

Átomos y Moléculas

–Una Introducción a la Química Cuántica–

Edgar Eduardo Daza C.
Grupo de Química Teórica,
Universidad Nacional de Colombia
eedazac@unal.edu.co.

Segundo Semestre de 2011

Índice general

Prefacio	v
1. Los Postulados de la Teoría Cuántica.	1
1.1. Preámbulo	1
1.2. Algunas Definiciones	3
1.2.1. La Naturaleza, la Teoría y el Realismo Epistemológico	3
1.3. Los Postulados de la Mecánica Cuántica.	5
1.3.1. Primer Postulado	5
1.3.2. Segundo Postulado	6
1.3.3. Tercer Postulado	7
1.3.4. Cuarto Postulado	8
1.4. Postulados Revisados –Vistos desde la Formulación de Schrödinger–	9
1.4.1. Primer Postulado.	9
1.4.2. Segundo postulado	11
1.4.3. Tercer postulado	14
1.4.4. Cuarto postulado	14
1.4.5. Operadores en la formulación de Schrödinger.	15
1.5. Números complejos y funciones complejas	16
2. Una partícula en una caja unidimensional	19
2.1. Preámbulo	19
2.2. Descripción del sistema.	19
2.3. Planteamiento del problema.	20
2.4. La solución al problema	22
3. Cajas en Varias Dimensiones y Cajas con Varias Partículas	27
3.1. Preámbulo	27
3.2. Una partícula en una caja tridimensional.	29
3.2.1. Descripción del sistema.	29
3.2.2. Planteamiento del problema	29
3.3. Dos Partículas en Caja Unidimensional.	34
3.3.1. Descripción del sistema.	34
3.3.2. Planteamiento del problema.	34
4. El Espín Electrónico.	39
4.1. Preámbulo	39
4.2. El experimento de Stern y Gerlach	40
4.3. Estados y Operadores.	43
4.4. Propiedades de los operadores de espín	47

4.5. El espín electrónico y el principio de antisimetría	49
5. El Átomo de Hidrógeno	53
5.1. Preámbulo	53
5.2. Un Vistazo desde el satélite	54
5.3. Vistazo desde el globo	56
5.4. El viaje a pie	59
5.4.1. El operador hamiltoniano	59
5.4.2. Solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno	61
5.4.3. Ejercicios	74
6. Introducción al Estudio Cuántico de Sistemas Polieletrónicos	77
6.1. Preámbulo	77
6.2. Unidades Atómicas	78
6.3. Separación de Coordenadas Nucleares y Electrónicas	79
6.3.1. El caso atómico, ejemplo el He($Z=2$)	79
6.4. Átomos Polieletrónicos –Formulación General–	86
6.5. El Caso Molecular	90
6.5.1. La Aproximación de Born Oppenheimer	91
6.6. La Ecuación Electrónica Molecular	94
6.7. Funciones Polieletrónicas Antisimétricas	95
7. Funciones de Onda Mejoradas	101
7.1. Preámbulo	101
7.2. Parámetros Variacionales en Orbitales –La Carga Nuclear Efectiva–	102
7.3. El Teorema Variacional	105
7.4. Funciones Variacionales Lineales	107
7.4.1. Orbitales Hidrogenoides	107
7.4.2. Orbitales Tipo Slater, STO.	108
7.4.3. Orbitales Tipo Gaussianas	108
7.4.4. Optimización de una Función Variacional Lineal	109
8. Introducción al Estudio Cuántico de Sistemas Moleculares	115
8.1. Preámbulo	115
8.2. El Ión Molecular de Hidrógeno, H_2^+	116
8.2.1. Solución Aproximada OM-CLOA para el H_2^+	117
8.2.2. Moléculas Diatómicas Homonucleares Polieletrónicas	125
9. Métodos de Campo Autoconsistente	127
9.1. Preámbulo	127
9.2. El Potencial Efectivo de Hartree.	128
9.3. El Potencial Efectivo de Hartree-Fock	132
9.4. El Teorema de Fock	137
9.4.1. Calculo HF/STO-3G para el C	141

