz formada por los productos escalares de las funciones  $\phi_i$ :

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \cdot \phi_j \, d\tau$$

Por lo tanto debemos comenzar por calcular todos los términos de la matriz de solapamiento  $S$ :

- $S_{11}=S_{22}=S_{33}=1$ ; por estar normalizadas las funciones.

- $S_{12}=S_{21} = \sqrt{30} \sqrt{630} \int_0^1 (x^2 - x) \cdot (x^2 - x)^2 \, dx = \sqrt{30} \sqrt{630} \left( -\frac{1}{140} \right) = -0.982$

- $S_{13}=S_{31} = \sqrt{30} \sqrt{12012} \int_0^1 (x^2 - x) \cdot (x^2 - x)^3 \, dx = \sqrt{30} \sqrt{12012} \frac{1}{630} = 0.953$

$$\begin{aligned} \bullet \quad S_{23} = S_{32} &= \sqrt{630} \sqrt{12012} \int_0^1 (x^2 - x)^2 \cdot (x^2 - x)^2 dx = \\ &= \sqrt{630} \sqrt{12012} \left( -\frac{1}{2772} \right) = -0.992 \end{aligned}$$

y ordenando los resultados:

$$S = \begin{pmatrix} 1 & -0.982 & 0.953 \\ -0.982 & 1 & -0.992 \\ 0.953 & -0.992 & 1 \end{pmatrix}$$

El siguiente paso es calcular  $S^{-1/2}$  para lo cual se diagonaliza  $S$ :

$$\begin{aligned} U^{-1} S U &= \Lambda \\ (\Lambda^{1/2})_{ii} &= \sqrt{\lambda_{ii}} \\ (\Lambda^{-1/2})_{ii} &= \frac{1}{\sqrt{\lambda_{ii}}} \end{aligned}$$

y se obtiene  $S^{-1/2}$  como:

$$S^{-1/2} = U \Lambda^{-1/2} U^{-1}$$

En primer lugar debemos encontrar una matriz  $U$  tal que  $U^{-1} S U = \Lambda$ . Para ello utilizamos el programa JACOBI y obtenemos:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 2.951581 & 0 & 0 \\ 0 & 0.047902 & 0 \\ 0 & 0 & 0.000862 \end{pmatrix}$$

$$U = \begin{pmatrix} 0.5741 & 0.7534 & 0.3206 \\ -0.5818 & 0.0998 & 0.8072 \\ 0.5761 & -0.6500 & 0.4956 \end{pmatrix}$$

como  $\Lambda$  es una matriz diagonal  $(\Lambda^{-1/2})_{ii} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{ii}}}$  y como la matriz de partida

$S$  es simétrica entonces  $U^{-1} = \tilde{U}$ , de manera que:

$$f^{(1/2)} = \begin{pmatrix} 0.5821 & 0 & 0 \\ 0 & 4.5690 & 0 \\ 0 & 0 & 34.060 \end{pmatrix}$$

$$U^{-1} = \begin{pmatrix} 0.5741 & -0.5818 & 0.5761 \\ 0.7534 & 0.0998 & -0.6500 \\ 0.3206 & 0.8072 & 0.4956 \end{pmatrix}$$

Ya estamos en disposición de obtener  $S^{-1/2}$  mediante:

$$S^{-1/2} = U \Lambda^{-1/2} U^{-1}$$

multiplicando estas tres raíces obtenemos:

$$S^{-1/2} = \begin{pmatrix} 6.286 & 8.963 & 3.366 \\ 8.963 & 22.435 & 13.135 \\ 3.366 & 13.135 & 10.488 \end{pmatrix}$$

Los elementos de esta matriz son los coeficientes  $T_{ip}$ , y las funciones de la base ortogonal,  $\phi_p$ , se calculan mediante la expresión:

$$\psi_p(\mu) = \sum_{i=1}^n T_{ip} \cdot \phi_i(\mu)$$

de manera:

$$\psi_1 = 6.286 \phi_1 + 8.963 \phi_2 + 4.967 \phi_3$$

$$\psi_2 = 8.963 \phi_1 + 22.435 \phi_2 + 13.135 \phi_3$$

$$\psi_3 = 3.366 \phi_1 + 13.135 \phi_2 + 10.488 \phi_3$$

Sustituyendo las funciones normalizadas  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  y  $\phi_3$  por sus expresiones y simplificando, obtenemos:

$$\psi_1 = 394.4 (x^2 - x) + 225.0 (x^2 - x)^2 + 769.4 (x^2 - x)^3$$

$$\psi_2 = 49.1 (x^2 - x) + 563.1 (x^2 - x)^2 + 1439.6 (x^2 - x)^3$$

$$\psi_3 = 18.4 (x^2 - x) + 329.7 (x^2 - x)^2 + 1149.5 (x^2 - x)^3$$

d) Para estimar la energía de los primeros niveles de la caja debemos resolver el discriminante:

$$\det |H_{ij} - E\delta_{ij}| = 0$$

donde  $\delta_{ij}=0$  si  $i \neq j$  y  $\delta_{ij}=1$  si  $i=j$  y  $H_{ij}$  son las integrales de energía *respecto a la base ortonormalizada*:

$$\bar{H}_{ij} = \int \bar{\phi}_i^* \hat{H} \bar{\phi}_j d\tau$$

siendo  $\hat{H}$ , en este caso, el hamiltoniano para un electrón en una caja monodimensional, que en unidades atómicas es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}$$

Calculamos, entonces, los  $H_{ij}$ . Estos cálculos no ofrecen ninguna dificultad pero resultan un poco tediosos, por lo que se aconseja la utilización de algún programa de calculo matemático tipo DERIVE. Con éste:

$$\bullet \quad H_{11} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_1 \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 dx$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_1 = 16331.1x^4 - 32662.0x^3 + 23065.32x^2 - 6734.22x + 657.6$$

$$H_{11} = -\frac{1}{2}(-90.83) = 45.42$$

- $H_{12} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_1 \frac{d^2}{dx^2} \psi_2 dx$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_2 = 56850.6x^4 - 113701.2x^3 + 77974.6x^2 - 20124.0x + 1585.1$$

$$H_{12} = -\frac{1}{2}(-110.39) = 55.20$$

- $H_{13} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_1 \frac{d^2}{dx^2} \psi_3 dx$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_3 = 43052.7x^4 - 86105.4x^3 + 56871.12x^2 - 13818.42x + 922.4$$

$$H_{13} = -\frac{1}{2}(-16.40) = 8.20$$

- $H_{21} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_2 \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 dx = -\frac{1}{2}(-110.39) = 55.20$

- $H_{22} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_2 \frac{d^2}{dx^2} \psi_2 dx = -\frac{1}{2}(-240.62) = 120.31$

- $H_{23} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_2 \frac{d^2}{dx^2} \psi_3 dx = -\frac{1}{2}(-114.31) = 57.16$

- $H_{31} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_3 \frac{d^2}{dx^2} \psi_1 dx = -\frac{1}{2}(-16.40) = 8.20$

$$\bullet \quad H_{32} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_3 \frac{d^2}{dx^2} \psi_2 \, dx = -\frac{1}{2}(-114.31) = 57.16$$

$$\bullet \quad H_{33} = -\frac{1}{2} \int_0^1 \psi_3 \frac{d^2}{dx^2} \psi_3 \, dx = -\frac{1}{2}(-118.61) = 59.31$$

Por tanto, el determinante secular es:

$$\begin{vmatrix} 45.42 - E & 55.20 & 8.20 \\ 55.20 & 120.31 - E & 57.16 \\ 8.20 & 57.16 & 59.31 - E \end{vmatrix} = 0$$

y su polinomio característico:

$$E^3 - 225.04E^2 + 8912.38E - 38635.34 = 0$$

Resolviendo (numéricamente) esta ecuación obtenemos las tres soluciones:

$$E = 4.94 \text{ u.a.} \quad ; \quad E = 44.59 \text{ u.a.} \quad ; \quad E = 175.52 \text{ u.a.}$$

La expresión de la energía exacta para una partícula en una caja en unidades atómicas es:

$$E = \frac{n^2 \pi^2}{2mL^2}$$

aplicando las condiciones del problema donde  $L=1$  y  $m=1$  obtenemos las energías exactas de los primeros niveles (en u.a.):

$$E_1=4.93 \quad ; \quad E_2=19.74 \quad ; \quad E_3=44.41 \quad ; \quad E_4=78.96 \quad ; \quad E_5=123.37 \quad ; \quad E_6=177.65$$

Si comparamos los valores obtenidos con los valores "verdaderos" observamos que el primer valor,  $E=4.94$ , se corresponde con el *nivel fundamental*, el segundo valor,  $E=44.59$ , al *segundo estado excitado* ( $n=3$ ) y el tercer valor,  $E=175.52$ , se corresponde, aunque con un error tan grande que puede dar lugar a confusión, con el *nivel*  $n=5$ . (Nótese que según el teorema de Eckart los valores de energía obtenidos siempre son mayores que los verdaderos).



El hecho de obtener las energías de los estados  $n=1, 3$  y  $5$  tiene que ver con la paridad de las funciones. *Con respecto al centro de la caja*, esto es  $L=1/2$  (véase problema 14.3), observamos que:

- si  $\psi(x) = \psi(1-x)$  la función es par
- si  $\psi(x) = -\psi(1-x)$  la función es impar

La función  $\phi_1 = (x^2 - x)$  será par si:

$$(x^2 - x) = [(1-x)^2 - (1-x)]$$

operamos:

$$[(1-x)^2 - (1-x)] = (1-x)[(1-x)-1] = -x(1-x) = (x^2 - x)$$

luego  $\phi_1$  es par y lo mismo ocurre con  $\phi_2 (= \phi_1^2)$  y con  $\phi_3 (= \phi_1^3)$  ya que el producto de funciones pares da como resultado una función par. Este razonamiento lo podemos extender a  $\psi_1, \psi_2$  y  $\psi_3$ , pues la combinación lineal de funciones pares es a su vez par. Por lo tanto estas funciones son ortogonales al primer estado excitado y de acuerdo con la extensión del teorema de Eckart, sólo proporcionan estados con función de onda par con respecto al centro de la caja.

### Problema 14.9



La aplicación de un campo eléctrico a un electrón confinado en una caja monodimensional  $0 < x < 1$  puede estudiarse introduciendo una perturbación  $\hat{H}^{(1)} = e\mathcal{E}x$ , en el hamiltoniano del electrón en la caja:

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Estimar los efectos del campo eléctrico sobre los niveles de energía del electrón en la caja por perturbaciones de primer orden.

Si llamamos  $E_n^{(0)}$  y  $\psi_n^{(0)}$  a las energías y funciones propias de operador  $\hat{H}^{(0)}$  y  $\hat{H}^{(1)}$  a la perturbación, las energías del sistema perturbado vienen dadas por la expresión:

$$E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

que se conoce como fórmula de perturbación de primer orden.

En el caso que nos ocupa,  $\hat{H}^{(0)}$  es el hamiltoniano de una partícula en una caja monodimensional, luego las funciones de onda y las energías del sistema sin perturbar son:

$$\psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi x}{L} \right) \quad ; \quad E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}$$

Calculamos el término  $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle$ , teniendo en cuenta que  $L=1$  en este caso:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle &= \int_0^1 \sqrt{2} \operatorname{sen} n\pi x \cdot (e\mathcal{F}x) \cdot \sqrt{2} \operatorname{sen} n\pi x \, dx \\ &= 2e\mathcal{F} \int_0^1 x \operatorname{sen}^2 n\pi x \, dx = 2e\mathcal{F} \left( \frac{1}{4} \right) = \frac{e\mathcal{F}}{2} \end{aligned}$$

Por consiguiente:

$$E_n^{(1)} = \frac{\hbar^2 n^2}{8m} + \frac{e\mathcal{F}}{2}$$

## Problema 14.10



Estudiar, aplicando el método de perturbaciones (caso no degenerado), el efecto de un campo eléctrico de intensidad  $\mathcal{F}$  sobre una carga  $q$  sometida a un potencial armónico. Suponer:

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2$$

$$\hat{H}^{(1)} = q\mathcal{F}x$$

a) Vamos a estudiar en primer lugar la perturbación de primer orden. Al igual que en el problema 14.9 las energías del sistema perturbado vienen dadas por la expresión:

$$E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

donde  $\psi_n^{(0)}$  y  $E_n^{(0)}$  son, respectivamente, las funciones y la energía del oscilador armónico,  $\phi_v$  y  $E_v$ .

Calculamos el término asociado a la perturbación:

$$\langle \phi_v^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle = \int \phi_v \cdot (q\mathcal{F}x) \cdot \phi_v \, dx = q\mathcal{F} \int \phi_v \cdot x \cdot \phi_v \, dx$$

Para resolver esta integral podemos hacer uso de una de las propiedades de las funciones estacionarias del oscilador (capítulo 3), según la cual:

$$x \cdot \phi_v = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} (\sqrt{v} \phi_{v-1} + \sqrt{v+1} \phi_{v+1})$$

Sustituyendo esta igualdad en la integral, y aplicando que las funciones del oscilador son ortogonales:

$$q\mathcal{F} \int \phi_v \cdot x \cdot \phi_v \, dx = \frac{q\mathcal{F}}{\alpha\sqrt{2}} \left[ \sqrt{v} \int \phi_v \cdot \phi_{v-1} \, dx + \sqrt{v+1} \int \phi_v \cdot \phi_{v+1} \, dx \right] = 0$$

Por tanto, esta perturbación no tiene efecto en *primer orden* sobre los niveles de energía del oscilador.

**b)** Para calcular la perturbación en segundo orden podemos usar la fórmula de Rayleigh-Schrödinger; ya que los niveles no son degenerados:

$$E_k \approx E_k^0 + \langle \psi_k^0 | \hat{H}^1 | \psi_k^0 \rangle - \sum_{\lambda \neq k} \frac{\langle \psi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \psi_k^0 \rangle^2}{E_\lambda^0 - E_k^0}$$

En este caso  $E_k^0$  es la energía del oscilador armónico,  $E_v^0$ :

$$E_v^0 = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Por otro lado, la perturbación de primer orden es cero, esto es:

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \langle \phi_v^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_v^{(0)} \rangle = 0$$

Por consiguiente, la fórmula de Rayleigh-Schrödinger queda reducida para este caso a la siguiente expresión:

$$E_v \approx E_v^0 - \sum_{\lambda \neq v} \frac{\langle \psi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \psi_v^0 \rangle^2}{E_\lambda^0 - E_v^0}$$

Comenzamos por calcular  $\langle \phi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle$ :

$$\langle \phi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle = \int \phi_\lambda \cdot (q \mathcal{F} x) \cdot \phi_v \, dx = q \mathcal{F} \int \phi_\lambda \cdot x \cdot \phi_v \, dx$$

Volviendo a hacer uso de la propiedad de las funciones del oscilador vista en el apartado anterior:

$$q \mathcal{F} \int \phi_\lambda \cdot x \cdot \phi_v \, dx = \frac{q \mathcal{F}}{\alpha \sqrt{2}} \left[ \sqrt{v} \int \phi_\lambda \cdot \phi_{v-1} \, dx + \sqrt{v+1} \int \phi_\lambda \cdot \phi_{v+1} \, dx \right]$$

Ahora tenemos varias soluciones:

- si  $\lambda = v - 1$ , como las funciones están normalizadas:

$$\langle \phi_{\lambda}^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle = \frac{q\mathcal{F}}{\alpha\sqrt{2}}\sqrt{v}$$

- si  $\lambda = v + 1$

$$\langle \phi_{\lambda}^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle = \frac{q\mathcal{F}}{\alpha\sqrt{2}}\sqrt{v+1}$$

- si  $\lambda \neq v \pm 1$  entonces  $\langle \phi_{\lambda}^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle = 0$ , ya que las funciones son ortogonales.

Por tanto,

$$\begin{aligned} E_v &\approx E_v^0 - \sum_{\lambda \neq v} \frac{|\langle \psi_{\lambda}^0 | \hat{H}^1 | \psi_v^0 \rangle|^2}{E_{\lambda}^0 - E_v^0} = \\ &= E_v^0 - \frac{q^2 \mathcal{F}^2}{\alpha^2} \left( \frac{v}{2} \frac{1}{E_{v-1}^0 - E_v^0} + \frac{v+1}{2} \frac{1}{E_{v+1}^0 - E_v^0} \right) \end{aligned}$$

Pero, por otro lado:

$$E_{v+1}^0 - E_v^0 = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$E_{v-1}^0 - E_v^0 = -\hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

sustituyendo:

$$E_v \approx E_v^0 - \frac{q^2 \mathcal{F}^2}{\alpha^2 \hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} \left( -\frac{v}{2} + \frac{v+1}{2} \right) = E_v^0 - \frac{q^2 \mathcal{F}^2}{2\alpha^2 \hbar} \sqrt{\frac{m}{k}}$$

como, a su vez  $\alpha = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2}$ , simplificando obtenemos:

$$E_v \approx E_v^0 - \frac{q^2 \mathcal{F}^2}{2k}$$

Es decir, los niveles reducen su energía en una magnitud  $\left(-\frac{q^2 \varphi^2}{2k}\right)$  que es igual para todos ellos.

**Problema 14.11**



**Se llama corrección isotópica de volumen a la alteración de los niveles de energía calculados para un átomo, producida por la extensión finita de su núcleo. Estimar mediante el método de perturbaciones el valor de esa corrección en el átomo de hidrógeno, suponiendo el núcleo esférico con su carga distribuida uniformemente.**

Cuando se tiene en cuenta que el núcleo no es un punto matemático sino una pequeña esfera de radio  $R$ , el potencial que actúa sobre el electrón puede suponerse igual a:

$$V(r) = \begin{cases} -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{r} & \text{si } r > R \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2}\right) & \text{si } r < R \end{cases} \quad \text{siendo } R \text{ el radio nuclear.}$$

La perturbación sobre el hamiltoniano del átomo de hidrógeno,  $H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ , sería:

$$H'(r) = -\frac{e^2}{R} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2}\right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{r} \quad \text{si } r < R$$

y

$$H'(r) = 0 \quad \text{si } r > R.$$

Empleando unidades atómicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{R} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) + \frac{1}{r} \quad (\text{si } r < R)$$

Según el método de perturbaciones a primer orden,

$$E_1 = E_1^0 + \langle \Psi_{1s} | H' | \Psi_{1s} \rangle$$

En unidades atómicas  $\Psi_{1s}$  tiene la forma:

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

Por otra parte la perturbación sólo es apreciable en un entorno muy próximo a  $r=0$ , para el cual  $\Psi_{1s} \cong \frac{1}{\sqrt{\pi}}$

$$\langle \Psi_{1s} | H' | \Psi_{1s} \rangle = \frac{1}{\pi} \iint \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi \int_0^R \left[ \frac{1}{R} \left( \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{3}{2} \right) + \frac{1}{r} \right] e^{-2r} r^2 \, dr$$

pero sabemos que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \iint \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi = 4\pi \\ e^{-2r} \approx 1 \quad \text{si } r < R \ll 0 \end{array} \right.$$

por tanto:

$$\langle \Psi_{1s} | H' | \Psi_{1s} \rangle = 4 \int_0^R \left[ \frac{1}{R} \left( \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{3}{2} \right) + \frac{1}{r} \right] r^2 \, dr$$

Calculando la integral, obtenemos:

$$\langle \Psi_{1s} | H' | \Psi_{1s} \rangle = 4 \left[ \frac{1}{2R^3} \int_0^R r^4 \, dr - \frac{3}{2R} \int_0^R r^2 \, dr + \int_0^R r \, dr \right] = \frac{2}{5} R^2$$

por lo tanto, la energía:

$$E_1^1 = E_1^0 + \frac{2}{5} R^2 = -\frac{1}{2} + \frac{2}{5} R^2$$

como  $R \cong 10^{-4}$  u.a. ;  $\Delta E \cong 10^{-8} E_0$ .

La corrección isotópica de volumen es del orden de  $10^{-8}$  veces la energía que se calcula sin tenerla en cuenta.

### Problema 14.12



Considerar el término  $\hat{H}_1 = \frac{1}{2} k_1 x^2$  del hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k_0 x^2 + \frac{1}{2} k_1 x^2$$

como una perturbación del oscilador de constante de fuerza  $k_0$  y calcular las correcciones de primero y segundo orden a las energías propias de  $\hat{H}_0$ . Comparar los resultados del método de perturbaciones con los exactos, en función del cociente  $k_1/k_0$ . Calcular las funciones de onda perturbadas y compararlas con las exactas.

a) La corrección de primer orden para las energías del sistema perturbado viene dada por la expresión:

$$E_n^1 = E_n^0 + \langle \psi_n^0 | \hat{H}^1 | \psi_n^0 \rangle$$

donde  $\psi_n^0$  y  $E_n^0$  son, respectivamente, las funciones y la energía para un oscilador armónico,  $\phi_v$  y  $E_v$ .

Al igual que en el problema 14.10, calculamos el término asociado a la perturbación:

$$\langle \phi_v^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle = \int \phi_v^0 \cdot \left( \frac{1}{2} k_1 x^2 \right) \cdot \phi_v^0 dx = \frac{1}{2} k_1 \int \phi_v^0 \cdot x^2 \cdot \phi_v^0 dx$$

Conviene recordar que una de las propiedades de las funciones del oscilador armónico (capítulo 3) es:



$$x^2 \cdot \phi_v = \frac{1}{2\alpha^2} (\sqrt{v(v-1)} \phi_{v-2} + (2v+1) \phi_v + \sqrt{(v+1)(v+2)} \phi_{v+2})$$

Consecuentemente:

$$\begin{aligned} \langle \phi_v^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle &= \frac{1}{2\alpha^2} k_1 \left[ \frac{\sqrt{v(v-1)}}{2} \int \phi_v \phi_{v-2} dx + \frac{(2v+1)}{2} \int \phi_v \phi_v dx \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{(v+1)(v+2)}}{2} \int \phi_v \phi_{v+2} dx \right] \end{aligned}$$

Como las funciones propias del oscilador son ortonormales:

$$\int \phi_v \phi_{v-2} dx = \int \phi_v \phi_{v+2} dx = 0 \quad \text{y} \quad \int \phi_v \phi_v dx = 1$$

$$\langle \phi_v^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle = \frac{1}{2\alpha^2} k_1 \frac{(2v+1)}{2} = \frac{k_1}{2\alpha^2} \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

Teniendo en cuenta que  $\alpha = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2}$  y  $E_v^0 = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$  obtenemos:

$$\langle \phi_v^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle = \frac{k_1}{2\sqrt{mk}} \hbar \left( v + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \frac{k_1}{k} E_v^0$$

Finalmente la corrección de primer orden a la energía es:

$$E_v^1 = E_v^0 + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k} E_v^0$$

Para calcular la corrección de segundo orden utilizamos la fórmula de perturbación para niveles no degenerados de Rayleigh-Schrödinger:

$$E_k \approx E_k^0 + \langle \psi_k^0 | \hat{H}^1 | \psi_k^0 \rangle - \sum_{\lambda \neq k} \frac{\langle \psi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \psi_k^0 \rangle \langle \psi_k^0 | \hat{H}^1 | \psi_\lambda^0 \rangle}{E_\lambda^0 - E_k^0}$$

que particularizada para este caso tiene la forma:

$$E_v^2 \approx E_v^0 + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k} E_v^0 - \sum_{\lambda \neq v} \frac{\langle \phi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \phi_v^0 \rangle \langle \phi_v^0 | \hat{H}^1 | \phi_\lambda^0 \rangle}{E_\lambda^0 - E_v^0}$$

Comenzamos por calcular  $\langle \phi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \phi_\nu^0 \rangle$ :

$$\langle \phi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \phi_\nu^0 \rangle = \int \phi_\lambda \cdot \left( \frac{1}{2} k_1 x^2 \right) \cdot \phi_\nu \, dx = \frac{1}{2} k_1 \int \phi_\lambda \cdot x^2 \cdot \phi_\nu \, dx$$

Haciendo uso de la propiedad de las funciones del oscilador vista anteriormente obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \phi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \phi_\nu^0 \rangle = \frac{1}{2\alpha^2} k_1 & \left[ \frac{\sqrt{\nu(\nu-1)}}{2} \int \phi_\lambda \phi_{\nu-2} \, dx + \frac{(2\nu+1)}{2} \int \phi_\lambda \phi_\nu \, dx \right. \\ & \left. + \frac{\sqrt{(\nu+1)(\nu+2)}}{2} \int \phi_\lambda \phi_{\nu+2} \, dx \right] \end{aligned}$$

Analizando esta expresión se observa que:

- $\int \phi_\lambda \phi_{\nu-2} \, dx = 1$  si  $\lambda = \nu - 2$
- $\int \phi_\lambda \phi_\nu \, dx = 0$  en todos los casos, ya que en la suma es  $\lambda \neq \nu$
- $\int \phi_\lambda \phi_{\nu+2} \, dx = 1$  si  $\lambda = \nu + 2$

Por tanto obtenemos que:

$$\sum_{\lambda \neq \nu} k \frac{\langle \phi_\lambda^0 | \hat{H}^1 | \phi_\nu^0 \rangle^2}{E_\lambda^0 - E_\nu^0} = \frac{k_1^2}{4\alpha^4} \left[ \frac{(\sqrt{\nu(\nu-1)}/2)^2}{E_{\nu-2}^0 - E_\nu^0} + \frac{(\sqrt{(\nu+1)(\nu+2)}/2)^2}{E_{\nu+2}^0 - E_\nu^0} \right]$$

Como:

$$E_{\nu+2}^0 - E_\nu^0 = 2\hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$E_{\nu-2}^0 - E_\nu^0 = -2\hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\sum_{\lambda \neq \nu} \frac{|\langle \phi_{\lambda}^0 | \hat{H}^1 | \phi_{\nu}^0 \rangle|^2}{E_{\lambda}^0 - E_{\nu}^0} = \frac{k_1^2}{8\hbar\alpha^4} \sqrt{\frac{m}{k}} \left[ \frac{-\nu(\nu-1)}{4} + \frac{(\nu+1)(\nu+2)}{4} \right]$$

y como a su vez es  $\alpha = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2}$ , obtenemos:

$$\begin{aligned} &= \frac{k_1^2}{32\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} \frac{\hbar^2}{mk} [(v+1)(v+2) - v(v-1)] = \frac{k_1^2 \hbar}{32\sqrt{mk}} (4v+2) \\ &= \frac{k_1^2 \hbar}{8k\sqrt{mk}} \left( v + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{8} \frac{k_1^2}{k^2} E_{\nu}^0 \end{aligned}$$

Por tanto, la corrección de segundo orden a la energía sería:

$$E_{\nu}^2 = E_{\nu}^0 + \frac{1}{2} \left( \frac{k_1}{k} \right) E_{\nu}^0 - \frac{1}{8} \left( \frac{k_1}{k} \right)^2 E_{\nu}^0$$

o bien:

$$E_{\nu}^2 = E_{\nu}^0 \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{k_1}{k} \right) - \frac{1}{8} \left( \frac{k_1}{k} \right)^2 \right)$$

**b)** En general el hamiltoniano para un oscilador armónico tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

al cual le corresponden unos valores propios de energía dados por la expresión:

$$E_{\nu}^0 = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Si escribimos de forma conveniente el hamiltoniano de este problema:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} (k_0 + k_1) x^2$$

los valores de energía exacta que le corresponden tendrían la forma:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k_0 + k_1}{m}}$$

reordenando:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k_0}{m} \left( 1 + \frac{k_1}{k_0} \right)} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k_0}{m}} \sqrt{1 + \frac{k_1}{k_0}} = E_v^0 \sqrt{1 + \frac{k_1}{k_0}}$$

En el apéndice del texto de teoría se encuentran varias series de Taylor de interés, y entre ellas la siguiente:

$$(1 + x)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{2 \cdot 4}x^2 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6}x^3 - \dots$$

Por consiguiente:

$$\sqrt{1 + \frac{k_1}{k_0}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_0} - \frac{1}{8} \left( \frac{k_1}{k_0} \right)^2 + \frac{1}{16} \left( \frac{k_1}{k_0} \right)^3 - \dots$$

Sustituyendo en la expresión de la energía:

$$E_v = E_v^0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k} - \frac{1}{8} \left( \frac{k_1}{k} \right)^2 + \frac{1}{16} \left( \frac{k_1}{k} \right)^3 - \dots \right)$$

Recordando que con el método de perturbaciones habíamos llegado a la expresión:

$$E_v^2 = E_v^0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k} - \frac{1}{8} \left( \frac{k_1}{k} \right)^2 \right)$$

notamos el paralelismo que existe entre los métodos de perturbaciones y los desarrollos en serie de Taylor.

c) Las funciones propias de  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$  tienen la forma:

$$\psi_v = N (\psi_v^0 + \psi_v^1 + \psi_v^2 + \dots)$$

donde el superíndice indica el orden de la corrección a la función de onda.

Las funciones  $\psi_v^1$  se expresan como combinación lineal de las funciones propias de  $\hat{H}_0$ :

$$\psi_v^1 = \sum_{\lambda} a_{\lambda v} \psi_{\lambda}^0$$

donde:

$$a_{\lambda v} = \left( \frac{H_{\lambda v}^1}{E_v^0 - E_{\lambda}^0} \right) \quad \text{para } \lambda \neq v$$

de manera que la aproximación a la función de onda perturbada es:

$$\psi_v \approx \psi_v^0 + \sum_{\lambda \neq v} \frac{H_{\lambda v}^1}{E_v^0 - E_{\lambda}^0} \psi_{\lambda}^0$$

donde, en este caso:

$$H_{\lambda v}^1 = \int \psi_{\lambda} \hat{H}_1 \psi_v dx = \frac{1}{2} k_1 \int \psi_{\lambda} x^2 \psi_v dx$$

Aplicando de nuevo la propiedad de las funciones de onda del oscilador armónico:

$$x^2 \cdot \phi_v = \frac{1}{2\alpha^2} \left( \sqrt{v(v-1)} \phi_{v-2} + (2v+1) \phi_v + \sqrt{(v+1)(v+2)} \phi_{v+2} \right)$$

se observa que  $\sum_{\lambda \neq v} \frac{H_{\lambda v}^1}{E_v^0 - E_{\lambda}^0} \psi_{\lambda}^0$  sólo contiene dos términos no nulos, correspondientes a  $\lambda = v-2$  y  $\lambda = v+2$ :

$$H_{v-2,v}^1 = \frac{k_1}{4\alpha^2} \sqrt{v(v-1)}$$

$$H_{v+2,v}^1 = \frac{k_1}{4\alpha^2} \sqrt{(v+1)(v+2)}$$

Por tanto:

$$\psi_v^1 = \frac{H_{v-2,v}^1}{E_v^0 - E_{v-2}^0} \psi_{v-2}^0 + \frac{H_{v+2,v}^1}{E_v^0 - E_{v+2}^0} \psi_{v+2}^0$$

Como:

$$E_v^0 - E_{v+2}^0 = -2\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{y} \quad E_v^0 - E_{v-2}^0 = 2\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$$

obtenemos:

$$\psi_v^1 = \left[ \frac{k_1\sqrt{v(v-1)}}{8\hbar\alpha^2\sqrt{k/m}} \right] \psi_{v-2}^0 - \left[ \frac{k_1\sqrt{(v+1)(v+2)}}{8\hbar\alpha^2\sqrt{k/m}} \right] \psi_{v+2}^0$$

Dado que  $\alpha^2 = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$ , obtenemos finalmente:

$$\psi_v^1 = \frac{k_1}{8k} \left[ \sqrt{v(v-1)} \psi_{v-2}^0 - \sqrt{(v+1)(v+2)} \psi_{v+2}^0 \right]$$

de manera que la función de onda del sistema perturbado es:

$$\psi_v = N(\psi_v^0 + \psi_v^1) = N \left[ \psi_v^0 + \frac{k_1}{8k} \left[ \sqrt{v(v-1)} \psi_{v-2}^0 - \sqrt{(v+1)(v+2)} \psi_{v+2}^0 \right] \right]$$

### Problema 14.13



Dado un electrón en una caja cúbica de arista unidad, en el estado estacionario con energía  $(3/4)(h^2/m)$

- Estudiar el efecto de una perturbación  $\hat{H}^{(1)} = e\mathcal{F}z$
- El de una perturbación  $\hat{H}^{(1)} = e\mathcal{F}xy$

a) Los niveles de energía de la partícula en una caja cúbica son:

$$E_{n_x n_y n_z}^0 = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

de manera que si  $L = 1$  y  $E = (3/4)(h^2/m)$ , debe ser  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 6$ , lo que puede corresponder a las funciones  $|1,1,2\rangle$ ,  $|1,2,1\rangle$  y  $|2,1,1\rangle$  o a cualquier combinación lineal entre ellas. Empleando la notación:

$$|n1, n2, n3\rangle = \phi_{n1}(x) \phi_{n2}(y) \phi_{n3}(z), \quad \text{con } \phi_n(\xi) = \sqrt{2} \operatorname{sen}(n\pi\xi)$$

Lo primero que hay que comprobar es si la perturbación  $\hat{H}^{(1)} = e\mathcal{F}z$  rompe esta degeneración o no. Aplicando el método de perturbaciones con degeneración, a primer orden:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0; \quad \text{siendo } \varepsilon = E^{(1)} - E^{(0)}$$

donde:

$$H_{11} = \langle 112 | e\mathcal{F}z | 112 \rangle = e\mathcal{F} \langle 1 | 1 \rangle_x \langle 1 | 1 \rangle_y \langle 2 | z | 2 \rangle = 2e\mathcal{F} \int_0^1 z \operatorname{sen}^2(2\pi z) dz$$

$$H_{12} = \langle 112 | e\mathcal{F}z | 121 \rangle = e\mathcal{F} \langle 1 | 1 \rangle_x \langle 1 | 2 \rangle_y \langle 2 | z | 1 \rangle = 0$$

Análogamente se ve que  $H_{13}$  y  $H_{23}$  también son nulos, y que:

$$H_{22} = \langle 121 | e\mathcal{F}z | 121 \rangle = e\mathcal{F} \langle 1 | 1 \rangle_x \langle 2 | 2 \rangle_y \langle 1 | z | 1 \rangle = 2e\mathcal{F} \int_0^1 z \operatorname{sen}^2(\pi z) dz$$

$$H_{33} = \langle 211 | e\mathcal{F}z | 211 \rangle = e\mathcal{F} \langle 2 | 2 \rangle_x \langle 1 | 1 \rangle_y \langle 1 | z | 1 \rangle = 2e\mathcal{F} \int_0^1 z \operatorname{sen}^2(2\pi z) dz$$

Como:

$$\int_0^1 z \operatorname{sen}^2(n\pi z) dz = \frac{1}{n^2 \pi^2} \int_0^{n\pi} x \operatorname{sen}^2 x dx = \frac{1}{n^2 \pi^2} \left[ \frac{x^2}{4} - \frac{x \operatorname{sen} 2x}{4} - \frac{\cos 2x}{8} \right]_0^{n\pi} = \frac{1}{4}$$

$$\text{luego } H_{11} = H_{22} = H_{33} = \frac{e\mathcal{F}}{2}.$$

En general,  $H_{ij} = \frac{e\mathcal{F}}{2} \delta_{ij}$ ;  $\varepsilon = \frac{e\mathcal{F}}{2}$  (triple). La perturbación  $\hat{H}^{(1)} = e\mathcal{F}z$  no rompe la degeneración.

b) Veamos que, por el contrario, la perturbación  $\hat{H}^{(1)} = e\mathcal{F}xy$  sí que rompe la degeneración:

$$H_{11} = \langle 112 | e\mathcal{F}xy | 112 \rangle = e\mathcal{F} \langle 1|x|1 \rangle_x \langle 1|y|1 \rangle_y \langle 2|z \rangle_z =$$

$$= e\mathcal{F} 2 \int_0^1 x \text{sen}^2(\pi x) dx \cdot 2 \int_0^1 y \text{sen}^2(\pi y) dy = \frac{e\mathcal{F}}{4}$$

$$H_{12} = \langle 112 | e\mathcal{F}xy | 121 \rangle = e\mathcal{F} \langle 1|x|1 \rangle_x \langle 1|y|2 \rangle_y \langle 2|1 \rangle_z = 0$$

$$H_{13} = \langle 112 | e\mathcal{F}xy | 211 \rangle = e\mathcal{F} \langle 1|x|2 \rangle_x \langle 1|y|1 \rangle_y \langle 2|1 \rangle_z = 0$$

$$H_{22} = \langle 121 | e\mathcal{F}z | 121 \rangle = e\mathcal{F} \langle 1|x|1 \rangle_x \langle 2|y|2 \rangle_y \langle 1|1 \rangle_z =$$

$$= e\mathcal{F} 2 \int_0^1 x \text{sen}^2(\pi x) dx \cdot 2 \int_0^1 y \text{sen}^2(2\pi y) dy = \frac{e\mathcal{F}}{4}$$

$$H_{23} = \langle 121 | e\mathcal{F}xy | 211 \rangle = e\mathcal{F} \langle 1|x|2 \rangle_x \langle 2|y|1 \rangle_y \langle 1|1 \rangle_z =$$

$$= e\mathcal{F} 2 \int_0^1 x \text{sen}(\pi x) \text{sen}(2\pi x) dx \cdot 2 \int_0^1 y \text{sen}(2\pi y) \text{sen}(\pi y) dy = 4e\mathcal{F} \left( -\frac{8}{9\pi^2} \right)^2$$

Nótese que este término era nulo en el caso anterior.

$$H_{33} = \langle 211 | e\mathcal{F}xy | 211 \rangle = e\mathcal{F} \langle 2|x|2 \rangle_x \langle 1|y|1 \rangle_y \langle 2|z \rangle_z =$$

$$= e\mathcal{F} 2 \int_0^1 x \text{sen}^2(2\pi x) dx \cdot 2 \int_0^1 y \text{sen}^2(\pi y) dy = \frac{e\mathcal{F}}{4}$$

El determinante secular, por consiguiente, tendría la forma:

$$\begin{vmatrix} \frac{e\mathcal{F}}{4} - \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \frac{e\mathcal{F}}{4} - \epsilon & \frac{256e\mathcal{F}}{81} \\ 0 & \frac{256e\mathcal{F}}{81} & \frac{e\mathcal{F}}{4} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$



El hecho de que  $H_{23}=H_{32}$  sea distinto de cero provoca que al desarrollar el determinante obtengamos una ecuación de tercer grado en  $\epsilon$  y por tanto tres soluciones,

$$\epsilon = \left( \frac{1}{4} + \frac{256}{81} \right) e^{\mathcal{F}} \quad \epsilon = \frac{1}{4} e^{\mathcal{F}} \quad \dots \quad \epsilon = \left( \frac{1}{4} - \frac{256}{81} \right) e^{\mathcal{F}}$$

Esta perturbación, por tanto, rompe la degeneración.

### Problema 14.14



Aplicar el método de perturbaciones para niveles degenerados al estudio del efecto de un campo magnético sobre los estados con  $n=2$  de un átomo de hidrógeno. Suponer que el campo es uniforme y está dirigido según el eje OZ, en cuyo caso la perturbación (en u.a. y representando la intensidad del campo mediante la constante A) es:

$$\hat{H}_1 = -i \mathbf{A} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

y el hamiltoniano sin perturbar es:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\nabla^2}{2\mu} - \frac{1}{r} = \hat{h}_r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

Para niveles degenerados, el método de perturbaciones (a primer orden) equivale a obtener los estados propios perturbados como combinación lineal de los degenerados sin perturbar:

$$\psi = \sum C_\lambda \psi_\lambda^0$$

Si las funciones sin perturbar  $\psi_\lambda^0$  se eligen *ortonormales*, los coeficientes  $C_\lambda$  son los componentes de los vectores propios de la matriz  $H_{\lambda\sigma} = \langle \psi_\lambda^0 | \hat{H} | \psi_\sigma^0 \rangle$  y las energías en que se convierte el nivel degenerado que se estudia, por efecto de la perturbación, son los valores propios de dicha matriz.