<i>Átomos y Moléculas</i>	III
A. Transformación de Coordenadas	145
A.1. Cartesianas de núcleo y electrón a centro de masa y cartesianas internas	145
A.2. De cartesianas internas a polares esféricas	148
B. Algunas integrales útiles	153

Prefacio

Estas notas de clase tuvieron su origen en como material de apoyo para los cursos de Química Teórica II y Química Teórica II, que se propusieron para la carrera de química de la Universidad Nacional de Colombia. Estas asignaturas aparecieron en el currículo a raíz de la reforma del plan de estudios que se comenzó a implementar en 1992. Como novedad estos cursos se propusieron para el segundo y tercer semestres de la carrera, en contravía con lo que era usual en la mayoría de los programas de las carreras de química en las cuales los cursos de introducción a la química cuántica, por lo general, no hacían parte de un ciclo de fundamentación, sino que se ubicaban al final de la etapa profesional o cuando no en ciclos de profundización.

El gran impacto de los métodos derivados de la química cuántica sobre el desarrollo de esta disciplina son hoy incontrovertibles. De la misma manera, su injerencia en conceptos fundamentales de la química y en el desarrollo de un nuevo lenguaje para la misma es igualmente importante. De manera que pasadas dos décadas de aquel experimento pedagógico, considero que las razones para mantener un acercamiento muy temprano a la química cuántica son hoy aún más válidas que en aquel entonces.

Esta situación hizo que nos propusiésemos cursos relativamente autocontenidos, en los cuales hay todavía se procura la desmitificación de algunos conceptos e ideas, que teniendo su origen en la aplicación de la teoría cuántica a la química se presentaban, y aún se presentan en algunos de los libros de texto y clases de química, como producto de interpretaciones semiclásicas, antropomórficas, cuando no casi mágicas. Esto fué particularmente evidente al promediar la segunda mitad del siglo pasado debido a la ignorancia y poca aceptación que la cuántica y sus métodos aplicados a problemas moleculares tenían entre la mayoría de los químicos de nuestro país.

Estas notas fueron primero capítulos sueltos que ahora se presentan como notas de clase, guías para el curso de Átomos y Moléculas. Este curso surgió de una nueva reforma al pensum de la carrera de química que se realizó al finalizar la primera década del siglo XXI.

La estructura y buena parte de este capítulo 1 se debe al profesor José Luis Villaveces fundador del Grupo de Química Teórica de la Universidad Nacional de Colombia –actualmente en Universidad de los Andes (jvillave@uniandes.edu.co)– quién fué el inspirador de los cursos de Química Teórica. El capítulo 2 y el capítulo 4 están basados en una propuesta debida a Gloria E. Moyano (Universidad de Antioquía) y José Luis Villaveces, cuando siendo profesores de la UN dictaron este curso.

La versión actual es aún material de trabajo, que se sigue complementando y corrigiendo día a día.

Estos textos han sido criticados y corregidos por mis estudiantes, a quienes agradezco su colaboración para mejorarlos, en especial a Andrés Bernal, Giselle Jiménez, Ray Marín, Johan Galindo y Jenny Melo. En todos los casos la responsabilidad por errores y omisiones recaen en el autor.

Edgar Eduardo Daza
Bogotá, D.C. Agosto de 2010

Capítulo 1

Los Postulados de la Teoría Cuántica.