En el problema que nos ocupa, las funciones sin perturbar  $\psi_{\lambda}^0$  pueden elegirse de varias formas: Como funciones correspondientes al nivel hidrogenoide con  $n = 2$  podríamos elegir orbitales reales,

$$\phi_{2s} = R_{2s}(r) \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$\phi_{2p_x} = R_{2p}(r) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \text{sen}\theta \cos\varphi$$

$$\phi_{2p_y} = R_{2p}(r) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi$$

$$\phi_{2p_z} = R_{2p}(r) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

o los orbitales complejos:

$$\phi_{2s} = R_{2s}(r) \cdot Y_0^0(\theta, \varphi)$$

$$\phi_{2p_{\pm 1}} = R_{2p}(r) \cdot Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi)$$

$$\phi_{2p_0} = R_{2p}(r) \cdot Y_1^0(\theta, \varphi)$$

Las funciones  $R_{2s}$  y  $R_{2p}$  son las mismas en ambos casos, y se suponen normalizadas radialmente:

$$R_{2s}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2}\right)$$

$$R_{2p}(r) = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{6}} (Zr) \exp\left(-\frac{Zr}{2}\right)$$

de donde se puede deducir que:

$$\left. \begin{aligned} \hat{h}_r R_{2s}(r) &= E_2^0 R_{2s}(r) \\ \hat{h}_r R_{2p}(r) &= E_2^0 R_{2p}(r) \end{aligned} \right\} E_n^0 = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ u.a.}$$

En principio, podríamos calcular todas las integrales  $H_{\lambda\sigma} = \langle \psi_\lambda^0 | \hat{H}_0 + \hat{H}_1 | \psi_\sigma^0 \rangle$  y diagonalizar la matriz  $H_{\lambda\sigma}$  para obtener sus valores propios y vectores propios. Por supuesto, el resultado final sería el mismo si se emplea la base  $\{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$  que si se emplea la base  $\{2s, 2p_{+1}, 2p_0, 2p_{-1}\}$ .

No obstante, resulta muy útil reflexionar un poco antes de abordar el cálculo. Nótese que las funciones  $\psi_\lambda^0$  son propias de  $\hat{H}_0$ , de manera que:

$$\langle \psi_\lambda^0 | \hat{H}_0 + \hat{H}_1 | \psi_\sigma^0 \rangle = E_2^0 \underbrace{\langle \psi_\lambda^0 | \psi_\sigma^0 \rangle}_{\delta_{\lambda\sigma}} + \langle \psi_\lambda^0 | \hat{H}_1 | \psi_\sigma^0 \rangle$$

donde  $\langle \psi_\lambda^0 | \psi_\sigma^0 \rangle$  vale cero si  $\lambda \neq \sigma$  y vale la unidad si  $\lambda = \sigma$ , debido a la ortonormalidad de las funciones. Por otra parte, el operador  $\hat{H}_1$  resulta proporcional al de momento angular  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , de manera que (en unidades atómicas)

$$\hat{H}_1 = A \cdot \hat{L}_z$$

Entonces, si empleamos como base las funciones  $R_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$ :

$$\hat{H}_1 Y_l^m(\theta, \varphi) = A \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m A Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\hat{H}_1 \psi_\sigma^0 = A m_\sigma R_\sigma(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

y, por consiguiente:

$$\hat{H}_{\lambda\sigma} = \langle \psi_\lambda^0 | \hat{H}_1 | \psi_\sigma^0 \rangle = A m_\sigma \int r^2 R_\lambda R_\sigma dr \iint Y_{\ell_\lambda}^{m_\lambda} Y_{\ell_\sigma}^{m_\sigma} \text{sen} \theta \, d\theta \, d\varphi$$

y como:

$$\iint Y_{\ell_\lambda}^{m_\lambda} Y_{\ell_\sigma}^{m_\sigma} \text{sen} \theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{\ell_\lambda \ell_\sigma} \cdot \delta_{m_\lambda m_\sigma}$$

$$\int r^2 R_\lambda R_\sigma dr = 1$$

resulta:

$$\hat{H}'_{\lambda\sigma} = \langle \psi_{\lambda}^0 | \hat{H}_1 | \psi_{\sigma}^0 \rangle = A m_{\sigma} \delta_{\lambda\sigma}$$

Sustituyendo este resultado en la matriz  $H_{\lambda\sigma} = \langle \psi_{\lambda}^0 | \hat{H}_0 + \hat{H}_1 | \psi_{\sigma}^0 \rangle$  que hay que diagonalizar, y recordando que  $m_1 = 0$ ,  $m_2 = 1$ ,  $m_3 = -1$ ,  $m_4 = 0$ , obtenemos:

$$H_{\lambda\sigma} = \begin{pmatrix} E_2^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 + A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 - A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix}$$

es decir,  $H_{\lambda\sigma}$  ya es una matriz diagonal. Ello significa que sus valores propios, esto es los niveles en que se transforma  $E_2^0$  por la perturbación son los elementos de la diagonal:

$$E_2^0 + A \text{ (simple); } E_2^0 \text{ (doble); } E_2^0 - A \text{ (simple)}$$

La función propia correspondiente al nivel más bajo ( $m = -1$ ) es:

$$\psi_1 = \psi_1^0 = R_{2p}(r) \cdot Y_1^{-1}(\theta, \varphi)$$

la correspondiente al nivel más alto ( $m = 1$ ):

$$\psi_4 = \psi_4^0 = R_{2p}(r) \cdot Y_1^1(\theta, \varphi)$$

y las correspondientes al nivel degenerado:

$$\psi_4 = \psi_4^0 = R_{2p}(r) \cdot Y_1^1(\theta, \varphi)$$

$$\psi_3 = \psi_3^0 = R_{2p}(r) \cdot Y_0^0(\theta, \varphi)$$

aunque también valdrían combinaciones lineales de  $\psi_2$  y  $\psi_3$ , debido a su degeneración.

Si hubiéramos empleado la base  $\{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ , la matriz a diagonalizar hubiera sido:

$$H_{\lambda\sigma}(\text{base real}) = \begin{pmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} & H_{23} & 0 \\ 0 & H_{32} & H_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} \end{pmatrix}$$

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = E_2^0 = -\frac{Z^2}{8} \text{ u.a.}$$

$$H_{23} = H_{32} = \langle 2p_x | \hat{H}_1 | 2p_y \rangle$$

Dado que:

$$np_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(np_- - np_+) \quad ; \quad np_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(np_- + np_+)$$

resulta  $H_{23} = H_{32} = \langle 2p_x | \hat{H}_1 | 2p_y \rangle$ , y:

$$H_{\lambda\sigma} = \begin{pmatrix} E_2^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 & A & 0 \\ 0 & A & E_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix}$$

cuyos valores propios son, como ya sabíamos por la deducción con la otra base:

$$E_2^0 + A \text{ (simple)}; \quad E_2^0 \text{ (doble)}; \quad E_2^0 - A \text{ (simple)}$$

Las funciones propias correspondientes son:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2^0 \pm \psi_3^0) \text{ con energías } E_2^0 \mp A \text{ y } \psi_1^0, \psi_1^0 \text{ degeneradas con energía } E_2^0.$$

**Problema 14.15**



Para la molécula de hidrógeno en su distancia internuclear de equilibrio ( $R=1.40$  u.a.), las integrales que se precisan para llevar a cabo un cálculo de la energía electrónica con base mínima (un STO 1s centrado en cada núcleo) valen, en unidades atómicas:

$$\begin{aligned} \langle 1|2\rangle = S &= 0.753 \\ \langle 1|\hat{h}|1\rangle = \langle 2|\hat{h}|2\rangle &= -1.110 \\ \langle 1|\hat{h}|2\rangle &= -0.968 \\ (1\ 1|1\ 1) &= 0.625 & (1\ 1|2\ 2) &= 0.504 \\ (1\ 1|1\ 2) &= 0.426 & (1\ 2|1\ 2) &= 0.323 \end{aligned}$$

Sabiendo que los orbitales moleculares calculados con esta base son:

$$\psi_g = \frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \psi_u = \frac{\phi_1 - \phi_2}{\sqrt{2(1-S)}}$$

determinar:

a) Los valores de las integrales monoeléctricas:

$$\langle g|\hat{h}|g\rangle; \langle u|\hat{h}|u\rangle; \langle g|\hat{h}|u\rangle$$

b) Los valores de las integrales bielectricas:

$$\begin{aligned} (g\ g|g\ g); (g\ g|u\ u); (g\ u|g\ u) \\ (g\ g|g\ u); (u\ u|u\ g); (u\ u|u\ u) \end{aligned}$$

c) Todos los determinantes de Slater que pueden construirse con los orbitales  $|g\rangle$  y  $|u\rangle$ .

d) La función de ondas correspondiente al estado fundamental en una interacción de configuraciones completa con esta base, y su energía.

e) La energía de correlación del  $H_2$  a la distancia considerada.

NOTA.- El estado fundamental puede obtenerse combinando exclusivamente los determinantes  $|g\bar{g}\rangle$  y  $|u\bar{u}\rangle$ . Por otra parte:

$$\iint |g\bar{g}\rangle \hat{H}_{el} |u\bar{u}\rangle d\tau_1 d\tau_2 = \iint g(1)u(1) \frac{1}{r_{12}} g(2)u(2) dv_1 dv_2$$

a) Comenzamos por calcular  $\langle g | \hat{h} | g \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle g | \hat{h} | g \rangle &= \left\langle \frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2(1+S)}} \middle| \hat{h} \middle| \frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2(1+S)}} \right\rangle = \frac{1}{2(1+S)} \int (\phi_1 + \phi_2) \hat{h} (\phi_1 + \phi_2) d\tau \\ &= \frac{1}{2(1+S)} \left[ \int \phi_1 \hat{h} \phi_1 d\tau + \int \phi_1 \hat{h} \phi_2 d\tau + \int \phi_2 \hat{h} \phi_1 d\tau + \int \phi_2 \hat{h} \phi_2 d\tau \right] \\ &= \frac{1}{2(1+S)} \left[ \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle + \langle 1 | \hat{h} | 2 \rangle + \langle 2 | \hat{h} | 1 \rangle + \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle \right] \end{aligned}$$

Como  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son orbitales atómicos 1s, entonces:

$$\langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle = \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle = -1.110$$

$$\langle 1 | \hat{h} | 2 \rangle = \langle 2 | \hat{h} | 1 \rangle = -0.968$$

por tanto:

$$\begin{aligned} \langle g | \hat{h} | g \rangle &= \frac{1}{2(1+S)} \left[ 2 \cdot \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle + 2 \cdot \langle 1 | \hat{h} | 2 \rangle \right] \\ &= \frac{1}{(1+S)} \left[ \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle + \langle 1 | \hat{h} | 2 \rangle \right] \\ &= \frac{1}{(1+0.753)} \left[ -1.110 - 0.968 \right] = -1.185 \end{aligned}$$

Calculamos  $\langle u | \hat{h} | u \rangle$  de forma análoga:

$$\begin{aligned} \langle u | \hat{h} | u \rangle &= \left\langle \frac{\phi_1 - \phi_2}{\sqrt{2(1-S)}} \middle| \hat{h} \middle| \frac{\phi_1 - \phi_2}{\sqrt{2(1-S)}} \right\rangle = \frac{1}{2(1-S)} \int (\phi_1 - \phi_2) \hat{h} (\phi_1 - \phi_2) d\tau \\ &= \frac{1}{2(1-S)} \left[ \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle - \langle 1 | \hat{h} | 2 \rangle - \langle 2 | \hat{h} | 1 \rangle + \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle \right] \\ &= \frac{1}{(1-S)} \left[ \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle - \langle 1 | \hat{h} | 2 \rangle \right] \\ &= \frac{1}{(1-0.753)} \left[ -1.110 - (-0.968) \right] = -0.575 \end{aligned}$$

Y, por último, calculamos  $\langle g | \hat{h} | u \rangle$

$$\begin{aligned} \langle g | \hat{h} | u \rangle &= \left\langle \frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2(1+S)}} \middle| \hat{h} \middle| \frac{\phi_1 - \phi_2}{\sqrt{2(1-S)}} \right\rangle = \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \int (\phi_1 + \phi_2) \hat{h} (\phi_1 - \phi_2) d\tau \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} [\langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle - \langle 1 | \hat{h} | 2 \rangle + \langle 2 | \hat{h} | 1 \rangle - \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle] = 0 \end{aligned}$$

b) En general:

$$(p \ q | r \ s) = \iint \chi_p(1) \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(2) \chi_s(2) dV_1 dV_2$$

► Cálculo de  $(g \ g | g \ g)$

$$(g \ g | g \ g) = \iint \psi_g(1) \psi_g(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_g(2) \psi_g(2) dV_1 dV_2$$

sustituyendo las funciones por su expresión:

$$\begin{aligned} &= \iint \frac{\phi_1(1) + \phi_2(1)}{\sqrt{2(1+S)}} \frac{\phi_1(1) + \phi_2(1)}{\sqrt{2(1+S)}} \frac{1}{r_{12}} \frac{\phi_1(2) + \phi_2(2)}{\sqrt{2(1+S)}} \frac{\phi_1(2) + \phi_2(2)}{\sqrt{2(1+S)}} dV_1 dV_2 \\ &= \frac{1}{4(1+S)^2} \iint [\phi_1(1) + \phi_2(1)] \cdot [\phi_1(1) + \phi_2(1)] \frac{1}{r_{12}} [\phi_1(2) + \phi_2(2)] \cdot [\phi_1(2) + \phi_2(2)] dV_1 dV_2 \\ &= \frac{1}{4(1+S)^2} \iint [\phi_1(1)\phi_1(1) + \phi_1(1)\phi_2(1) + \phi_2(1)\phi_1(1) + \phi_2(1)\phi_2(1)] \frac{1}{r_{12}} [\phi_1(2)\phi_1(2) + \\ &\quad + \phi_1(2)\phi_2(2) + \phi_2(2)\phi_1(2) + \phi_2(2)\phi_2(2)] dV_1 dV_2 = \\ &= \frac{1}{4(1+S)^2} [(11|11) + (11|21) + (11|12) + (11|22) \\ &\quad + (12|11) + (12|21) + (12|12) + (12|22) + \\ &\quad + (21|11) + (21|21) + (21|12) + (21|22) + \end{aligned}$$



$$+ (22|11) + (22|21) + (22|12) + (22|22)]$$

Como:

$$(1\ 1|1\ 1) = (2\ 2|2\ 2) = 0.625$$

$$(1\ 1|1\ 2) = (1\ 1|2\ 1) = (2\ 2|1\ 2) = (2\ 2|2\ 1) = (1\ 2|1\ 1) = (1\ 2|2\ 2) = (2\ 1|1\ 1) = (2\ 1|2\ 2) = 0.426$$

$$(1\ 1|2\ 2) = (2\ 2|1\ 1) = 0.504$$

$$(1\ 2|1\ 2) = (1\ 2|2\ 1) = (2\ 1|1\ 2) = (2\ 1|2\ 1) = 0.323$$

y recordando que  $S=0.753$ , tenemos:

$$(g\ g|g\ g) = \frac{1}{4(1+0.753)^2} [2 \cdot (0.625) + 8 \cdot (0.426) + 2 \cdot (0.504) + 4 \cdot (0.323)]$$

por tanto

$$(g\ g|g\ g) = 0.566$$

► Cálculo de  $(g\ g|u\ u)$

$$\begin{aligned} (g\ g|u\ u) &= \iint \psi_g(1)\psi_g(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_u(2)\psi_u(2) dV_1 dV_2 = \\ &= \frac{1}{4(1-S^2)} \iint [\phi_1(1) + \phi_2(1)] \cdot [\phi_1(1) + \phi_2(1)] \frac{1}{r_{12}} \\ &\quad [\phi_1(2) - \phi_2(2)] \cdot [\phi_1(2) - \phi_2(2)] dV_1 dV_2 \\ &= \frac{1}{4(1-S^2)} [(1\ 1|1\ 1) - (1\ 1|2\ 1) - (1\ 1|1\ 2) + (1\ 1|2\ 2) + \\ &\quad + (1\ 2|1\ 1) - (1\ 2|2\ 1) - (1\ 2|1\ 2) + (1\ 2|2\ 2) + \\ &\quad + (2\ 1|1\ 1) - (2\ 1|2\ 1) - (2\ 1|1\ 2) + (2\ 1|2\ 2) + \\ &\quad + (2\ 2|1\ 1) - (2\ 2|2\ 1) - (2\ 2|1\ 2) + (2\ 2|2\ 2)] \end{aligned}$$

sustituyendo cada integral por su valor:

$$(g g | u u) = \frac{1}{4(1 - 0.753^2)} [2 \cdot (0.625) + 2 \cdot (0.504) - 4 \cdot (0.323)]$$

esto es:

$$(g g | u u) = 0.558$$

► Cálculo de  $(g u | g u)$

$$\begin{aligned} (g u | g u) &= \iint \psi_g(1) \psi_u(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_g(2) \psi_u(2) dV_1 dV_2 = \\ &= \frac{1}{4(1 - S^2)} \iint [\phi_1(1) + \phi_2(1)] \cdot [\phi_1(1) - \phi_2(1)] \cdot \frac{1}{r_{12}} \\ &\quad \cdot [\phi_1(2) + \phi_2(2)] \cdot [\phi_1(2) - \phi_2(2)] dV_1 dV_2 \\ &= \frac{1}{4(1 - S^2)} \iint [\phi_1(1)\phi_1(1) - \phi_2(1)\phi_2(1)] \cdot \frac{1}{r_{12}} [\phi_1(2)\phi_1(2) - \phi_2(2)\phi_2(2)] dV_1 dV_2 \\ &= \frac{1}{4(1 - S^2)} [(11 | 11) - (11 | 22) - (22 | 11) + (22 | 22)] \\ &= \frac{1}{4(1 - 0.753^2)} [2 \cdot (0.625) - 2 \cdot (0.504)] = 0.140 \end{aligned}$$

es decir:

$$(g u | g u) = 0.140$$

► Cálculo de  $(g g | g u)$

$$\begin{aligned} (g g | g u) &= \iint \psi_g(1) \psi_g(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_g(2) \psi_u(2) dV_1 dV_2 = \\ &= \frac{1}{4(1 + S)\sqrt{1 - S^2}} \iint [\phi_1(1) + \phi_2(1)] \cdot [\phi_1(1) + \phi_2(1)] \cdot \frac{1}{r_{12}} \\ &\quad \cdot [\phi_1(2) + \phi_2(2)] \cdot [\phi_1(2) - \phi_2(2)] dV_1 dV_2 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{4(1+S)\sqrt{1-S^2}} [(11|11) - (11|22) + (12|11) - (12|22) + (21|11) - (21|22) + (22|11) - (22|22)]$$

sustituyendo cada integral por su valor:

$$(g g | g u) = 0$$

► Cálculo de  $(u u | u g)$

$$\begin{aligned} (u u | u g) &= \iint \psi_u(1) \psi_u(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_u(2) \psi_g(2) dV_1 dV_2 = \\ &= \frac{1}{4(1+S)^2} \iint [\phi_1(1) - \phi_2(1)] \cdot [\phi_1(1) - \phi_2(1)] \frac{1}{r_{12}} \cdot \\ &\quad \cdot [\phi_1(2) - \phi_2(2)] \cdot [\phi_1(2) + \phi_2(2)] dV_1 dV_2 \\ &= \frac{1}{4(1+S)^2} [(11|11) - (11|22) - (12|11) + (12|22) + \\ &\quad - \langle 21|11 \rangle + \langle 21|22 \rangle + \langle 22|11 \rangle - \langle 22|22 \rangle] \end{aligned}$$

sustituyendo cada integral por su valor:

$$\langle u u | u g \rangle = 0$$

► Cálculo de  $(u u | u u)$

$$\begin{aligned} (u u | u u) &= \iint \psi_u(1) \psi_u(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_u(2) \psi_u(2) dV_1 dV_2 = \\ &= \frac{1}{4(1-S)^2} \iint [\phi_1(1) - \phi_2(1)] \cdot [\phi_1(1) - \phi_2(1)] \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \\ &\quad \cdot [\phi_1(2) - \phi_2(2)] \cdot [\phi_1(2) - \phi_2(2)] dV_1 dV_2 \\ &= \frac{1}{4(1-S)^2} [(11|11) - (11|21) - (11|12) + (11|22) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - (12 | 11) + (12 | 21) + (12 | 12) - (12 | 22) - \\
 & - (21 | 11) + (21 | 21) + (21 | 12) - (21 | 22) + \\
 & + (22 | 11) - (22 | 21) - (22 | 12) + (22 | 22)
 \end{aligned}$$

sustituyendo cada integral por su valor:

$$(uu | uu) = \frac{1}{4(1 - 0.753)^2} [2 \cdot (0.625) - 8 \cdot (0.426) + 2 \cdot (0.504) + 4 \cdot (0.323)]$$

esto es:

$$(uu | uu) = 0.582$$

c) Designando los determinantes en forma abreviada:

$$\begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \rightarrow |\phi_1 \ \phi_2|$$

y marcando los espinorbitales con espín "β" con una barra superior, los determinantes posibles son:

$$D_1 = |g \ \bar{g}| \text{ Estado fundamental}$$

$$D_2 = |\mu \ \bar{\mu}| \rightarrow \text{Biexcitación (el espín no cambia)}$$

$$\left. \begin{aligned} D_3 &= |g \ \bar{\mu}| \\ D_4 &= |\bar{g} \ \mu| \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{Monoexcitaciones sin cambio de espín}$$

$$\left. \begin{aligned} D_5 &= |g \ \mu| \\ D_6 &= |\bar{g} \ \bar{\mu}| \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{Monoexcitaciones con cambio de espín}$$

d) En principio, una interacción de configuraciones con esta base significaría calcular todos los elementos de la matriz:

$$H_{ij} = \langle D_i | \hat{H} | D_j \rangle$$

y diagonalizarla, para obtener las energías  $E^{CI}$  ("CI" → configuration interaction) y las funciones de onda electrónicas:

$$\psi^{\text{CI}} = \sum C_{i\lambda} D_i$$

con los valores propios y los vectores propios de la matriz  $H_{ij}$ . Ahora bien, debido a las propiedades de los determinantes de Slater la función  $D_1$  sólo se combina con la  $D_2$ , de manera que el estado fundamental tendría:

$$\psi^{\text{CI}} = C_1 |g \bar{g}| + C_2 |u \bar{u}|$$

$$H_{11} = \langle D_1 | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + r_{12}^{-1} | D_1 \rangle = 2 \langle g | \hat{h} | g \rangle + (gg | gg)$$

$$H_{22} = \langle D_2 | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + r_{12}^{-1} | D_2 \rangle = 2 \langle u | \hat{h} | u \rangle + (uu | uu)$$

$$H_{12} = \langle D_1 | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + r_{12}^{-1} | D_2 \rangle = (gu | gu)$$

por tanto:

$$H_{11} = 2 \cdot (-1.185) + 0.566 = -1.804$$

$$H_{22} = 2 \cdot (-0.575) + 0.582 = -0.568$$

$$H_{12} = 0.140$$

Diagonalizando la matriz ("manualmente" o con JACOBI.BAS) obtenemos:

Valor Propio	Vector Propio
-1.820	(0.994 ; -0.111)
-0.552	(-0.111 ; 0.994)

La función de ondas CI (con esta base) que corresponde al estado fundamental es, por consiguiente:

$$\psi^{\text{CI}} = 0.994 |g \bar{g}| - 0.111 |u \bar{u}|$$

y su energía:

$$E^{\text{CI}} = -1.820 \text{ u.a.}$$

e) Como la energía Hartree-Fock del estado fundamental sería:

$$E^{\text{HF}} = \langle D_1 | \hat{H} | D_1 \rangle = 2\langle g | \hat{h} | g \rangle + (gg | gg)$$

$$E^{\text{HF}} = -1.804 \text{ u.a.}$$

y la energía por interacción de configuraciones hemos obtenido que era  $E^{\text{CI}} = -1.820 \text{ u.a.}$ , la energía de correlación calculada es:

$$E^{\text{corr}} \equiv E^{\text{CI}} - E^{\text{HF}} = -0.016 \text{ u.a.}$$

El resultado es sólo una estimación grosera de la verdadera energía de correlación pues la base empleada es muy deficiente. No obstante el valor obtenido para  $E^{\text{corr}}$  es, al menos del mismo orden que el valor exacto (aprox. 0.041 u.a.).

## Capítulo XV:

# Interacción entre las Moléculas y la Radiación

---

- *Ondas electromagnéticas*
  - *Resumen de la teoría clásica de la radiación*
  - *Radiación en la mecánica de Schrödinger*
  - *Hamiltoniano de los sistemas sometidos a una radiación*
  - *Transiciones inducidas*
- 

## Teoría Básica

### 15.1 Ondas electromagnéticas

Las ecuaciones de Maxwell son:

$$\operatorname{div} \vec{E} = \rho / \epsilon_0 \quad (15.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0 \quad (15.2)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \left( \partial \vec{H} / \partial t \right) \quad (15.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{J} + \epsilon_0 \left( \partial \vec{E} / \partial t \right) \quad (15.4)$$

En ellas  $\rho$  es la densidad de carga,  $\vec{J}$  la densidad de corriente,  $\epsilon$  la constante dieléctrica, y  $\mu$  la permeabilidad magnética. Cuando las ecuaciones de Maxwell se combinan con la fórmula de Lorentz:

$$\vec{F} = q \cdot (\vec{E} + \mu_0 \vec{v} \times \vec{H}) \quad (15.5)$$

que suministra la fuerza que actúa sobre una partícula de carga  $q$  y velocidad  $\vec{v}$ , sometida a los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$ , permiten obtener una completa descripción del movimiento de las partículas cargadas y de los campos eléctricos y magnéticos que engendran.

Cuando las ecuaciones de Maxwell se aplican en una zona que esté *lejos de las cargas que originan los campos*, deben usarse con  $\rho = 0$  y  $\vec{J} = 0$ , con lo que se convierten en:

$$\text{div } \vec{E} = \text{div } \vec{H} = 0 \quad (15.6)$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\mu_0 \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) \quad (15.7)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \epsilon_0 \left( \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (15.8)$$

Tomando el rotacional de (15.7), o de (15.8), y haciendo uso de la propiedad vectorial:

$$\text{rot rot } \vec{A} = \text{grad div } \vec{A} - \nabla^2 \vec{A} \quad (15.9)$$

se pueden obtener ecuaciones independientes para los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$ :

$$\nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \left( \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) \quad (15.10)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = -\mu_0 \epsilon_0 \left( \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \right) \quad (15.11)$$

cuya analogía con las *ecuaciones de ondas clásicas*:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{u^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (15.12)$$

es evidente. Cabe esperar, por tanto, que existan *ondas electromagnéticas* con velocidad de fase  $(\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ , siendo  $\epsilon_0 = 8.84 \cdot 10^{-12}$  Faradios / m, la constante dieléctrica del vacío, y  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-8}$  Henrios / m, la permeabilidad magnética del vacío.

Las ecuaciones de ondas, dada su naturaleza, admiten un gran número de soluciones con propiedades diferentes. En el caso de las ondas



electromagnéticas las soluciones más sencillas son ondas planas, que pueden expresarse en forma de función exponencial compleja:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 \exp \left[ i \left( \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \right) \right] \quad (15.13)$$

El nombre de "ondas planas" se debe a que en cada instante  $t=t_0$  la amplitud  $\psi$  de la onda (15.13) es constante sobre la superficie determinada por la condición:  $\vec{k} \cdot \vec{r} = \omega t_0$ , esto es sobre un plano:

$$k_x x + k_y y + k_z z = \omega t_0 \quad (15.14)$$

que es perpendicular al vector de ondas:

$$\vec{k} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z \quad (15.15)$$

Se comprueba inmediatamente, que para que (15.13) sea efectivamente una solución de la ecuación de ondas, es preciso que el módulo del vector de ondas sea igual al cociente entre la frecuencia  $\omega$  y la velocidad

de fase  $u$ : 
$$|\vec{k}| = \frac{\omega}{u} = \frac{2\pi\nu}{u}$$

Otra cuestión importante es que, dado que los campos eléctricos y magnéticos tienen que tener sus componentes *reales*, siempre que se emplee (15.13) como solución particular de las ecuaciones de Maxwell se sobreentiende que hay que seleccionar su parte real. Es por esto, que los campos eléctrico y magnético correspondientes a una onda electromagnética plana, suelen expresarse en la forma:

$$\vec{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left\{ \vec{e}_E E_0 \exp \left[ i \left( \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \right) \right] \right\} \quad (15.16)$$

$$\vec{H}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left\{ \vec{e}_H H_0 \exp \left[ i \left( \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \right) \right] \right\} \quad (15.17)$$

en la cual  $\vec{e}_E$  y  $\vec{e}_H$  representan vectores unitarios en las direcciones de los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$ , y  $E_0$   $H_0$  son las amplitudes de estos campos, que podrán suponerse complejas siempre que convenga.

Sustituyendo (15.16) y (15.17) en la relación (15.6), se obtiene:  $\vec{e}_E \cdot \vec{k} = 0$  y  $\vec{e}_H \cdot \vec{k} = 0$  lo que significa que *los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  de una onda electromagnética plana tienen que ser perpendiculares a la dirección de propagación*. Esta es la causa de la famosa *transversalidad* de las ondas electromagnéticas, que sólo es necesariamente cierta para las ondas planas.

## 15.2 Resumen de la teoría clásica de la radiación

Las ondas planas sólo son válidas a suficiente distancia de las cargas que las producen. El problema de hallar los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  en un caso general, es difícil de resolver. No obstante, en bastantes situaciones resulta posible calcular los campos reformulando las ecuaciones de Maxwell en términos de los potenciales (escalar y vectorial) que los engendran:

$$\vec{E} = -\text{grad } V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (15.18)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} = \text{rot } \vec{A} \quad (15.19)$$

Las distribuciones de carga y corriente de tipo oscilante que aparecen al estudiar la emisión por átomos o moléculas son del tipo:

$$\rho(\vec{r}, t) = \text{Re}\{\rho_0(\vec{r}) \exp(-i \omega t)\} \quad (15.20)$$

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \text{Re}\{\vec{J}_0(\vec{r}) \exp(-i \omega t)\} \quad (15.21)$$

y corresponden a un potencial vector:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) e^{-i \omega t} \int \frac{\vec{J}_0(\vec{r}') e^{i k |\vec{R} - \vec{r}'|}}{|\vec{R} - \vec{r}'|} d\tau \quad (15.22)$$

en el que  $k$  representa el módulo del vector de ondas,  $k = |\vec{k}| = \omega/c$ . La integral se realiza sobre el vector de posición  $\vec{r}' = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$ .

Para analizar el mecanismo por el que se produce la luz, resulta válido suponer que el átomo o molécula que la origina ocupa un volumen muy pequeño en comparación con la distancia a la que se observará la radiación. En consecuencia, se desprecia  $\vec{r}'$  frente a  $\vec{R}$  en los términos  $|\vec{R} - \vec{r}'|$  de la integral (15.22), obteniéndose **la aproximación de dipolo eléctrico**:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) \cong \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) R^{-1} e^{i(kR - \omega t)} \int \vec{J}_0(\vec{r}') d\tau \quad (15.23)$$

Por otra parte, el potencial  $\vec{A}$  puede expresarse en función de la densidad de carga  $\rho_0(\vec{r})$  en vez de la densidad de corriente  $\vec{J}_0$ , ya que ambas magnitudes están relacionadas por una *ecuación de continuidad*:

$$\operatorname{div} \bar{\mathbf{J}} + \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) = 0 \quad (15.24)$$

que no es más que una representación matemática del simple hecho de que la carga no se crea ni destruye. Tras algunos cálculos (15.24) conduce a que:

$$\int \bar{\mathbf{J}}_0(\bar{\mathbf{r}}) d\tau = -i \omega \int \bar{\mathbf{r}} \rho_0(\bar{\mathbf{r}}) d\tau \quad (15.25)$$

Sustituyendo (15.25) en (15.23), se obtiene una excelente aproximación para el potencial vector creado por distribuciones oscilantes como (15.20) y (15.21), para las cuales:

$$\bar{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = -i \left( \frac{\omega \mu_0}{4\pi} \right) R^{-1} e^{i(kR - \omega t)} \int \bar{\mathbf{r}} \rho_0(\bar{\mathbf{r}}) d\tau \quad (15.26)$$

La integral que aparece en (15.26) es el momento dipolar de la distribución de carga  $\rho_0(\bar{\mathbf{r}})$  y, dada la forma que posee la distribución  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , es el máximo del momento dipolar de ésta. El potencial vector  $\bar{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$  se comporta como una onda esférica con amplitud proporcional al cociente  $(\omega/R)$  y al momento dipolar  $\mathbf{p}_0$  definido por

$$\mathbf{p}_0 = \int \rho_0(\bar{\mathbf{r}}) \bar{\mathbf{r}} d\tau = \operatorname{MAX} \left\{ \int \rho(\bar{\mathbf{r}}, t) \bar{\mathbf{r}} d\tau \right\} \quad (15.27)$$

La obtención de los campos  $\bar{\mathbf{E}}$  y  $\bar{\mathbf{H}}$  que corresponden al potencial vector (15.26) puede hacerse, una vez conocido éste, mediante su definición, la cuarta ecuación de Maxwell y bastante manipulación. Tras la cual se obtiene:

$$\bar{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\omega k}{4\pi} \left( \frac{1}{R} + \frac{i}{kR^2} \right) (\bar{\mathbf{e}}_R \times \bar{\mathbf{p}}_0) e^{i(kR - \omega t)} \quad (15.28)$$

$$\bar{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{k^2}{R} \bar{\alpha} + \left( \frac{1}{R^3} - \frac{i k}{R^2} \right) \bar{\beta} \right) e^{i(kR - \omega t)} \quad (15.29)$$

siendo  $\bar{\mathbf{e}}_R$  un vector unitario en la dirección del vector  $\mathbf{R}$ , y:

$$\bar{\alpha} = (\bar{\mathbf{e}}_R \times \bar{\mathbf{p}}_0) \times \bar{\mathbf{e}}_R \quad (15.30)$$

$$\vec{\beta} = 3(\vec{e}_R * \vec{p}_0)\vec{e}_R - \vec{p}_0 \quad (15.31)$$

Se sobreentiende que cada campo *es sólo la parte real* de la expresión compleja obtenida. Las expresiones (15.28) y (15.29) resultan bastante complicadas, pero en los casos de mayor interés pueden simplificarse despreciando  $R^{-2}$  y  $R^{-3}$  frente a  $R^{-1}$ , ya que R es mucho mayor, normalmente, que las dimensiones moleculares. Se llega así a los campos:

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = Re \left\{ \frac{\omega k}{4\pi} R^{-1} e^{i(kR - \omega t)} (\vec{e}_R \times \vec{p}_0) \right\} \quad (15.32)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = Re \left\{ \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} R^{-1} e^{i(kR - \omega t)} (\vec{e}_R \times \vec{p}_0) \times \vec{e}_R \right\} \quad (15.33)$$

válidos mientras la distancia R sea suficientemente grande.

Los campos (15.32) y (15.33) son perpendiculares entre sí y al vector  $\vec{R}$ , y forman ondas esféricas con longitud de onda:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi c}{\omega} \quad (15.34)$$

A medida que R crece, las ondas esféricas se van aproximando, si se consideran localmente, a ondas planas.

La velocidad a la que un campo suministra energía W a una partícula es:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\vec{F} \cdot d\vec{r}}{dt} = \vec{F} \cdot \vec{v} \quad (15.35)$$

Cuando  $\vec{F}$  es la fuerza de Lorentz,

$$\frac{dW}{dt} = q(\vec{E} + \mu_0 \vec{v} \times \vec{H}) \cdot \vec{v} = q\vec{E} \cdot \vec{v} \quad (15.36)$$

Si se considera una distribución continua de carga, escribiendo  $dq = \rho d\tau$ , y  $\rho \vec{v} = \vec{J}$  y aplicando las ecuaciones de Maxwell correspondientes, se obtiene que la velocidad a la que el campo electromagnético intercambiará energía con la distribución será:

$$\frac{dW}{dt} = - \int (div(\vec{E} \times \vec{H}) + \epsilon_0 \vec{E} \cdot \partial \vec{E} / \partial t + \mu_0 \vec{H} \cdot \partial \vec{H} / \partial t) d\tau \quad (15.37)$$

Como, por otra parte:

$$\epsilon_0 \vec{E} \cdot \partial \vec{E} / \partial t + \mu_0 \vec{H} \cdot \partial \vec{H} / \partial t = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} (\epsilon_0 \vec{E} \cdot \vec{E} + \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}) \right) \quad (15.38)$$

y, además, el teorema de Gauss permite transformar las integrales de volumen en integrales de superficie:

$$\int_V \text{div } \vec{A} \, d\tau = \int_S \vec{A} \, d\vec{\sigma} \quad (15.39)$$

se obtiene, finalmente:

$$\frac{dW}{dt} = - \int_S (\vec{E} \times \vec{H}) \, d\vec{\sigma} - \frac{\partial}{\partial t} \int_V \frac{1}{2} (\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \, d\tau \quad (15.40)$$

Con arreglo a este resultado, la velocidad a la que un campo electromagnético intercambiará energía con la carga contenida en un recinto dado será el balance de dos términos. El primero (la integral de superficie) representa la velocidad a la que la energía "fluye" del recinto a través de la superficie de éste. El integrando:

$$\vec{E} \times \vec{H} = \vec{N} \quad (15.41)$$

suele llamarse *vector de Poynting*  $\vec{N}$ , y representa el flujo de energía del campo electromagnético a través de cada elemento de superficie  $d\sigma$ . El segundo término es la variación de la energía contenida en el recinto considerado y, por consiguiente, la magnitud:

$$U = \frac{1}{2} (\epsilon_0 |E|^2 + \mu_0 |H|^2) \quad (15.42)$$

se interpreta como una *densidad de energía* del campo electromagnético.

### 15.3 Radiación en la mecánica de Schrödinger

En la teoría de Einstein se admite, en primer lugar, que las transiciones radiativas entre dos estados estacionarios  $\psi_i$  y  $\psi_j$  sólo pueden ser de tres clases:

a) *Absorción* (que tiene que ser, necesariamente, *inducida* por la acción de alguna radiación externa al sistema)

b) *Emisión Espontánea*

c) *Emisión Inducida* (por una radiación externa)

A cada uno de estos tres tipos de transición se le asigna una probabilidad por unidad de tiempo, dependiente de la naturaleza de los estados  $\psi_i$  y  $\psi_j$  y de la densidad de energía  $\rho(\omega)$  de la radiación que llegue al sistema.

La probabilidad de absorción  $P_{ij}$  se supone proporcional a la densidad de energía de la radiación:

$$P_{ij} = B_{ij} \cdot \rho(\omega) \quad (E_j < E_i) \quad (15.43)$$

El factor de proporcionalidad  $B_{ij}$  se llama *Coefficiente de Einstein de la absorción inducida*, y el valor de  $\omega$  que ha de tomarse en  $\rho(\omega)$  es el correspondiente a la *frecuencia de Bohr* entre los estados  $\psi_i$  y  $\psi_j$ :

$$\omega = \frac{E_j - E_i}{\hbar} \quad (15.44)$$

La probabilidad de emisión espontánea se supone independiente de la densidad de energía  $\rho(\omega)$ , mientras que la probabilidad de emisión inducida se supone proporcional a dicha densidad. La probabilidad total de emisión es, por tanto, de la forma:

$$P_{ji} = A_{ji} + B_{ji} \rho(\omega) \quad (15.45)$$

El factor de proporcionalidad  $B_{ji}$  es el *Coefficiente de Einstein de la emisión inducida*, y el parámetro  $A_{ji}$  el *Coefficiente para la emisión espontánea*. Como los coeficientes de Einstein sólo dependen de la naturaleza de los estados  $\psi_i$  y  $\psi_j$ , su valor debe ser independiente de que exista o no equilibrio (termodinámico) entre el sistema y la radiación. En caso de que lo haya, las poblaciones  $N_i$  y  $N_j$  de los estados  $\psi_i$  y  $\psi_j$  estarán determinadas por la *Ley de Maxwell-Boltzmann*:

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) = \exp(-\hbar\omega/kT) \quad (15.46)$$

Aplicando que también tiene que cumplirse la *Ley de Planck*:

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (15.47)$$

y tras bastante manipulación se llega a las relaciones:

$$A_{ji} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{ij} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{ji} \quad (15.48)$$

$$B_{ij} = B_{ji} \quad (15.49)$$

de las que se deduce que *basta conocer uno de los coeficientes de Einstein para tener completamente determinados los otros dos.*

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = i \hbar \partial\Psi / \partial t \quad (15.50)$$

pueden ser de tipo *estacionario*:

$$\Psi(x, t) = \psi_E(x) \cdot \exp(-i Et / \hbar) \quad (15.51)$$

o de tipo *no estacionario*:

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n \cdot \psi_n(x) \exp(-i E_n t / \hbar) \quad (15.52)$$

es decir, combinaciones lineales de funciones estacionarias con coeficientes  $C_n$  constantes. Aplicando la definición de la *incertidumbre en la energía*,

$$|\Delta E|^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \quad (15.53)$$

se puede comprobar que para cualquier estado estacionario es  $\Delta E=0$ , mientras que para los estados no estacionarios la energía tiene una incertidumbre no nula. Además, el cuadrado de cada coeficiente  $C_n$  es proporcional a la probabilidad de que al medir la energía del sistema, se obtenga precisamente el valor propio  $E_n$ .