1.1. Preámbulo

La teoría cuántica tuvo una larga infancia, que comenzó en diciembre de 1900, cuando Max Planck publicó por primera vez la hipótesis de que la energía podría estar cuantizada. Los veinticinco años siguientes, que suelen denominarse los de la “vieja mecánica cuántica” o de la “teoría cuántica primitiva”, fueron una etapa de ensayos y errores, de balbuceos, de hipótesis arriesgadas, de crisis. Entre 1925 y 1926 la situación comenzó a aclararse, cuando Heisenberg publicó su primer artículo sobre la “*mecánica matricial*”, Dirac el suyo sobre los “*números q* ” y Schrödinger dio origen a la “*mecánica ondulatoria*”. Estas tres versiones parecían muy curiosas y dispares, hasta que el mismo Schrödinger demostró que eran matemáticamente equivalentes. La historia de estos veinticinco años es una historia apasionante, pues muestra el esfuerzo de enfrentarse a un nuevo mundo, totalmente desconocido, lleno de objetos extraños, que no recordaban en nada a los conceptos familiares de la vieja teoría clásica¹. Muchos textos excelentes se han escrito sobre ella. Uno de los mejores es el de Max Jammer, *The Conceptual Developments of Quantum Mechanics* (Jammer 1966). Otros dos, pensados para un público más amplio y muy agradables de leer, son el de Gamow *Thirty years that shook Physics* (Gamow 1966) y el de Hoffman *The strange story of the quantum* (Hoffmann 1958). Recomendamos al estudiante consultar estos textos u otros sobre esta historia que, a pesar de ser apasionante nos llevaría lejos de nuestro objeto, pues para la química contemporánea en realidad, ya es prehistoria, a pesar de la tenacidad con que algunos libros de texto elementales se aferran al modelo de Bohr de 1913, paradigmático de ese período heroico.

¹En realidad los “conceptos familiares” de la vieja teoría clásica no habían sido tan familiares cuando la teoría clásica era nueva. La idea de una tierra redonda girando en torno al sol, la contraintuitiva idea de que el movimiento rectilíneo es perenne, la sospechosa concepción de que los cuerpos caen con la misma velocidad independientemente de su peso o la afirmación de que la Luna cae sin cesar sobre la Tierra fueron muy extrañas cuando se formularon por primera vez. Tres siglos enseñándolas a los jóvenes hicieron que a principios del Siglo XX se tuviera la impresión de que las teorías formuladas con base en estas ideas eran la única manera posible de entender el mundo, de suerte que cuando se empezó a explorar el microscópico mundo de los átomos, los físicos se angustiaron porque no se pareciera al de las manzanas y la Luna y declararon que era “contraintuitivo”, cuando apenas era distinto.

La Teoría Cuántica en su forma actual se desarrolló a principios de la década de 1930 en forma de una teoría más o menos axiomática, gracias a la formulación que hizo Janos von Neumann en su libro *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* (von Neumann 1932) –Los fundamentos matemáticos de la mecánica cuántica– (von Neumann 1955; von Neumann 1949). Presentaremos aquí una versión simplificada de sus postulados. Simplificada en cuanto a su forma matemática, que adoptará una versión más o menos libre, antes de acercarnos a la versión de Schrödinger, formulada varios años antes de la de von Neumann; y simplificada en cuanto a que no presentaremos completos todos los postulados².

Presentaremos la teoría en forma axiomática, sin pretender justificar los postulados³. Pedimos al estudiante que los acepte confiando en que fueron el resultado de muchas de las mejores mentes trabajando durante más de treinta años al comenzar el siglo XX y porque la teoría cuántica ha dado una enorme cantidad de resultados positivos desde que fue formulada, no sólo porque explicó lo que había sido inexplicable antes de ella, sino porque dio lugar a multitud de nuevos fenómenos inimaginables antes, entre los cuales se cuentan el láser, el transistor y todos los dispositivos microelectrónicos, y a partir de ellos, todo el desarrollo contemporáneo de los computadores y de las comunicaciones. De alguna manera, la mayor parte de lo que es más típico del mundo material y cultural de las últimas décadas del siglo XX y primeras del siglo XXI se ha podido hacer porque primero se había formulado la teoría cuántica. Aquí, nos concentraremos sólo en las teorías que, basadas en la cuántica, se desarrollaron para la química. De hecho, la mayoría de las teorías contemporáneas de la química surgen en último término de la cuántica y en ese sentido, la química es una de sus mayores aplicaciones; si bien a este respecto hay que hacer dos comentarios.