Entre los observables mecanocuánticos, uno muy importante es *el potencial electrostático creado por un electrón en un punto dado*. Su operador es:

$$\hat{V}(\vec{R}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \quad (15.54)$$

representando  $\vec{r}$  la posición del electrón, y  $\vec{R}$  la del punto en que se quiere determinar el potencial electrostático. El *valor medio* de este potencial, en  $\vec{R}$ , según la axiomática de la Mecánica Cuántica es:

$$\langle \hat{V}(\vec{R}) \rangle = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi^* \psi}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\tau \quad (15.55)$$

y resulta idéntico al potencial creado por una distribución continua de carga que tuviese una densidad:

$$\rho(\vec{r}, t) = e \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (15.56)$$

Cuando la función de estado es estacionaria, como la (15.51), la densidad de carga resulta independiente del tiempo, de manera que no es de esperar que de lugar a ninguna radiación electromagnética. En cambio cuando la función de estado es *no estacionaria*, como la (15.52), la densidad de carga asociada depende del tiempo:

$$\rho(\vec{r}, t) = e \sum_n \sum_m C_n C_m \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar} \quad (15.57)$$

Definiendo la frecuencia de Bohr:

$$\omega_{mn} = |E_m - E_n| / \hbar$$

y la *densidad de transición*:

$$\rho_{nm}(\vec{r}) = C_n C_m \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r})$$

se puede escribir la densidad (15.56) en la forma:

$$\rho(\vec{r}, t) = e \sum_n \sum_m \rho_{nm}(\vec{r}) \exp(-i \omega_{nm} t) \quad (15.58)$$

esto es, como una superposición de densidades de carga oscilantes muy parecidas a la (15.20). Esta analogía se hace aún más evidente reescribiéndola en la forma equivalente:

$$\rho(\vec{r}, t) = e \sum_n \rho_{nn}(\vec{r}) + e \sum_{n \neq m} \sum_m \text{Re}\{\rho_{nm}(\vec{r}) \exp(-i \omega_{nm} t)\} \quad (15.59)$$



en la que se ha tenido en cuenta que los términos de (15.58) con  $n=m$  son reales, y que los términos con  $n>m$  son los complejos conjugados de sus homólogos con  $n<m$ . Cabe esperar por consiguiente que los estados no estacionarios produzcan radiación electromagnética, a las frecuencias de Bohr  $\omega_{mn} = |E_m - E_n|/\hbar$  y *sólo a estas frecuencias*. Además, la intensidad de la radiación estará directamente relacionada con la potencia radiada por una distribución oscilante:

$$-\frac{dW}{dt} = \int_{\text{esf}} \vec{N} d\vec{\sigma} = \int_{\text{esf}} \langle \vec{E} \times \vec{H} \rangle_t d\sigma = \frac{\omega^4 p_0^2}{8\pi \epsilon_0 c^3} \quad (15.60)$$

Si se considera un sistema monoelectrónico y la transición entre el nivel fundamental y el  $n$ -simo excitado, la función de ondas más sencilla que puede describir el sistema, en una situación de este tipo es una combinación lineal:

$$\Psi(r, t) = a_0 \Psi_0(r, t) + a_n \Psi_n(r, t) \quad (15.61)$$

en la que  $\Psi_0$  y  $\Psi_n$  son los estados estacionarios correspondientes a los niveles considerados. Una función de onda como ésta, representa un *estado de transición*, para el cual la densidad electrónica será:

$$\rho(r, t) = e \left( a_0^2 |\Psi_0|^2 + a_n^2 |\Psi_n|^2 + a_0 a_n (\Psi_0^* \Psi_n e^{-i\omega_{n0}t} + \Psi_n^* \Psi_0 e^{i\omega_{n0}t}) \right) \quad (15.62)$$

Al medir la energía de un sistema descrito por esta función de onda podrá obtenerse el valor propio  $E_0$ , o el valor propio  $E_n$ , con probabilidades proporcionales a  $|a_0|^2$  y  $|a_n|^2$ , respectivamente. Por ello, identificaremos estos cuadrados con las probabilidades  $P_0$  y  $P_n$  de encontrar al sistema en cada uno de los dos estados, esto es, con sus poblaciones.

Observando la densidad (15.62), se ve que contiene algunos términos que, por ser independientes del tiempo, no pueden dar lugar a ningún tipo de radiación. Pero también existe un término:

$$\rho_t(r, t) = e a_0 a_n (\Psi_0^* \Psi_n e^{-i\omega_{n0}t} + \Psi_n^* \Psi_0 e^{i\omega_{n0}t}) \quad (15.63)$$

que, recordando que la suma de un complejo y su conjugado es *real*, puede reescribirse como:

$$\rho_t(r, t) = \text{Re} \left( 2e a_0 a_n \Psi_0^*(r) \Psi_n(r) \exp(-i\omega_{n0}t) \right) \quad (15.64)$$

esto es, como una densidad del tipo (15.20):

$$\rho_t(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(\rho_0(\mathbf{r}) \exp(-i \omega_{n0} t)) \quad (15.65)$$

$$\omega_{n0} = |E_n - E_0| / \hbar \quad (15.66)$$

$$\rho_0(\mathbf{r}) = 2 e a_0 a_n \psi_0^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) \quad (15.67)$$

a la que corresponde, según (15.60), una energía radiada por unidad de tiempo:

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{\omega^4}{8\pi\epsilon_0 c^3} \left| \int \vec{r} \rho_0(\mathbf{r}) d\tau \right|^2 \quad (15.68)$$

o bien, sustituyendo  $\rho_0(\mathbf{r})$  por su valor:

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{\omega_{n0}^4 e^2}{2 \pi \epsilon_0 c^3} \left| \langle \psi_0 | \vec{r} | \psi_n \rangle \right|^2 a_0^2 a_n^2 \quad (15.69)$$

Evidentemente, basta que la integral de *momento de transición*:

$$\vec{M}_{0n} = \langle \psi_0 | \vec{r} | \psi_n \rangle$$

sea nula, para que no haya radiación de energía, es decir, para que la transición considerada sea una transición prohibida. Este es, precisamente, el origen de las *reglas de selección* de la espectroscopía.

Siguiendo con el estudio de las implicaciones de la fórmula (15.69) y tomando en cuenta que, como en la mayor parte de los casos de interés, la población del estado excitado  $\psi_n$  es muchísimo menor que la del estado  $\psi_0$ , se puede suponer  $a_0 \approx 1$ , con lo que se obtiene el valor del coeficiente de Einstein para la emisión espontánea:

$$A_{n0} = \frac{\omega_{n0}^3 e^2}{2 \pi \epsilon_0 \hbar c^3} \left| \langle \psi_0 | \vec{r} | \psi_n \rangle \right|^2 \quad (15.70)$$

## 15.4 Hamiltoniano de los sistemas sometidos a una radiación

La ecuación de Schrödinger de un sistema de partículas sometidas a un potencial emplea un operador hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_j - \left( \frac{\hbar^2}{2m_j} \right) \nabla_j^2 + V(q_j) \quad (15.71)$$

Ahora bien, este hamiltoniano sólo es válido cuando las fuerzas que actúan sobre las partículas del sistema derivan de un potencial escalar. En cambio, cuando una carga se mueve en un campo electromagnético la fuerza que actúa sobre ella es la fuerza de Lorentz, que no deriva de un potencial escalar, sino de la combinación de un potencial escalar  $V$  con uno vectorial  $\vec{A}$  tales que:

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \quad (15.72)$$

$$\vec{E} = -\text{grad } V - \partial \vec{A} / \partial t \quad (15.73)$$

Para obtener el operador hamiltoniano adecuado para tratar cargas que se mueven en campos electromagnéticos, hay que partir de la definición general de la función hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \sum p_m \dot{q}_m - \mathcal{L} \quad (15.74)$$

en la que  $\dot{q}_\mu$  son velocidades,  $p_\mu$  son los *momentos generalizados*:

$$p_m = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{q}_m \quad (15.75)$$

y  $\mathcal{L}$  es la *función Lagrangiana* que, para una partícula de carga  $q$  en un campo electromagnético de potenciales  $V$  y  $\vec{A}$  es:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m \left( \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 \right) + q \left( \dot{x} A_x + \dot{y} A_y + \dot{z} A_z \right) - qV \quad (15.76)$$

Con ella se calcula sin dificultad la función hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \left( \frac{1}{2m} \right) \sum_\mu (p_\mu - qA_\mu)^2 + qV \quad (15.77)$$

y aplicando las reglas de Schrödinger se obtiene el operador hamiltoniano de una partícula en un campo electromagnético:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[ -\hbar^2 \nabla^2 + qV - i\hbar(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - i2\hbar q \cdot \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + q^2 |\vec{A}|^2 \right] \quad (15.78)$$

Los dos primeros términos de (15.78) son los que aparecen en el hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger de una partícula sometida a fuerzas que deriven exclusivamente de un potencial escalar. Los tres últimos términos pueden considerarse, por tanto, debidos a la influencia de los campos magnéticos.

Casi siempre que se emplea el hamiltoniano (15.78) para interpretar los efectos de la luz sobre los sistemas atómicos o moleculares, se somete a simplificaciones. Por ejemplo, para una radiación electromagnética, lejos de la fuente que la produce, se usa:

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + qV - \left(\frac{i\hbar q}{m}\right)\vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \left(\frac{q^2}{2m}\right)|\vec{A}|^2 \quad (15.79)$$

Como el campo electromagnético de la luz ordinaria es muy débil, puede despreciarse también el término en  $|\vec{A}|^2$  (excepto si se usa luz muy intensa, como la producida por ciertos tipos de láseres). De manera que, considerando que los dos primeros términos del hamiltoniano son los que aparecen en ausencia de la radiación, la *perturbación* producida por ésta quedará representada por el término:

$$\hat{H}' = \left(\frac{i\hbar q}{m}\right)\vec{A} \cdot \vec{\nabla} = \left(\frac{i\hbar q}{m}\right)\left(A_x \frac{\partial}{\partial x} + A_y \frac{\partial}{\partial y} + A_z \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (15.80)$$

lo que constituye la denominada *aproximación de campo débil*. Más aún, cuando se quieren estudiar los efectos de la luz sobre partículas confinadas en regiones pequeñas frente a su longitud de onda (por ejemplo sobre los electrones o núcleos de una molécula), resulta adecuado emplear:

$$\hat{H}' = \left(\frac{i\hbar q}{m}\right)\left(A_x^0 \frac{\partial}{\partial x} + A_y^0 \frac{\partial}{\partial y} + A_z^0 \frac{\partial}{\partial z}\right)\cos(\omega t) \quad (15.81)$$

Para un sistema de cargas  $q_\mu$  con masas  $m_\mu$ , se considera que el efecto del campo electromagnético sobre cada partícula es independiente de las demás, de manera que:

$$\hat{H}' = i\hbar \cos(\omega t) \sum_{\mu} \left(\frac{q_\mu}{m_\mu}\right)\left(A_x^0 \frac{\partial}{\partial x} + A_y^0 \frac{\partial}{\partial y} + A_z^0 \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (15.82)$$

Esta es la aproximación usada habitualmente para representar la perturbación producida por la luz sobre los átomos o moléculas.

## 15.5 Transiciones inducidas

Una vez que se dispone de una forma explícita para la perturbación producida por la luz sobre los sistemas atómico-moleculares, es posible determinar teóricamente el valor de sus coeficientes  $B_{jk}$  de Einstein. Cuando un sistema que se encuentra inicialmente en un estado estacionario  $\Psi_j(r, t_0)$  se somete a la acción de un campo electromagnético de la frecuencia adecuada, al cabo de un tiempo  $\Delta t = t - t_0$  se encuentra en un estado no estacionario:

$$\Psi(r, t) = \sum f_k(t) \cdot \psi_k(r, t) \quad (15.83)$$

en el que los coeficientes  $f_k(t)$  dependen de la radiación considerada y del tiempo transcurrido desde la iniciación del proceso. La probabilidad de que una medida de la energía del sistema realizada en el instante  $t$  dé el valor  $E_k$  (correspondiente a la función estacionaria  $\psi_k$ ), debe ser el cuadrado del coeficiente  $f_k(t)$ . Por lo tanto, el cálculo de estos coeficientes permitirá determinar las probabilidades de transición por unidad de tiempo:

$$P_{jk} = \frac{d}{dt} |f_k|^2 \quad (15.84)$$

y, con ello, el valor de los coeficientes de Einstein  $B_{jk}$ , ya que:

$$P_{jk} = B_{jk} \rho(\omega) \quad (15.85)$$

El valor de los coeficientes  $f_k$  en cada instante se determina mediante la *teoría de perturbaciones dependientes del tiempo*, según la cual:

$$f_m(t) = f_m(0) - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \sum_n \int_0^t f_n(\theta) H_{mn}^*(\theta) \exp(i\omega_{mn}\theta) d\theta \quad (15.86)$$

Además, cuando todos los coeficientes  $f_m$  excepto uno de ellos -  $f_n$  - son pequeños, se desprecian *todos los términos de la suma que aparece en (15.86), que no impliquen a  $f_n$* , de manera que:

$$f_m(t) = \delta_{mn} - \left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t H'_{mn}(\theta) \exp(i\omega_{mn}\theta) d\theta \quad (15.87)$$

Ésta es la fórmula que se emplea habitualmente para estudiar las transiciones inducidas por una radiación electromagnética en los sistemas atómico-moleculares.

Aplicando las consideraciones precedentes a un sistema de cargas  $q_\mu$  perturbadas por una radiación, a las que corresponderá un hamiltoniano con una perturbación dependiente del tiempo dada por (15.82) y definiendo:

$$\Omega_{mn}^x = \int \psi_m^* \left( \sum \left( \frac{q_\mu}{m_\mu} \right) \frac{\partial}{\partial x_\mu} \right) \psi_n d\tau \quad (15.88)$$

se obtiene, para radiación linealmente polarizada según el eje OX, que se propaga en la dirección del eje OZ:

$$f_m^* f_m(t) = \frac{\pi}{\epsilon_0 \omega_{mn}^2} |\Omega_{mn}^x|^2 \rho(\omega_{mn}) \cdot t \quad (15.89)$$

$$P_{mn} = \frac{d}{dt} |f_m|^2 = \frac{\pi}{\epsilon_0 \omega_{mn}^2} |\Omega_{mn}^x|^2 \rho(\omega_{mn}) \quad (15.90)$$

Si la radiación fuera isótropa y no polarizada, habría que promediar el resultado (15.90) sobre todas las orientaciones posibles del vector de polarización, obteniéndose entonces:

$$P_{mn} = \frac{1}{2} \frac{\pi}{\epsilon_0 \omega_{mn}^2} |\Omega_{mn}|^2 \rho(\omega_{mn}) \quad (15.91)$$

siendo  $\omega_{mn}$  la frecuencia de Bohr  $|E_m - E_n|/\hbar$ , y:

$$|\Omega_{mn}|^2 = |\Omega_{mn}^x|^2 + |\Omega_{mn}^y|^2 + |\Omega_{mn}^z|^2 \quad (15.92)$$

$$\Omega_{mn}^h = \int \psi_m^* \left( \sum_\mu \frac{q_\mu}{m_\mu} \frac{\partial}{\partial h_\mu} \right) \psi_n d\tau \quad (h = x, y, z) \quad (15.93)$$

Como el coeficiente de Einstein para la absorción inducida, (15.43), era el factor de proporcionalidad entre  $P_{mn}$  y  $\rho(\omega)$ , se puede escribir por último:

$$B_{mn} = \frac{1}{2} \frac{\pi}{\epsilon_0 \omega_{mn}^2} |\Omega_{mn}|^2 \quad (15.94)$$

Sin embargo, esta fórmula no se emplea directamente. En su lugar se emplea la que se obtiene sustituyendo las integrales  $\Omega_{mn}$  por otras equivalentes referidas al operador de momento dipolar  $\sum q_\mu x_\mu$  en vez de al operador

$$\sum (q_\mu/m_\mu) \partial/\partial x_\mu :$$

$$B_{mn} = \frac{\pi}{2 \epsilon_0 \hbar^2} |M_{mn}|^2 \quad (15.95)$$

$$|M_{mn}|^2 = |M_{mn}^x|^2 + |M_{mn}^y|^2 + |M_{mn}^z|^2 \quad (15.96)$$

$$M_{mn}^h = \int \psi_m^* \left( \sum q_\mu h_\mu \right) \psi_n d\tau \quad (h = x, y, z) \quad (15.97)$$

La posibilidad de sustituir las integrales  $\Omega_{mn}$  por las de momento  $M_{mn}$  no es evidente. Su demostración puede verse en el texto de teoría.

La fórmula (15.97) admite algunas variantes debido, por ejemplo, al uso de unidades distintas de las del Sistema Internacional. También a causa de no haber considerado la posibilidad de que los estados  $\psi_m$  y  $\psi_n$  sean degenerados. Puede obtenerse un resultado válido para este caso sumando sobre todos los estados finales y promediando sobre los iniciales.

Una característica sorprendente de esta teoría es que *el coeficiente  $B_{mn}$  que da (15.97) resulta independiente de cual de los estados  $\psi_m$  y  $\psi_n$  sea el de mayor energía.* En otras palabras, la radiación igual puede inducir una absorción de energía por los átomos que provocar una emisión de ésta, y *ambos efectos tienen, a priori, la misma probabilidad, ya que  $|M_{mn}|^2 = |M_{nm}|^2$ :*

$$B_{mn} = B_{nm} \quad (15.98)$$

Tal como podemos ver en el texto de teoría, esta igualdad constituye una de las claves del funcionamiento de los LÁSERES.

Comparando, por último, (15.97) con (15.70), reencontramos la relación de Einstein (15.48) entre  $A_{mn}$  y  $B_{mn}$ :

$$A_{mn} = \frac{\hbar \omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_{mn} \quad (15.99)$$

lo que constituye un resultado bien satisfactorio, ya que subraya la coherencia de toda la teoría a pesar del gran número de aproximaciones realizadas al elaborarla. Más aún, de las relaciones entre  $A_{mn}$ ,  $B_{mn}$  y  $B_{nm}$  así demostradas no es difícil rededucir la Ley de Planck (15.47), siguiendo el camino inverso al empleado por Einstein para justificar las relaciones entre sus coeficientes.

## Ejercicios Resueltos

### Problema 15.1



Demostrar que la propiedad:

$$\text{rot rot } \vec{X} = \text{grad div } \vec{X} - \nabla^2 \vec{X}$$

aplicada en el texto para encontrar la ecuación de las ondas electromagnéticas, para cualquier vector  $\vec{A}$ .

Un vector cualquiera  $\vec{A}$  puede expresarse en función de sus coordenadas como:

$$\vec{A} = A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}$$

Se define el **rotacional** de  $\vec{A}$  como el producto vectorial del operador  $\vec{\nabla}$  ("nabla") con el vector considerado, siendo:

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$$

Por lo tanto,  $\text{rot } \vec{A}$  será:



$$\begin{aligned}
 \text{rot } \vec{A} = \vec{\nabla} \times \vec{A} &= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} = \\
 &= \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \cdot \vec{i} - \left( \frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \cdot \vec{j} + \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \cdot \vec{k} = \\
 &= \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \cdot \vec{i} + \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \cdot \vec{j} + \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \cdot \vec{k}
 \end{aligned}$$

La doble operación  $\text{rot rot } \vec{A}$  será por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 \text{rot rot } \vec{A} = \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) &= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) & \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) & \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \end{vmatrix} = \\
 &= \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right] \cdot \vec{i} + \\
 &+ \left[ \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \right] \cdot \vec{j} + \\
 &+ \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \right] \cdot \vec{k} = \\
 &= \left[ \frac{\partial^2 A_y}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 A_x}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z \partial x} \right] \cdot \vec{i} +
 \end{aligned}$$

$$+ \left[ \frac{\partial^2 A_z}{\partial z \partial y} - \frac{\partial^2 A_y}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 A_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_x}{\partial x \partial y} \right] \cdot \vec{j} +$$

$$+ \left[ \frac{\partial^2 A_x}{\partial x \partial z} - \frac{\partial^2 A_z}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 A_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y \partial z} \right] \cdot \vec{k}$$

Se denomina **divergencia** de un vector  $\vec{A}$  al producto escalar del operador nabla con dicho vector. Por lo tanto,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \left( \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) \cdot (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

Se denomina **gradiente** al operador "nabla" cuando se aplica a una función escalar:

$$\vec{\nabla} f(\vec{r}) = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{k} \right)$$

de manera que para nuestro caso:

$$\text{grad div } \vec{A} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) = \left( \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) \left( \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) =$$

$$= \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial x \partial z} \right) \cdot \vec{i} + \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial y \partial z} \right) \cdot \vec{j} +$$

$$+ \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{k}$$

Se denomina operador **laplaciano** al operador que equivale a la aplicación sucesiva del gradiente y de la divergencia. Si se aplica el laplaciano a un escalar  $f(\vec{r})$ :

$$\vec{\nabla}^2 f(\vec{r}) = \text{div grad } f(\vec{r}) = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right)$$

Cuando se aplica a un vector  $\vec{A}$ , resulta otro vector:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \cdot \vec{A} &= \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) (A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}) = \\ &= \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{i} + \left( \frac{\partial^2 A_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{j} + \\ &+ \left( \frac{\partial^2 A_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{k}\end{aligned}$$

Aplicando lo que acabamos de ver a la fórmula que queremos demostrar, se ve que el valor del segundo sumando será:

$$\begin{aligned}\text{grad div } \vec{A} - \nabla^2 \vec{A} &= \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial x \partial z} - \frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 A_y}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{i} + \\ &+ \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 A_y}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 A_y}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 A_y}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{j} + \\ &+ \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 A_z}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 A_z}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 A_z}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{k}\end{aligned}$$

simplificando obtenemos:

$$\begin{aligned}\text{grad div } \vec{A} - \nabla^2 \vec{A} &= \left( \frac{\partial^2 A_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial x \partial z} - \frac{\partial^2 A_x}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{i} + \\ &+ \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 A_y}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 A_y}{\partial z^2} \right) \cdot \vec{j} +\end{aligned}$$

$$+ \left( \frac{\partial^2 A_x}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial z \partial y} - \frac{\partial^2 A_z}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 A_z}{\partial y^2} \right) \cdot \vec{k}$$

Como se ve este resultado no coincide exactamente con el obtenido en el primer miembro, ya que el orden de aplicación de las segundas derivadas es justo el contrario. Sin embargo, las componentes del potencial vector son funciones que cumplen el TEOREMA DE SCHWARTZ, según el cual:

Si la función  $f(x,y)$  admite las derivadas  $f'_x, f'_y, f''_{xy}$ , en un entorno del punto  $(x_0, y_0)$ , siendo  $f''_{xy}$  continua en dicho punto, entonces existe también  $f''_{yx}$  en el mismo punto y es:

$$f''_{xy}(x_0, y_0) = f''_{yx}(x_0, y_0)$$

Por lo tanto, aplicando este teorema:

$$\frac{\partial^2 A_y}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 A_y}{\partial y \partial x}; \quad \frac{\partial^2 A_z}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 A_z}{\partial z \partial x}; \quad \frac{\partial^2 A_x}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 A_x}{\partial y \partial x}$$

$$\frac{\partial^2 A_z}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 A_z}{\partial z \partial y}; \quad \frac{\partial^2 A_x}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 A_x}{\partial x \partial z}; \quad \frac{\partial^2 A_y}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 A_y}{\partial z \partial y}$$

de manera que podemos afirmar que la propiedad:

$$\text{rot rot } \vec{A} = \text{grad div } \vec{A} - \nabla^2 \vec{A}$$

se cumple a condición de que - como ocurre habitualmente - las componentes de  $\vec{A}$  sean funciones derivables a primero y segundo orden.

### Problema 15.2



Encontrar, mediante las ecuaciones de Maxwell y las propiedades de los operadores divergencia y rotacional la ecuación de continuidad:

$$\text{div } \vec{J} + \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) = 0$$

De la ecuación de Maxwell:

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

se puede despejar el valor del vector *densidad de corriente*  $\vec{J}$ :

$$\vec{J} = \text{rot } \vec{H} - \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

Si se aplica el operador *divergencia* a ambos lados de esta expresión, y se hace uso de que el operador es lineal, obtenemos:

$$\text{div } \vec{J} = \text{div} \left( \text{rot } \vec{H} - \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = \text{div} (\text{rot } \vec{H}) - \text{div} \left( \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = \text{div } \text{rot } \vec{H} - \epsilon_0 \text{div} \left( \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)$$

Una de las propiedades del operador *rotacional* es que la aplicación posterior del operador *divergencia* tiene como resultado un valor cero. Es decir, cualquiera que sea el vector  $\vec{v}$ :

$$\text{div } \text{rot } \vec{v} = 0$$

Por lo tanto, se cumple que:

$$\text{div } \text{rot } \vec{H} = 0$$

con lo que:

$$\text{div } \vec{J} = -\epsilon_0 \text{div} \left( \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = -\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} (\text{div } \vec{E})$$

Como, por otra de las leyes de Maxwell:

$$\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

podemos escribir:

$$\text{div } \vec{J} = -\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\rho}{\epsilon_0} \right) = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$$

o lo que es lo mismo:

$$\operatorname{div} \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

c.q.d.

### Problema 15.3



Encontrar el vector de Poynting y la densidad de energía instantánea para las ondas electromagnéticas planas en el vacío

$$\vec{E} = \operatorname{Re} \left\{ \vec{e}_E E_0 \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \right\}$$

$$\vec{H} = \operatorname{Re} \left\{ \vec{e}_H (E_0 / Z_0) \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \right\}$$

Hallar también el promedio de ambas magnitudes en un periodo y relacionar el resultado con la velocidad de propagación de la energía del campo electromagnético.

**NOTA:** Recuérdese que  $Z_0 = (\epsilon_0 c)^{-1}$  y que  $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ .

El **vector de Poynting**  $\vec{N}$  viene dado por le producto vectorial de:

$$\vec{N} = \vec{E} \times \vec{H}$$

Como los vectores  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  son perpendiculares entre sí, también lo son sus vectores unitarios. Para calcular este producto vectorial, por comodidad, podemos escoger que el vector unitario  $\vec{e}_E$  coincida con el eje X y el vector unitario  $\vec{e}_H$  en el eje Y. Por lo tanto, podemos escribir los vectores  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  como:

$$\vec{E} = \operatorname{Re} \left\{ E_0 \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \right\} \vec{e}_x$$

$$\vec{H} = \operatorname{Re} \left\{ \left( \frac{E_0}{Z_0} \right) \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \right\} \vec{e}_y$$

Por otro lado, se cumple que:

$$\exp(i\alpha) = \cos \alpha + i \sin \alpha$$

siendo la parte real de la expresión:

$$\operatorname{Re}[\exp(i\alpha)] = \cos \alpha$$

con lo que:

$$\operatorname{Re} \left\{ E_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \right\} = E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

$$\operatorname{Re} \left\{ \left( \frac{E_0}{Z_0} \right) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \right\} = \left( \frac{E_0}{Z_0} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

Luego las expresiones de los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  de una onda electromagnética quedarán como:

$$\vec{E} = E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e}_x$$

$$\vec{H} = \left( \frac{E_0}{Z_0} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e}_y$$

Con estos valores de los campos, el vector de Poynting es:

$$\begin{aligned} \vec{N} &= \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{E_0}{Z_0} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) & 0 \end{vmatrix} = \\ &= \frac{E_0^2}{Z_0} \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e}_z \end{aligned}$$

Ahora bien,  $Z_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c}$ ; luego, el vector de Poynting se puede expresar como:

$$\vec{N} = \epsilon_0 c E_0^2 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e}_z$$

La **densidad de energía instantánea U** se calcula mediante la expresión (15.42):

$$U = \frac{1}{2} \left( \epsilon_0 |\vec{E}|^2 + \mu_0 |\vec{H}|^2 \right)$$

con lo que su valor será:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \left[ \epsilon_0 E_0^2 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + \mu_0 \frac{E_0^2}{Z_0^2} \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right] = \\ &= \frac{1}{2} E_0^2 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \cdot \left( \epsilon_0 + \mu_0 \frac{1}{Z_0^2} \right) \end{aligned}$$

Como  $Z_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c}$  y  $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$  podemos sustituir el valor de  $\frac{1}{Z_0^2}$ , por:

$$\frac{1}{Z_0^2} = \epsilon_0^2 c^2 = \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon_0 \mu_0} = \frac{\epsilon_0}{\mu_0}$$

con lo que la densidad de energía instantánea vale:

$$U = \frac{1}{2} E_0^2 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \cdot \left( \epsilon_0 + \mu_0 \frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right) = E_0^2 \epsilon_0 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

esto es:

$$U = \epsilon_0 E_0^2 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

El **promedio del vector de Poynting** a lo largo de un periodo se calcula como:

$$\langle \vec{N} \rangle_t = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{N}(t) dt = \langle \vec{E} \times \vec{H} \rangle_t$$

Como se observa en la expresión se puede calcular ese promedio de dos modos. Primero vamos a calcular este promedio por la expresión de la integral.



$$\langle \bar{N} \rangle_t = \frac{1}{T} \int_0^T \bar{N}(t) dt = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{E_0^2}{Z_0} \cos^2(\bar{k}\bar{r} - \omega t) \bar{e}_z dt$$

Haciendo uso de la fórmula trigonométrica del ángulo doble:

$$\cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2}$$

resulta:

$$\begin{aligned} \langle \bar{N} \rangle_t &= \frac{1}{T} \frac{E_0^2}{Z_0} \bar{e}_z \int_0^T \frac{1 + \cos[2(\bar{k}\bar{r} - \omega t)]}{2} dt = \\ &= \frac{1}{T} \frac{E_0^2}{2Z_0} \bar{e}_z \int_0^T dt + \frac{1}{T} \frac{E_0^2}{2Z_0} \bar{e}_z \int_0^T \cos[2(\bar{k}\bar{r} - \omega t)] dt = \\ &= \frac{1}{T} \frac{E_0^2}{2Z_0} \bar{e}_z (T - 0) + \frac{1}{T} \frac{E_0^2}{2Z_0} \bar{e}_z \frac{1}{-2\omega} [\text{sen}[2(\bar{k}\bar{r} - \omega T)] - \text{sen}[2(\bar{k}\bar{r} - \omega \cdot 0)]] \end{aligned}$$

Por otra parte, la resta de los dos senos vale cero, pues se diferencian en un periodo  $T$ , con lo que:

$$\langle \bar{N} \rangle_t = \frac{1}{2} \frac{E_0^2}{Z_0} \bar{e}_z$$

Como:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{Z_0} = \epsilon_0 \cdot c \\ c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \end{array} \right\} \Rightarrow \epsilon_0 = \frac{1}{c^2 \mu_0}$$

resulta:

$$\begin{aligned} \langle \bar{N} \rangle_t &= \frac{1}{2} \frac{E_0^2}{Z_0} \bar{e}_z = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 \bar{e}_z = \frac{1}{2} \frac{1}{c^2 \mu_0} c E_0^2 \bar{e}_z \\ &= \frac{E_0^2}{2c\mu_0} \bar{e}_z \end{aligned}$$

Otra forma de calcular el promedio del vector de Pointing:

$$\langle \vec{N} \rangle_t = \langle \vec{E} \times \vec{H} \rangle_t$$

consiste en aprovechar que, como los campos utilizados son las partes reales de expresiones complejas, podemos emplear la propiedad:

$$\langle \text{Re}(\vec{A}) \times \text{Re}(\vec{B}) \rangle_t = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{A} \times \vec{B}^*)$$

En nuestro caso, los campos son:

$$\vec{E} = E_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \vec{e}_x = \{E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + i E_0 \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\} \vec{e}_x$$

$$\vec{H}^* = \frac{E_0}{Z_0} \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \vec{e}_y = \left\{ \frac{E_0}{Z_0} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) - i \frac{E_0}{Z_0} \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\} \vec{e}_y$$

y debemos calcular este producto vectorial como:

$$\langle \text{Re}(\vec{E}) \times \text{Re}(\vec{H}) \rangle_t = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*) =$$

$$= \frac{1}{2} \text{Re} \begin{vmatrix} & \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ \begin{bmatrix} E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + \\ + i E_0 \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \end{bmatrix} & & 0 & 0 \\ 0 & \begin{bmatrix} \frac{E_0}{Z_0} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) - \\ - i \frac{E_0}{Z_0} \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \end{bmatrix} & & 0 \end{vmatrix} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_0^2}{Z_0} \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) - i^2 \frac{E_0^2}{Z_0} \operatorname{sen}^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\} \vec{e}_z = \\
 &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_0^2}{Z_0} [\cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + \operatorname{sen}^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \right\} \vec{e}_z = \frac{1}{2} \frac{E_0^2}{Z_0} \vec{e}_z
 \end{aligned}$$

Como es natural se obtiene el mismo resultado que con la primera forma de cálculo.

Del mismo modo, para determinar el promedio de la densidad de energía instantánea, calculamos:

$$\begin{aligned}
 \langle U \rangle_t &= \frac{1}{T} \int_0^T U(t) dt = \frac{1}{T} \int_0^T E_0^2 \varepsilon_0 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) dt = \\
 &= \frac{1}{T} E_0^2 \varepsilon_0 \int_0^T \frac{1 + \cos[2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]}{2} dt = \\
 &= \frac{1}{T} E_0^2 \varepsilon_0 \left[ \int_0^T \frac{1}{2} dt + \frac{1}{2} \int_0^T \cos[2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] dt \right] = \\
 &= \frac{1}{T} E_0^2 \varepsilon_0 \left[ \frac{1}{2} (T - 0) - \frac{1}{2} \frac{1}{2\omega} (\operatorname{sen}[2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] - \operatorname{sen}[2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega \cdot 0)]) \right]
 \end{aligned}$$

con lo que:

$$\langle U \rangle_t = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2$$

Si hacemos el cambio de  $\varepsilon_0 = \frac{1}{c^2 \mu_0}$ , el promedio de la densidad de energía instantánea se puede expresar como:

$$\langle U \rangle_t = \frac{1}{2} \frac{1}{c^2 \mu_0} E_0^2$$

**Problema 15.4**



**Demostrar que el Coeficiente de Einstein  $A_{n0}$  para un electrón unido al origen por una fuerza armónica vale cero si  $n \neq 1$ , mientras que si  $n=1$ :**

$$A_{10} = \frac{\pi v^2 e^2}{mc^3}$$

siendo  $v$  la frecuencia clásica del oscilador.

El valor del Coeficiente de Einstein para la emisión espontánea viene dado por la expresión:

$$A_{n0} = \frac{\omega_{n0}^3 e^2}{2 \pi \epsilon_0 \hbar c^3} \left| \langle \psi_0 | \vec{r} | \psi_n \rangle \right|^2$$

En el caso monodimensional y escogiendo como dirección el eje X, el coeficiente sería:

$$A_{n0} = \frac{\omega_{n0}^3 e^2}{2 \pi \epsilon_0 \hbar c^3} \left| \langle \psi_0 | x | \psi_n \rangle \right|^2$$

con:

$$\left| \langle \psi_0 | x | \psi_n \rangle \right| = \int \psi_0^* x \psi_n dx$$

Para poder calcular la integral recurrimos a una de las propiedades de las funciones de onda del oscilador armónico:

$$x \cdot \psi_n = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} (\sqrt{n} \cdot \psi_{n-1} + \sqrt{n+1} \cdot \psi_{n+1})$$

siendo  $\alpha = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2}$ . Por lo tanto,

$$\int \psi_0^* \cdot x \cdot \psi_n \cdot dx = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} \left( \sqrt{n} \int \psi_0^* \cdot \psi_{n-1} \cdot dx + \sqrt{n+1} \int \psi_0^* \cdot \psi_{n+1} \cdot dx \right)$$

Ahora bien, este resultado significa que:

- a) Si  $n > 1$  el valor de la integral debe ser cero, ya que las funciones de onda del oscilador son ortogonales entre sí, es decir:

$$\int \psi_0^* \cdot \psi_{n-1} \cdot dx = 0$$

$$\int \psi_0^* \cdot \psi_{n+1} \cdot dx = 0$$

y por consiguiente:

$$\int \psi_0^* \cdot x \cdot \psi_n \cdot dx = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} (\sqrt{n} \cdot 0 + \sqrt{n+1} \cdot 0) = 0$$

- b) Si  $n = 1$ , la integral es distinta de cero. Su valor se calcula a partir de:

$$x \cdot \psi_n = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} (\sqrt{n} \cdot \psi_{n-1} + \sqrt{n+1} \cdot \psi_{n+1})$$

Luego la integral que buscamos se resume en:

$$\int \psi_0^* \cdot x \cdot \psi_1 \cdot dx = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} \left( \sqrt{1} \int \psi_0^* \cdot \psi_0 \cdot dx + \sqrt{2} \int \psi_0^* \cdot \psi_2 \cdot dx \right)$$

Como, si se emplean funciones normalizadas, es:

$$\int \psi_0^* \cdot \psi_0 \cdot dx = 1$$

y, por ortogonalidad, es:

$$\int \psi_0^* \cdot \psi_2 \cdot dx = 0,$$

la integral vale:

$$\int \psi_0^* \cdot x \cdot \psi_1 \cdot dx = \frac{1}{\alpha\sqrt{2}}$$

El coeficiente de Einstein buscado valdrá entonces:

$$A_{10} = \frac{\omega_{10}^3 e^2}{2 \pi \epsilon_0 \hbar c^3} \left( \frac{1}{\alpha\sqrt{2}} \right)^2 = \frac{\omega_{10}^3 e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar c^3 \alpha^2}$$

Conviene, finalmente, reelaborar un poco la expresión obtenida. Para ello sustituiremos:

- $\alpha^2 = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$
- $\omega_{10} = \frac{E_1 - E_0}{\hbar} = \frac{\frac{3}{2}\hbar\sqrt{k/m} - \frac{1}{2}\hbar\sqrt{k/m}}{\hbar} = \frac{\hbar\sqrt{k/m}}{\hbar} = \sqrt{\frac{k}{m}}$
- $\omega_{10}^3 = \frac{k}{m} \sqrt{\frac{k}{m}}$

Luego el coeficiente de Einstein vale:

$$A_{10} = \frac{k}{m} \sqrt{\frac{k}{m}} \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar c^3} \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} = \frac{k e^2}{4 \pi \epsilon_0 m^2 c^3}$$

Introduciendo en la expresión el valor de la frecuencia clásica:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

es decir:

$$v^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{k}{m}$$

queda el valor que estábamos buscando:

$$A_{10} = \frac{k}{m} \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{m}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} = \frac{\pi e^2 v^2}{\epsilon_0 m c^3}$$

Este es el valor del Coeficiente de Einstein en el Sistema Internacional (S.I.) o MKS. Sin embargo, en diversos textos aparece todavía en el sistema CGS (cegesimal), con lo que la expresión cambia ligeramente. En este último sistema:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$$

con lo que el coeficiente se transforma en:

$$A_{10} = \frac{4\pi^2 e^2 v^2}{m c^3}$$

Lo que hemos hecho hasta aquí resulta de considerar un oscilador armónico *monodimensional*; si tuviéramos en cuenta la tridimensionalidad del oscilador y que no todas las direcciones son igualmente efectivas en la emisión, la expresión anterior quedaría multiplicada por un factor de (2/3).

$$A_{10} = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3 m c^3}$$

### Problema 15.5



Los estados estacionarios de un electrón confinado en una caja monodimensional  $0 < x < L$  son:

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

y tienen energías:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Encontrar la longitud de onda y los Coeficientes de Einstein, para las tres transiciones de energía más baja.