- El primero es que, debido al escaso conocimiento de física y de matemáticas que tuvieron muchos químicos a lo largo del siglo pasado, las teorías cuánticas han adoptado –al ser usadas en química– una forma coloquial y excesivamente pictórica con un transfondo mecánico y antropomórfico, que se utiliza sin mucha fortuna como sustituto de la teoría rigurosa.
- El segundo comentario es que, si bien la química teórica ha recibido un respaldo insuperable de la teoría cuántica todavía es –estrictamente hablando– una teoría en estado de desarrollo, y temas esenciales como el de la estructura química y las definiciones de conceptos como el de molécula y enlace químico son aún problemas abiertos, que esperan su formulación teórica definitiva. A pesar de esto, el estudiante verá que, si

²Desde el punto de vista matemático, la diferencia esencial es que la base matemática completa de la teoría cuántica es el Espacio de Hilbert, un espacio vectorial infinito-dimensional, cuya teoría tendría que estudiarse antes de hacer una formulación completa de los postulados. De hecho, una de las primeras formulaciones generales de la teoría de estos espacios fue la hecha por von Neumann en el libro citado, a partir del espacio de funciones cuadrado-integrables cuya teoría había sido formulada por David Hilbert pocos años antes. Por otra parte, los postulados que faltan son los que se refieren a la dependencia de las propiedades del sistema con relación al tiempo y a las propiedades de simetría de las funciones según la naturaleza de los componentes del sistema (bosones o fermiones). Aquí haremos una formulación independiente del tiempo, que para el estudio inicial de las propiedades de átomos y moléculas en configuraciones estables es suficiente. Presentaremos los postulados referentes a la evolución temporal y a la simetría más adelante.

³Para entender las razones por las cuales llegaron a formularse estos postulados habría que estudiar la historia de la física y de las matemáticas en los primeros treinta años del Siglo XX, los “treinta años que estremecieron la física”, como los llamó Gamow parafraseando el famoso libro de John Read sobre la revolución soviética (Gamow 1966).

acepta los postulados de la teoría cuántica como base conceptual y adquiere un poco de práctica en su aplicación a problemas de química, logrará un nivel de comprensión y de concatenación lógica de los fenómenos químicos que engloba y supera todas las demás explicaciones y que, una vez pasada la dificultad inicial, es más simple y elegante que aquellas.

1.2. Algunas Definiciones

Antes de pasar a los postulados propiamente dichos precisaremos algunas definiciones.

1.2.1. La Naturaleza, la Teoría y el Realismo Epistemológico

Nuestra teoría pretende hablar de la naturaleza. Comenzamos por lo tanto por adoptar una filosofía realista. Es decir, suponemos que existe una naturaleza, independientemente de nosotros, y nuestro propósito al desarrollar una ciencia natural es conocerla y compartir con otros el conocimiento que de ella tenemos, es decir, alcanzar un *conocimiento colectivo*. Esto nos aleja de las filosofías solipsistas, que se plantean la posibilidad de que sólo exista un ser pensante y todo lo que suponemos que existe no sea más que un sueño. No existe un argumento definitivo que permita decidir entre estas dos opciones. En último término puede que este mismo texto no sea más que un sueño de quien lo lee y la ilusión de que existe una naturaleza sea otra parte del mismo sueño, junto con todos sus parientes, amigos, amigas y demás integrantes del sueño. No somos capaces de decidir si eso es así, ni qué sucedería si despertara usted, señor o señora durmiente, pero nos parece más agradable creer que somos muchos los que existimos y que la naturaleza también tiene una existencia independiente de nosotros y de nuestro pensamiento. Esta es, pues, la posición que adoptamos, que, de una u otra forma es la que adopta la mayoría de los científicos y la mayor parte de la gente. Este realismo es, en cierto sentido, una decisión científica y de sentido común, pero en otros sentidos es una decisión arbitraria sin mucho soporte y sin ningún argumento definitivo que la respalde.



Figura 1.1: La filósofa realista, la naturaleza está afuera independiente de nosotros.

Una vez hemos aceptado que existe una naturaleza, reconocemos que nosotros hablamos de ella y que, a lo largo de su historia, la humanidad ha desarrollado lo que considera una enorme cantidad de conocimiento sobre esa naturaleza,

conocimiento que evoluciona y que muchas veces ha sido revaluado.

Una de las formas de conocimiento colectivo es lo que denominamos ciencia. Ella reposa sobre desarrollos teóricos que, en último término, consisten en objetos del entendimiento, en símbolos⁴, que nos permiten hablar de la naturaleza. La suposición de que existe una naturaleza más o menos independiente de lo que pensemos de ella es importante para diferenciar entre la naturaleza y la teoría. Así, la posición que adoptaremos a lo largo de este texto, es que por un lado existe la naturaleza y por otro nuestras teorías; teorías que son una forma de hablar de ella, es decir, de representarla en el mundo del lenguaje en el que nos comunicamos los humanos y en el que construimos mundos conceptuales y teóricos de diversa índole, uno de los cuales es la ciencia.

En realidad no pretendemos haber definido la naturaleza, únicamente hemos dicho que creemos en su existencia y que nuestras teorías son nuestra manera de pensar o de hablar de ella y son bien distintas de ella. También trataremos con otros conceptos indefinidos, los cuales intuitivamente tienen algún sentido; entre ellos están:

SISTEMA: Tomado muy groseramente como aquella parte de la naturaleza sobre la cual fijamos nuestra atención en un momento dado⁵.

ESTADO: Reconocemos que, a medida que pasa el tiempo, el mismo sistema pasa por distintos estados⁶ los cuales están caracterizados por un cierto conjunto de propiedades. Es decir, cada estado está definido por un conjunto de propiedades; en primera aproximación, diremos que cada estado estará caracterizado por una cantidad definida de energía.

OBSERVABLE: Sabemos observar las propiedades de los sistemas. De hecho, eso nos permite muchas cosas: (a) Hablar de los sistemas (el agua está *caliente*). (b) Definir los sistemas (el agua es un *líquido* de *punto de fusión* $0^{\circ}C$, *incoloro*, etc.). (c) Distinguir los estados de los sistemas (el agua de la izquierda está a $20^{\circ}C$, mientras que la de la derecha está a $50^{\circ}C$).⁷

⁴Símbolos, no imágenes o fotografías. Se refieren a la realidad, no la reflejan ni pretenden imitarla.

⁵La idea de sistema tomada así conlleva muchos problemas filosóficos y físicos. Si el sistema no está razonablemente aislado de sus alrededores, la idea de sistema puede ser extremadamente difusa. Si el sistema está muy aislado de los alrededores, parece más razonable hablar de sistema como algo aparte del resto del universo o de la naturaleza. Pero no hay ningún sistema realmente aislado, así fuera porque no podemos eliminar nunca el campo gravitacional, pero igualmente hay muchas interacciones de otros tipos. La idea de sistema es así bastante problemática, a no ser que la apliquemos al universo entero, si es que sabemos qué es el universo entero. Pero una teoría que no pueda hablar sino de todo el universo simultáneamente todas las veces, no es una teoría muy provechosa. Dos cuentos de Jorge Luis Borges pueden servir de base para reflexionar sobre esto: "Del rigor en la ciencia" y "Funes, el memorioso".

⁶También hay acá muchos problemas, incluso el de cuándo podemos decir que dos estados muy distintos entre sí sean dos estados del mismo sistema ¿Qué le hace creer a usted, lector, que usted es el mismo que hace quince años? Si le hubiese seguido la trayectoria a cualquiera de sus células, haría tiempos que la habría visto morir y desintegrarse ¿Qué le hace pensar que el sol que ve cada mañana es el mismo que vio la tarde anterior? Trate de dar respuestas no triviales y libres de contradicción a estas preguntas, por favor.