Primero, debemos determinar cuales son las transiciones pedidas, calculando las energías de los primeros niveles de energía y sus diferencias. Así:

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}; \quad E_2 = 4 \frac{h^2}{8mL^2}; \quad E_3 = 9 \frac{h^2}{8mL^2}; \quad E_4 = 16 \frac{h^2}{8mL^2} \text{ y } E_5 = 25 \frac{h^2}{8mL^2} \dots$$

De todas las posibles transiciones, las de menor energía, en orden creciente, resultan ser:

$$(1 \rightarrow 2) \quad \Delta E = 3 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$(2 \rightarrow 3) \quad \Delta E = 5 \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$(3 \rightarrow 4) \quad \Delta E = 7 \frac{h^2}{8mL^2}$$

Para calcular las longitudes de onda sabemos que  $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$ , luego para estas tres transiciones serán:

$$\lambda(1 \rightarrow 2) = \frac{hc}{3 \frac{h^2}{8mL^2}} = \frac{8mcL^2}{3h}$$

$$\lambda(2 \rightarrow 3) = \frac{hc}{5 \frac{h^2}{8mL^2}} = \frac{8mcL^2}{5h}$$



$$\lambda(3 \rightarrow 4) = \frac{hc}{7 \frac{h^2}{8mL^2}} = \frac{8m c L^2}{7h}$$

Para calcular los coeficientes de Einstein recurrimos a la expresión (95),

$$B_{mn} = \frac{\pi}{2 \epsilon_0 \hbar^2} |M_{mn}|^2$$

siendo:

$$|M_{mn}|^2 = |M_{mn}^x|^2 + |M_{mn}^y|^2 + |M_{mn}^z|^2$$

$$M_{mn}^h = \int \Psi_m^* \left( \sum q_\mu h_\mu \right) \Psi_n d\tau \quad (h = x, y, z)$$

Además sabemos que según (96),  $B_{mn} = B_{nm}$ ; y según (97):

$$A_{mn} = \frac{\hbar \omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_{mn}$$

En nuestro caso, se trata de un electrón en una caja monodimensional con lo que:

$$B_{mn} = \frac{\pi}{2 \epsilon_0 \hbar^2} |M_{mn}^x|^2 = \frac{\pi}{2 \epsilon_0 \hbar^2} \int \Psi_m^* \cdot e \cdot x \cdot \Psi_n \cdot dx$$

**Primera transición (1→2).** Para esta transición:

$$B_{12} = \frac{\pi \cdot e}{2 \epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \Psi_1^* \cdot x \cdot \Psi_2 \cdot dx \right|^2$$

así que necesitamos el valor de la integral:

$$\int \Psi_1^* \cdot x \cdot \Psi_2 \cdot dx = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} \cdot x \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} dx$$

$$\int \Psi_1^* \cdot x \cdot \Psi_2 \cdot dx = \frac{2}{L} \int_0^L \text{sen} \frac{\pi x}{L} \cdot x \cdot \text{sen} \frac{2\pi x}{L} dx$$

El integrando es un producto de senos, de manera que conviene hacer el cambio:

$$\text{sen } a \cdot \text{sen } b = \frac{\cos(a - b) - \cos(a + b)}{2}$$

con el que:

$$\begin{aligned} & \frac{2}{L} \int_0^L \text{sen} \frac{\pi x}{L} \cdot x \cdot \text{sen} \frac{2\pi x}{L} dx = \\ & = \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \frac{1}{2} \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \frac{1}{2} \cdot \cos \frac{3\pi x}{L} dx = \\ & = \frac{1}{L} \int_0^L x \cdot \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{1}{L} \int_0^L x \cdot \cos \frac{3\pi x}{L} dx = \\ & = \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{\pi} x \text{sen} \frac{\pi x}{L} - \frac{L}{\pi} \int_0^L \text{sen} \frac{\pi x}{L} dx \right] - \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{3\pi} x \text{sen} \frac{3\pi x}{L} - \frac{L}{3\pi} \int_0^L \text{sen} \frac{3\pi x}{L} dx \right] = \\ & = \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{\pi} x \text{sen} \frac{\pi x}{L} + \frac{L^2}{\pi^2} \cos \frac{\pi x}{L} \right]_0^L - \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{3\pi} x \text{sen} \frac{3\pi x}{L} - \frac{L^2}{9\pi^2} \cos \frac{3\pi x}{L} \right]_0^L = \\ & = \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{\pi} L \text{sen} \pi + \frac{L^2}{\pi^2} \cos \pi - 0 - \frac{L^2}{\pi^2} \cos 0 \right] - \\ & \quad - \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{3\pi} L \text{sen} 3\pi + \frac{L^2}{9\pi^2} \cos 3\pi - 0 - \frac{L^2}{9\pi^2} \cos 0 \right] = \\ & = \frac{1}{L} \left[ -\frac{L^2}{\pi^2} - \frac{L^2}{\pi^2} \right] - \frac{1}{L} \left[ -\frac{L^2}{9\pi^2} - \frac{L^2}{9\pi^2} \right] = -\frac{2L}{\pi^2} + \frac{2L}{9\pi^2} = -\frac{16L}{9\pi^2} \end{aligned}$$

Por lo tanto, el valor de la integral es:

$$\int \Psi_1^* \cdot x \cdot \Psi_2 \cdot dx = -\frac{16L}{9\pi^2}$$

y el del *coeficiente de absorción inducida* es:

$$B_{12} = \frac{\pi e}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \left| -\frac{16L}{9\pi^2} \right|^2 = \frac{16^2 L^2 \pi e}{2\varepsilon_0 \hbar^2 9^2 \pi^2} = \frac{128 L^2 e}{81 \varepsilon_0 \hbar^2 \pi^2},$$

el *coeficiente de emisión inducida*:

$$B_{21} = B_{12} = \frac{128 L^2 e}{81 \varepsilon_0 \hbar^2 \pi^2}$$

y el *coeficiente de emisión espontánea*:

$$A_{21} = \frac{128 L^2 e}{81 \varepsilon_0 \hbar^2 \pi^2} \cdot \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3}$$

El valor de la frecuencia de Bohr,  $\omega$ , viene dado por:

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3\hbar^2}{8m\hbar L^2} = \frac{6\pi\hbar}{8mL^2}$$

con lo que el valor final del coeficiente de emisión espontánea resulta ser:

$$A_{21} = \frac{\hbar \left( \frac{6\pi\hbar}{8mL^2} \right)^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{128 L^2 e}{81 \varepsilon_0 \hbar^2 \pi^2} = \frac{4\hbar^2 e}{3 \varepsilon_0 m^3 L^4 c^3}$$

**Segunda transición (2→3).** Para esta transición:

$$B_{23} = \frac{\pi \cdot e}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \left| \int \Psi_2^* \cdot x \cdot \Psi_3 \cdot dx \right|^2$$

El valor de la integral es:

$$\int \Psi_2^* \cdot x \cdot \Psi_3 \cdot dx = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} \cdot x \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} \cdot dx$$

Igual que antes, resulta la integral de un producto de senos, y haciendo el mismo cambio:

$$\begin{aligned}
 & \frac{2}{L} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{L} \cdot x \cdot \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} dx = \\
 & = \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \frac{1}{2} \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \frac{1}{2} \cdot \cos \frac{5\pi x}{L} dx = \\
 & = \frac{1}{L} \int_0^L x \cdot \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{1}{L} \int_0^L x \cdot \cos \frac{5\pi x}{L} dx = \\
 & = \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{\pi} x \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} - \frac{L}{\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} dx \right] - \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{5\pi} x \operatorname{sen} \frac{5\pi x}{L} - \frac{L}{5\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{5\pi x}{L} dx \right] = \\
 & = \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{\pi} x \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} - \frac{L^2}{\pi^2} \cos \frac{\pi x}{L} \right]_0^L - \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{5\pi} x \operatorname{sen} \frac{5\pi x}{L} - \frac{L^2}{25\pi^2} \cos \frac{5\pi x}{L} \right]_0^L = \\
 & = \frac{1}{L} \left[ -\frac{L^2}{\pi^2} - \frac{L^2}{\pi^2} \right] - \frac{1}{L} \left[ -\frac{L^2}{25\pi^2} - \frac{L^2}{25\pi^2} \right] = -\frac{2L}{\pi^2} + \frac{2L}{25\pi^2}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, el valor de la integral es ahora:

$$\int \Psi_1^* \cdot x \cdot \Psi_2 \cdot dx = -\frac{28L}{25\pi^2}$$

y el del *coeficiente de absorción inducida* es:

$$B_{23} = \frac{\pi e}{2 \epsilon_0 \hbar^2} \left| -\frac{28L}{25\pi^2} \right|^2 = \frac{28^2 L^2 \pi e}{2 \epsilon_0 \hbar^2 25^2 \pi^2} = \frac{392 L^2 e}{625 \epsilon_0 \hbar^2 \pi^2},$$

el *coeficiente de emisión inducida*,

$$B_{32} = B_{23} = \frac{392 L^2 e}{625 \epsilon_0 \hbar^2 \pi^2}$$

y el de *emisión espontánea*:

$$A_{32} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{392 L^2 e}{625 \epsilon_0 \hbar^2 \pi^2}$$

El valor en este caso de la frecuencia de Bohr,  $\omega$ , viene dado por:

$$\omega_{32} = \frac{E_3 - E_2}{\hbar} = \frac{5h^2}{8m\hbar L^2} = \frac{10\pi h}{8mL^2}$$

con lo que el valor de este coeficiente será:

$$A_{32} = \frac{\hbar \left( \frac{10\pi h}{8mL^2} \right)^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{392 L^2 e}{625 \epsilon_0 \hbar^2 \pi^2} = \frac{49h^2 e}{20 \epsilon_0 m^3 L^4 c^3}$$

**Tercera transición (3 → 4).**

$$B_{34} = \frac{\pi \cdot e}{2 \epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \Psi_3^* \cdot x \cdot \Psi_4 \cdot dx \right|^2$$

con:

$$\int \Psi_3^* \cdot x \cdot \Psi_4 \cdot dx = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} \cdot x \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{4\pi x}{L} dx$$

Igual que antes resulta ser la integral de un producto de senos, con lo que se debe hacer el mismo cambio, con lo que:

$$\begin{aligned} &= \frac{2}{L} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{L} \cdot x \cdot \operatorname{sen} \frac{4\pi x}{L} dx = \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \frac{1}{2} \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \frac{1}{2} \cdot \cos \frac{7\pi x}{L} dx = \\ &= -\frac{1}{L} \int_0^L x \cdot \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{1}{L} \int_0^L x \cdot \cos \frac{7\pi x}{L} dx = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{\pi} x \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} - \frac{L}{\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} dx \right] - \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{7\pi} x \operatorname{sen} \frac{7\pi x}{L} - \frac{L}{7\pi} \int_0^L \operatorname{sen} \frac{7\pi x}{L} dx \right] = \\
 &= \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{\pi} x \operatorname{sen} \frac{\pi x}{L} + \frac{L^2}{\pi^2} \cos \frac{\pi x}{L} \right]_0^L - \frac{1}{L} \left[ \frac{L}{7\pi} x \operatorname{sen} \frac{7\pi x}{L} - \frac{L^2}{49\pi^2} \cos \frac{7\pi x}{L} \right]_0^L = \\
 &= \frac{1}{L} \left[ -\frac{L^2}{\pi^2} - \frac{L^2}{\pi^2} \right] - \frac{1}{L} \left[ -\frac{L^2}{49\pi^2} - \frac{L^2}{49\pi^2} \right] = -\frac{2L}{\pi^2} + \frac{2L}{49\pi^2}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, el valor de la integral es:

$$\int \Psi_3^* \cdot x \cdot \Psi_4 \cdot dx = -\frac{96 \cdot L}{49 \pi^2}$$

y el del *coeficiente de absorción inducida* es:

$$B_{34} = \frac{\pi e}{2 \varepsilon_0 \hbar^2} \left| -\frac{96 L}{49 \pi^2} \right|^2 = \frac{96^2 L^2 \pi e}{2 \varepsilon_0 \hbar^2 49^2 \pi^2} = \frac{4608 L^2 e}{2401 \varepsilon_0 \hbar^2 \pi^2}$$

el de *emisión inducida*,

$$B_{43} = B_{34} = \frac{4608 L^2 e}{2401 \varepsilon_0 \hbar^2 \pi^2}$$

y el de *emisión espontánea*:

$$A_{43} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{4608 L^2 e}{2401 \varepsilon_0 \hbar^2 \pi^2}$$

El valor en este caso de la frecuencia de Bohr,  $\omega$ , viene dado por:

$$\omega_{43} = \frac{E_4 - E_3}{\hbar} = \frac{7h^2}{8m\hbar L^2} = \frac{14\pi\hbar}{8mL^2}$$

con lo que el valor de este coeficiente será:

$$A_{43} = \frac{\hbar \left( \frac{14\pi\hbar}{8mL^2} \right)^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{4608L^2 e}{2401 \epsilon_0 \hbar^2 \pi^2} = \frac{72\hbar^2 e}{7 \epsilon_0 m^3 L^4 c^3}$$

Obsérvese que  $A_{32} \cong 1.8 A_{21}$  y  $A_{43} \cong 7.7 A_{21}$ .

### Problema 15.6



Deducir la *ley de Planck* (15.47), que da la densidad de energía  $\rho(\omega)$  de la radiación electromagnética en equilibrio con la materia, a partir de la *ley de Boltzmann* (15.46) y las relaciones entre Coeficientes de Einstein (15.48) y (15.49).

La expresión de la ley de Planck, es:

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \quad (1)$$

en donde:

$$\omega = \frac{E_j - E_i}{\hbar}$$

La ley de Maxwell-Boltzmann es:

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) = \exp(-\hbar\omega/kT) \quad (2)$$

y las relaciones de entre los Coeficientes de Einstein son:

$$B_{mn} = B_{nm} \quad (3)$$

$$A_{mn} = \frac{\hbar \omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_{mn} \quad (4)$$

La condición de equilibrio es que las poblaciones de los estados permanezcan constantes, lo que significa que el número de transiciones desde un estado inicial a uno final por unidad de tiempo, debe ser igual al de las transiciones opuestas. Es decir, debe cumplirse que:

$$N_i \cdot P_{ij} = N_j \cdot P_{ji} \quad (5)$$

siendo  $P_{ij}$  la probabilidad de la absorción y  $P_{ji}$  la probabilidad total de emisión (espontánea + inducida).

La absorción es necesariamente inducida, y su probabilidad  $P_{ij}$  es proporcional a la densidad de energía de la radiación:

$$P_{ij} = B_{ij} \cdot \rho(\omega) \quad (6)$$

siendo  $B_{ij}$  el coeficiente de Einstein de la absorción inducida.

La probabilidad total de emisión, (espontánea + inducida), es:

$$P_{ji} = A_{ji} + B_{ji} \cdot \rho(\omega) \quad (7)$$

siendo  $A_{ji}$  el coeficiente de Einstein de la emisión espontánea y  $B_{ji}$  el de la emisión inducida.

Sustituyendo las expresiones (6) y (7) en la (5), obtenemos la relación entre las dos poblaciones:

$$N_i(B_{ij} \cdot \rho(\omega)) = N_j(A_{ji} + B_{ji} \cdot \rho(\omega))$$

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{B_{ij} \cdot \rho(\omega)}{A_{ji} + B_{ji} \cdot \rho(\omega)} \quad (8)$$

Por otro lado, esta relación de las poblaciones también debe estar dada por la ley de Maxwell-Boltzmann (2). Igualando (2) y (8) obtenemos:

$$\frac{B_{ij} \cdot \rho(\omega)}{A_{ji} + B_{ji} \cdot \rho(\omega)} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$

Como se cumple que  $B_{ij} = B_{ji}$ , la relación anterior se transforma en:

$$\frac{1}{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} = \frac{A_{ji} + B_{ji} \cdot \rho(\omega)}{B_{ji} \cdot \rho(\omega)} = \frac{A_{ji}}{B_{ji} \cdot \rho(\omega)} + 1$$



$$\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 = \frac{A_{ji}}{B_{ji} \cdot \rho(\omega)} \quad (9)$$

Si se despeja de la ecuación (9), la densidad de energía, se obtiene:

$$\rho(\omega) = \frac{A_{ji}}{B_{ji} \cdot \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)}$$

Por otro lado, si se sustituye el valor del coeficiente de Einstein de la absorción inducida (4) se obtiene:

$$\rho(\omega) = \frac{\frac{\hbar \omega_{ji}^3}{\pi^2 c^3} B_{ji}}{B_{ji} \cdot \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)} = \frac{\omega_{ji}^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega_{ji}}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)}$$

que es precisamente la expresión obtenida por Planck, por un camino totalmente diferente, para la densidad de energía de la radiación del *cuerpo negro*, es decir de la radiación en equilibrio térmico con la materia.



## Apéndice

---

Tabla 1: *Constantes físicas de uso frecuente*

Tabla 2: *Constantes de fuerza y distancias de enlace*

Tabla 3: *Equivalencias energéticas*

Tabla 4: *Equivalencias electromagnéticas*

Tabla 5: *Unidades atómicas*

Tabla 6: *Alfabeto griego*

Tabla 7: *Prefijos del Sistema Internacional*

Tabla 8: *Integrales de uso frecuente*

Tabla 9: *Series útiles*

Tabla 10: *Función Gamma*

**Tabla 1: Constantes físicas de uso frecuente**

Constante de Planck	$h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4.135669239 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$
Idem. Reducida	$\hbar = 1.05457266 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 1 \text{ u.a.}$
Velocidad de la luz	$c_0 = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga elemental	$e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C} = 1 \text{ u.a.}$
Masa del protón	$m_p = 1.6726231 \times 10^{-27} \text{ Kg} = 1836.152756 \text{ u.a.}$
Masa del neutrón	$m_n = 1.6749286 \times 10^{-27} \text{ Kg} = 1838.683661 \text{ u.a.}$
Masa del electrón	$m_e = 9.1093897 \times 10^{-31} \text{ Kg} = 1 \text{ u.a.}$
Número de Avogadro	$N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Radio de Bohr	$a_0 = 5.29177249 \times 10^{-11} \text{ m} = 1 \text{ u.a.}$
Constante de Rydberg	$R_\infty = 1.0973731534 \times 10^7 \text{ m}^{-1} <> 3.289841949 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$
Energía de ionización del hidrógeno	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_0} = 2.179874097 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.60569805 \text{ eV}$
Magnetón de Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.2740154 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} = \frac{1}{2} \text{ u.a.}$
Magnetón nuclear	$\mu_N = (m_e/m_p)\mu_B = 5.0507866 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
Permitividad eléctrica del vacío	$\epsilon_0 = 8.854187 816 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

**Tabla 2: Constantes de fuerza y distancias de enlace**

Se dan valores típicos, para campos de fuerza de valencia que ajustan las frecuencias experimentales más altas (sin tener en cuenta ni flexiones ni torsiones). Por lo común, las variaciones de unas moléculas a otras son del orden de 0.1 milidinas/Å para constantes de fuerza, y 0.05 para distancias de enlace. En moléculas conjugadas las variaciones son mucho mayores.