⁷Las dificultades filosóficas relacionadas con la observación y la medición estaban entre las más difíciles de toda la ciencia ¿Qué es lo que hacemos cuándo medimos? ¿Medimos una propiedad del sistema o una propiedad nuestra, o será acaso una resultante de nuestra interacción con el sistema? Piense en los dos ejemplos siguientes:

- Un señor decide que dentro del átomo debe haber núcleos. Arma entonces un dispositivo bastante complejo para enviar un haz de partículas alfa sobre una lámina del elemento

1.3. Los Postulados de la Mecánica Cuántica.

Después de estos preliminares, enunciaremos los postulados, o nuestra versión reducida de ellos y útil para los fines de este curso.

1.3.1. Primer Postulado

El primer postulado puede enunciarse de la siguiente manera:

A cada estado de un sistema le corresponde un objeto matemático que lo describe completamente.

Por generalidad, llamaremos a este objeto matemático un *ket*⁸.

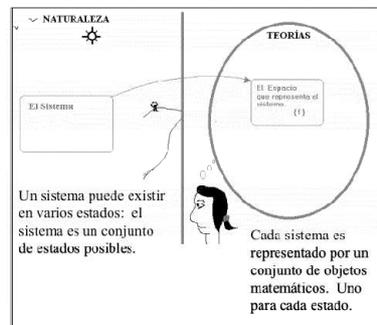


Figura 1.2: El primer postulado

Lo que hay que destacar de este postulado es que, dentro de nuestro esquema realista, aceptamos la existencia de la naturaleza en la cual es posible establecer sistemas, los cuales a su vez están en distintos estados. En nuestra teoría, que está en nuestra mente, habrá objetos mentales para referirnos a esos estados

cuyos átomos supone que tienen núcleos. Como resultado, obtiene un diagrama de puntitos en una película fotográfica y después de una buena cantidad de ecuaciones, nos dice: “he ahí el núcleo”.

- Un señor decide que dentro del marmol debe haber estatuas. Arma entonces un dispositivo bastante complejo para esculpir un bloque de marmol dentro del cual supone que hay una estatua. Después de una buena cantidad de trabajo de martillo y cincel, nos dice: “he ahí la estatua” ¿Cuál es la diferencia entre los dos ejemplos? ¿Es tener núcleo una propiedad de los átomos? ¿Es tener estatuas una propiedad de los bloques de marmol? O, ¿son ambos un resultado de desarrollar una cantidad de operaciones con objetos externos sobre un sistema material, a partir de una idea en la mente de quien opera?

⁸Las tres primeras formulaciones de la Mecánica Cuántica moderna se distinguían precisamente por el tipo de objeto que usaban. Schrödinger usaba “funciones” (como el seno, el coseno, la exponencial, etc., funciones sencillas del cálculo); Heisenberg usaba “matrices” (o, en realidad, vectores, que son una clase particular de matrices) y Dirac usaba “kets”. Schrödinger mostró que las tres versiones son matemáticamente equivalentes y von Neumann mostró que, en realidad, funciones, matrices y kets son elementos que ejemplifican distintas realizaciones del espacio de Hilbert general o abstracto. Una versión más rigurosa del primer postulado es “A cada sistema corresponde un Espacio de Hilbert cuyos elementos describen completamente los estados del sistema”. Nosotros usaremos inicialmente “kets” para recordar que son objetos bien generales, pero luego nos limitaremos a la formulación de Schrödinger, es decir, usaremos funciones y el estudiante hallará que, en realidad, serán funciones bien sencillas las que encontremos: polinomios y funciones trigonométricas elementales.

del sistema. Toda la gracia del primer postulado está en decir que esos objetos mentales serán objetos matemáticos.

1.3.2. Segundo Postulado

El segundo postulado tiene que ver con la correspondencia dentro de la teoría de las propiedades o de la forma como se obtienen sus valores. Su enunciado es el siguiente:

El instrumento de medida que corresponde a cada propiedad observable de un sistema se representa por un operador.⁹

El sentido común nos dice que para observar las propiedades de un sistema tenemos que realizar operaciones sobre él: ponerlo en contacto con una regla para medir longitudes, introducirle un termómetro, etc.