<i>Enlace</i>	<i>k(md/Å)</i>	<i>r(Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>k(md/Å)</i>	<i>r(Å)</i>	<i>Enlace</i>	<i>k(md/Å)</i>	<i>r(Å)</i>
-C-H	4.9	1.10	-C-C-	4.5	1.54	-C-N\	4.7	1.47
=C-H	5.3	1.08	≡C-C-	5.2	1.46	-C≡N	18.0	1.16
≡C-H	5.9	1.06	\C=C\	10.8	1.34	-C-O \	5.1	1.43
-Si-H	2.8	1.48	=C=C\	11.2	1.31	\C=O	12.1	1.21
\N-H	6.2	1.02	-C≡C-	16.0	1.20	-C-F	5.7	1.39
\P-H	3.1	1.42	-Si-C	2.8	1.87	≡C-F	9.3	1.27
O-H	7.5	0.96				-C-Cl	3.4	1.78
S-H	3.8	1.34				-C-Br	2.9	1.93

---

**Tabla 3: Equivalencias energéticas**


---

1 J =	$10^7 \text{ erg} = 6.241\,506\,363 \times 10^{18} \text{ eV} = 2.293\,710\,452 \times 10^{17} \text{ u.a}$ $\langle \rangle 5.034\,112\,503 \times 10^{22} \text{ cm}^{-1} \langle \rangle 1.439\,325 \times 10^{23} \text{ cal/mol}$
1 eV =	$1.602\,177\,33 \times 10^{-19} \text{ J} \langle \rangle 8\,065.540\,929 \text{ cm}^{-1}$ $\langle \rangle 2.306\,053\,886 \times 10^4 \text{ cal/mol} \langle \rangle 0.036749024 \text{ u.a.}$
1 u.a =	$27.211\,396\,09 \text{ eV} = 4.359\,748\,194 \times 10^{-18} \text{ J}$ $\langle \rangle 6.275\,094 \times 10^5 \text{ cal/mol} \langle \rangle 219474.6289 \text{ cm}^{-1}$
1 cal/mol =	$4.1840 \text{ J/mol} = 6.94770014 \times 10^{-24} \text{ J/molécula}$ $= 1.593601243 \times 10^{-6} \text{ u.a./molécula} \langle \rangle 0.338554641 \text{ cm}^{-1}$

---

**Tabla 4: Equivalencias electromagnéticas**

<i>Magnitud</i>	<i>SI</i>	<i>CGS</i>
Cte. de permitividad	$\epsilon_0$	$1/4\pi$
Cte. de permeabilidad	$\mu_0$	$4\pi/c^2$
Campo eléctrico	$\vec{E}$	$\vec{E}$
Potencial eléctrico	V	V
Inducción magnética	$\vec{B}$	$\vec{B}/c$
Campo magnético	$\vec{H}$	$c\vec{H}/4\pi$
Potencial vector electromagnético	$\vec{A}$	$\vec{A}/c$
Momento magnético	$\vec{\mu}$	$c\vec{\mu}$

**Tabla 5: Unidades atómicas**

Masa (M)	$m_e = 9.1093897 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
Longitud (L)	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 5.29177249 \times 10^{-11} \text{ m}$
Tiempo (T)	$\frac{\hbar}{2E_H} = 2.418884 \times 10^{-17} \text{ s}$
Fuerza (MLT <sup>-2</sup> )	$\frac{2E_H}{a_0} = 8.238729466 \times 10^{-8} \text{ N}$
Energía (ML <sup>2</sup> T <sup>-2</sup> )	$2E_H = 4.359748194 \times 10^{-18} \text{ J} = 27.211396 \text{ eV}$
Cte. de fuerza (M T <sup>-2</sup> )	$\frac{2E_H}{a_0^2} = 1.556894 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 15.5689 \text{ milidinas} \cdot \text{A}^{-1}$
Momento angular (ML <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> )	$\hbar = 1.05457266 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Carga eléctrica (Q)	$e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$
Potencial electrostático (ML <sup>2</sup> Q <sup>-1</sup> T <sup>-2</sup> )	$\frac{2E_H}{e} = 27.211396 \text{ V}$
Campo eléctrico (MLQ <sup>-1</sup> T <sup>-2</sup> )	$\frac{2E_H}{ea_0} = 5.142208 \times 10^{11} \text{ V.m}$
Momento dipolar (LQ)	$ea_0 = 8.478357919 \times 10^{-30} \text{ C.m} = 2.541474196 \text{ D}$
Polarizabilidad (Q <sup>2</sup> M <sup>-1</sup> T <sup>-2</sup> )	$\frac{e^2\epsilon_0^2}{2E_H} = 1.648777631 \times 10^{-41} \text{ F.m}^2$

**Tabla 6: Alfabeto griego**

Alfa	A	$\alpha$	Iota	I	$\iota$	Rho	P	$\rho$
Beta	B	$\beta$	Kappa	K	$\kappa$	Sigma	$\Sigma$	$\sigma$
Gamma	$\Gamma$	$\gamma$	Lambda	$\Lambda$	$\lambda$	Tau	T	$\tau$
Delta	$\Delta$	$\delta$	Mu	M	$\mu$	Upsilon	Y	$\upsilon$
Epsilon	E	$\epsilon$	Nu	N	$\nu$	Phi	$\Phi$	$\phi$
Zeta	Z	$\zeta$	Xi	$\Xi$	$\xi$	Chi	X	$\chi$
Eta	H	$\eta$	Omicron	O	$\omicron$	Psi	$\Psi$	$\psi$
Theta	$\Theta$	$\theta$	Pi	$\Pi$	$\pi$	Omega	$\Omega$	$\omega$

**Tabla 7: Prefijos del SI**

$10^{-1}$	<i>deci</i>	d	10	<i>deca</i>	da
$10^{-2}$	<i>centi</i>	c	$10^2$	<i>hecto</i>	h
$10^{-3}$	<i>mili</i>	m	$10^3$	<i>kilo</i>	k
$10^{-6}$	<i>micro</i>	$\mu$	$10^6$	<i>mega</i>	M
$10^{-9}$	<i>nano</i>	n	$10^9$	<i>giga</i>	G
$10^{-12}$	<i>pico</i>	p	$10^{12}$	<i>tera</i>	T
$10^{-15}$	<i>femto</i>	f	$10^{15}$	<i>peta</i>	P
$10^{-18}$	<i>ato</i>	a	$10^{18}$	<i>exa</i>	E
$10^{-21}$	<i>zepto</i>	z	$10^{21}$	<i>zeta</i>	Z



**Tabla 8: Integrales de uso frecuente**

$$1 \quad \int \operatorname{sen}^n(ax) dx = \frac{n-1}{n} \int \operatorname{sen}^{n-2}(ax) dx - \frac{\operatorname{sen}^{n-1}(ax) \cdot \cos(ax)}{na}$$

$$2 \quad \int \cos^n(ax) dx = \frac{n-1}{n} \int \cos^{n-2}(ax) dx - \frac{\cos^{n-1}(ax) \cdot \operatorname{sen}(ax)}{na}$$

$$3 \quad \int \operatorname{sen}(mx) \cdot \operatorname{sen}(nx) dx = \frac{\operatorname{sen}(m-n)x}{2(m-n)} - \frac{\operatorname{sen}(m+n)x}{2(m+n)}$$

$$4 \quad \int \cos(mx) \cdot \cos(nx) dx = \frac{\operatorname{sen}(m-n)x}{2(m-n)} + \frac{\operatorname{sen}(m+n)x}{2(m+n)}$$

$$5 \quad \int \operatorname{sen}(mx) \cdot \cos(nx) dx = -\frac{\cos(m-n)x}{2(m-n)} - \frac{\cos(m+n)x}{2(m+n)}$$

$$6 \quad \int x^n \operatorname{sen}(ax) dx = \frac{n}{a} \int x^{n-1} \cos(ax) dx - \frac{x^n \cos(ax)}{a}$$

$$7 \quad \int x^n \cos(ax) dx = \frac{x^n \operatorname{sen}(ax)}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} \operatorname{sen}(ax) dx$$

$$8 \quad \int x^n \exp(ax) dx = \frac{x^n \exp(ax)}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} \exp(ax) dx$$

$$9 \quad \int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (a \in \mathbb{R}^+; n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$10 \quad \int_0^1 x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \left[ 1 - \exp(-a) \sum_{j=0}^n \frac{a^j}{j!} \right]$$

$$11 \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

$$12 \int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} a^n} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

$$((2n-1)!! = 1 * 3 * 5 \dots * (2n-1))$$

$$13 \int_0^{\infty} x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$14 \int_0^{\infty} x^n \exp(-ax^p) dx = \frac{\Gamma(k)}{p \cdot a^k} \text{ con } k = \frac{n+1}{p} \begin{cases} p > 0 \\ a > 0 \\ n > -1 \end{cases}$$

$$15 \int_0^{\infty} \exp(-a^2x^2) \cos(bx) dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\pi} \exp\left[-\frac{b^2}{4a^2}\right]$$

$$16 \int_0^1 \exp(-x^2) dx = 0.746824$$

$$17 \int_0^1 x \cdot \exp(-x^2) dx = 0.316060$$

$$18 \int_0^1 x^2 \cdot \exp(-x^2) dx = 0.189472$$

$$19 \int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon} \delta(x-a) dx = 1$$

$$20 \int f(x) \delta(x-a) dx = f(a)$$

**Tabla 9: Series útiles**

**Series de Taylor :**  $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n$

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)(x - a)}{1!} + \frac{f''(a)(x - a)^2}{2!} + \dots + \frac{f^{(n)}(a)(x - a)^n}{n!}$$

$$(1 + x)^{-1} = 1 - x + x^2 - x^3 + x^4 - \dots \quad (-1 < x < 1)$$

$$(1 + x)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{2 \cdot 4}x^2 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6}x^3 - \dots \quad (-1 < x < 1)$$

$$(1 + x)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}x^2 - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6}x^3 + \dots \quad (-1 < x < 1)$$

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (-\infty < x < \infty)$$

$$\text{sen}(x) = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \quad (-\infty < x < \infty)$$

$$\text{cos}(x) = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots \quad (-\infty < x < \infty)$$

$$\text{tg}(x) = x + \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} + \frac{17x^7}{315} + \dots \quad \left(-\frac{\pi}{2} < x < \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\text{arctg}(x) = x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \frac{x^7}{7} + \dots \quad (-1 < x < 1)$$

$$\text{arcsen}(x) = x + \frac{1}{2} \cdot \frac{x^2}{3} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \cdot \frac{x^5}{5} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} \cdot \frac{x^6}{5} + \dots \quad (-1 < x < 1)$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} \quad (-1 < x < 1)$$

---

**Series de Fourier :**  $f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(n\pi x / L) + b_n \text{sen}(n\pi x / L)]$

---

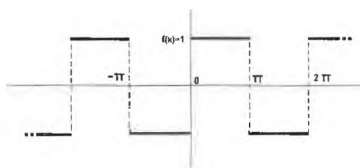
$$a_n = L^{-1} \int_{x_0}^{x_0+2L} f(x) \cos(n\pi x / L) dx$$

$$b_n = L^{-1} \int_{x_0}^{x_0+2L} f(x) \text{sen}(n\pi x / L) dx$$


---

- ejemplos:

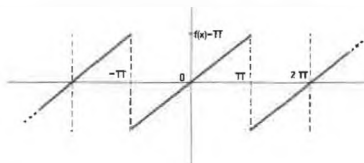
$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 < x < \pi \\ -1 & \text{si } -\pi < x < 0 \end{cases}$$



$$f(x) = \frac{4}{\pi} \left( \frac{\text{sen}x}{1} + \frac{\text{sen}3x}{3} + \frac{\text{sen}5x}{5} + \dots \right)$$


---

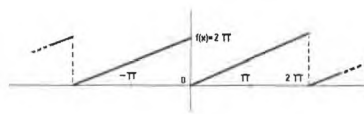
$$f(x) = x \quad \text{si } -\pi < x < \pi$$



$$f(x) = 2 \left( \frac{\text{sen}x}{1} - \frac{\text{sen}2x}{2} + \frac{\text{sen}3x}{3} - \dots \right)$$


---

$$f(x) = x \quad \text{si } 0 < x < 2\pi$$



$$f(x) = \pi - 2 \left( \frac{\text{sen}x}{1} + \frac{\text{sen}2x}{2} + \frac{\text{sen}3x}{3} + \dots \right)$$


---

**Tabla 10: Función Gamma**

$$\Gamma(n + 1) = n \cdot \Gamma(n)$$

- para n entero,  $\Gamma(n+1)=n!$  -

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} = 1.772453851$$

$$\Gamma(1/3) = 2.678938535$$

$$\Gamma(1/4) = 3.625609908$$

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} \exp(-x) dx \quad (n > 0)$$



# Índice temático

## A

- Absorción · 685
- Afinidad electrónica · Véase electroafinidad
- Ajustes minimocuadráticos · 2, 15, 135
- Ángulo entre dos funciones · 88, 125
- Ángulos de enlace · 494
- Apantallamiento · 192
- Aproximación de campo débil · 692
  - de Koopmans · 191, 199
  - de Wolfsberg y Helmholtz · 484
  - pi-electrónica · 421
  - ZDO · 490
- Armónicos esféricos · 157, 160
- Átomo de Helio · 602
  - en un campo magnético · 164
- Átomos hidrogenoides · 155
  - degeneración de · 158
  - niveles de energía · 158
  - orbitales reales · 159

## B

- Base completa · 560
  - ortonormal · 559, 588
- Bohr · 50, 158
- Brillouin · Véase Teorema de

## C

- Caja, partícula en una · véase Partícula en una caja
- Carga neta · 424, 450, 455, 482, 496
- Coefficiente de Einstein · 686, 710, 712
- Conmutadores · 559
- Constante de fuerza · 71, 217, 314, 495
- Continuidad, condiciones de · 69
- Contorno, condiciones de · 55, 68
- Coordenadas cartesianas de desplazamiento · 222
  - de simetría · 259, 266, 290, 308
  - de valencia · 259, 290
  - esferoidales · 317, 371
  - generalizadas · 4
  - internas · 259
  - no ortogonales · 77
  - normales · 223, 268
  - ortogonales · 75
  - polares · 4, 11, 73, 155

Correlación electrónica · 606  
Cuantización de la energía · 68  
Cuerda vibrante · 30, 45, 55

---

**D**

De Broglie · 6, 18, 20, 28  
Degeneración · 68, 120, 122, 159  
Densidad de energía instantánea · 704  
de transición · 688  
Determinantes de Slater · 123, 142  
Diagonalización de una matriz · 221, 236  
Distancias de enlace · 425, 449, 456, 467, 471, 476, 482, 494  
Divergencia · 698

---

**E**

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo · 64, 73  
de Schrödinger independiente del tiempo · 65, 157  
radial · 158  
Ecuaciones canónicas · 5, 8, 11  
de Hamilton · 5, 7, 13  
de Hartree-Fock · 357  
de Maxwell · 679  
de Pople-Nesbet · 365  
diferenciales homogéneas · 1  
Eckart · Véase Teorema de  
Efecto fotoeléctrico · 6, 14  
Electroafinidad · 194  
Electronegatividad · 203, 426, 495, 493  
Electrones independientes, Modelo atómico de · 187, 194  
Emisión espontánea · 686  
inducida · 686  
Energía de atomización · 495  
de correlación · 607  
de deslocalización · 425  
de ionización · 191, 194, 198, 201, 203, 495  
de localización · 425  
de resonancia · 425  
residual · 71  
Espín de los sistemas polieletrónicos · 193  
electrónico · 165  
Espinorbitales · 167, 358  
Estado · 555  
Estados degenerados · 69  
de transición · 66

---

**F**

Filkenstein y Horowitz · Véase Método de  
Flexión · 261  
Fock · Véase Operador de  
Fourier · Véase Método de  
Frecuencia · 26, 29, 33, 51  
de Bohr · 584, 686  
Función de error · 97  
de distribución radial · 161, 169  
de Hamilton · 4, 11  
de Lagrange · 4, 8  
Delta de Dirac · 557  
Gamma · 383  
Funciones de base · 362  
de onda estacionarias · 66, 77, 92  
de onda no estacionarias · 66

---



propias · 66, 557

**G**

Gradiente · 698  
 Grupos de ondas · 27  
 GTO · 362

**H**

Hamilton · Véase Función de  
 Hartree-Fock, ecuaciones de · 357  
 Heisemberg · 7  
 Hermite · Véase Polinomios de  
 Hibridación · Véase Orbitales híbridos  
 Hidrógeno, átomo · Véase Átomos hidrogenoides  
 Hidrógeno, ion molécula de · 316, 320  
 Homo · 426  
 Hückel, Modelos moleculares de tipo · 421  
 Hund · Véase Regla de

**I**

Incertidumbre energía-tiempo · 29  
 Índices de Wiberg · 497  
     moleculares · 424  
 Integral de momento · 524  
     de repulsión · 213  
     de solapamiento · 348  
 Integrales moleculares · 362  
 Interacción de configuraciones · 607

**K**

Kon, fórmula de · 423

**L**

Lagrange · Véase Función de  
 Landé, factor de · 166  
 Laplaciano · 25, 64, 157, 698  
 Legendre, Funciones asociadas de · 157  
 Ley de Maxwell-Boltzmann · 686  
     de Planck · 686  
 London · Véase Regla de  
 Löwdin · Véase Método de ortonormalización de  
 Lumo · 426

**M**

Matriz densidad · 361  
     de solapamiento · 127  
     ortogonal · 220, 226  
 Medio no dispersivo · 27, 34  
 Membrana vibrante · 52  
 Método de Filkenstein y Horowitz · 353  
     de Fourier · 31, 46  
     de Møller-Plesset · 610  
     de ortonormalización de Schmidt · 126, 147, 380  
     de ortonormalización de Löwdin · 127, 380, 641  
     de Roothaan · 359  
     de separación de variables · 30, 52, 65, 167  
     de Wilson · 262  
     SHMO · 422  
     variacional · 597  
 Métodos autoconsistentes · 190

- AVE · 489
- CNDO · 490
- de combinación lineal · 318, 599
- de perturbaciones · Véase Perturbaciones
- EHMO · 427
- semiempíricos · 489
- Modos normales · 223, 225
- Módulo de una función · 125
- Moléculas conjugadas, Modelo de caja de las · 121
- Momento angular · 571, 585
  - dipolar · 496, 532, 534, 535
- Multiplicadores de Lagrange · 319, 346, 348, 358

---

**N**

- Niveles de energía · 70
- Normalización · 147
- Número cuántico efectivo · 192

---

**O**

- Observable · 67, 555
- Ondas clásicas · 25
  - electromagnéticas · 679
  - materiales · 6, 18, 20, 28, 63, 72
- Operador de canje · 358
  - de Coulomb · 191
  - de Fock · 359
  - hamiltoniano · 64
  - hermítico · 556, 563
  - laplaciano · 25, 64, 157, 698
- Operadores · 67, 555, 556
- Orbitales autoconsistentes · 359, 366
  - de Hartree · 190
  - de permutación · 123
  - de Slater · 192, 362
  - híbridos · 162, 173, 176
  - híbridos equivalentes · 174
  - hidrogenoides reales · 159, 161
  - moleculares localizados · 498
- Orden de enlace · 424, 449, 456, 461, 464, 482
  - de la degeneración · 68
- Ortogonalidad · 90, 95, 147
- Ortonormalización · 125, 126, 127, 147, 380, 603, 643, 645
- Oscilador armónico monodimensional · 70, 92, 94, 96
  - tridimensional · 217

---

**P**

- Paridad · 61, 108
- Partícula en una caja bidimensional · 127
  - monodimensional · 70, 84, 85, 89
  - tridimensional · 119
- Partícula libre · 69
- Partículas · 5
- Paquetes de ondas · 26, 34, 40, 72
- Periodo · 26
- Perturbaciones · 602
  - de primer orden · 605, 611, 649, 655
  - de segundo orden · 605, 611, 652
  - niveles no degenerados · 603
  - niveles degenerados · 605, 665
- Población electrónica · 424, 450, 455, 464
- Polinomios de Hermite · 71

- Pople-Nesbet, ecuaciones de · 365  
 Potencial armónico generalizado · 223  
     armónico tridimensional · 217, 220, 227  
     central · 155  
     de vibración · 261  
     electrostático · 496  
     internuclear · 313  
 Pozo de potencial · 98, 104, 110, 114  
 Principio de exclusión de Pauli · 188  
     de Incertidumbre · 7, 20, 21, 23, 29, 51  
     variacional · 315, 318  
 Producto escalar de funciones · 125  
 Proyección de una función · 125

**R**

- Rayleigh-Schrödinger, fórmula de · 604  
 Regla de Hund · 189  
     de la cadena · 74  
     de London · 189, 197  
     de Stoner · 121, 134, 188  
 Reglas de selección · 692  
     de Slater · 192  
 Relación de dispersión · 27, 33  
 Roothaan, ecuaciones de · 359  
 Rotacional · 696

**S**

- Schmidt · Véase Método de ortonormalización de  
 Schrödinger · Véase Ecuación de  
 Schwartz · Véase Teorema de  
 Separación sigma-pi · 421  
 Series · 731  
 SHMO Método  
 Sistema · 555  
 Slater · Véase Orbitales de  
     · Véase Reglas de  
 STO · 362  
 STO-nG · 364  
 Superficies nodales · 32

**T**

- Tensión de enlace · 261  
 Teorema de Brillouin · 612  
     de Eckart · 575, 597  
     de Schwartz · 700  
     del virial · 96  
 Término cuadrupolar · 165, 184  
     diamagnético · 165  
     paramagnético · 165  
 Torsión · 261  
 Transformación ortogonal · 219  
 Transiciones inducidas · 693

**U**

- Unidades atómicas · 189

**V**

- Valencia libre · 425  
 Valor medio · 67, 124, 172, 180, 205, 558, 573  
     propio · 222, 557  
 Variaciones · Véase Método variacional

Vector de ondas · 26, 27, 33  
de Poynting · 685, 702  
propio · 222  
Velocidad de fase · 27, 30, 40  
de grupo · 27, 33  
Virial · Véase Teorema del  
VOIE · 427

---

**W**

Wilson · Véase Método de





SERVICIO DE  
PUBLICACIONES  
UNIVERSIDAD  
DE CÁDIZ

ISBN 84-7786-525-6



9 788477 865254