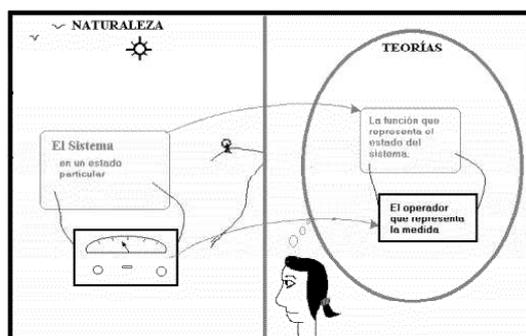


Figura 1.3: El segundo postulado

Operamos sobre el sistema con un instrumento para medir sus propiedades, para tener el valor de sus observables. Lo más razonable es que en nuestra teoría, hecha de objetos mentales, asociemos operadores matemáticos con la acción de medir. Si nuestros objetos mentales fuesen funciones (como en el esquema de Schrödinger), los operadores serían “multiplique por...”, “obtenga la derivada de...”. Si nuestros objetos mentales fuesen vectores (como en el esquema de Heisenberg), los operadores serían “gírelo 30°...”, “proyéctelo sobre...”, “estírelo al doble...”, etc. En un esquema general, son operadores en sentido abstracto, que modifican a los kets transformándolos en otros kets.

La información sobre el valor de la propiedad de un sistema en un estado específico se obtiene haciendo actuar el respectivo operador sobre el ket que representa el estado, de este modo representamos la medición.

⁹Con frecuencia se enuncia este postulado diciendo que: “cada observable se representa por un operador”, pero el observable, o propiedad medible del sistema no es algo que exista en algún cielo platónico independiente del acto de medir. El observable existe porque hemos definido un protocolo para su medida. Debe entenderse “instrumento” en un sentido muy general: a veces es un aparato muy sencillo, por ejemplo, un termómetro o un potenciómetro; otras veces es todo un conjunto complejo de aparatos. El punto de interés es que después de hacer actuar el instrumento –simple o complejo– con el sistema se afecta el estado del sistema y el estado del instrumento. En este último se ve tal cambio porque una aguja se desplaza o una pantalla de cristal líquido se modifica, el resultado en cualquier caso es un número y ese número es la medida de la propiedad.

1.3.3. Tercer Postulado

Cuando la acción de un operador sobre el ket que representa un estado da como resultado el mismo ket, multiplicado por una constante:

$$\hat{O}|K\rangle = \alpha|K\rangle, \quad (1.1)$$

donde \hat{O} representa al operador, $|K\rangle$ es el ket que representa un estado del sistema y α es una constante, esto es, un escalar o, si se prefiere, un número real o complejo, se dice que el ket es un *ket propio* del operador \hat{O} y que α es su *valor propio*, esto es lo que se conoce como una *ecuación de valores propios*.

El tercer postulado dice que:

Para muchas propiedades existen estados del sistema en los cuales medidas sucesivas de la misma propiedad dan el mismo resultado. El conjunto de valores de una propiedad observable que puede surgir como resultado de dicha medición está representado por el conjunto de valores propios del observable: α_K

En este caso, la acción de operar con el operador correspondiente a la propiedad en cuestión sobre el ket que representa al estado da como resultado el mismo ket, multiplicado por una constante: $\hat{O}|k\rangle = \alpha|k\rangle$.

Estamos acostumbrados a pensar en que medidas sucesivas de una propiedad sobre un estado de un sistema den como resultado el mismo valor, por lo tanto, este postulado también está de acuerdo con nuestro sentido común. Lo novedoso que tiene es la ecuación; pero ella simplemente nos dice que si conocemos el operador que representa a la propiedad que queremos estudiar, los kets que pueden representar a los estados del sistema (para los cuales siempre que la midamos nos de el mismo valor) serán los que cumplan la ecuación. Estos kets se llaman *kets propios* del operador.

En la formulación de Schrödinger, en la cual los kets son funciones matemáticas, una propiedad podría estar representada, digamos, por el operador segunda derivada; entonces, nos interesan los estados que se representen por funciones cuya segunda derivada¹⁰ sea igual a la función multiplicada por una constante:

$$\frac{d^2}{dx^2}f(x) = af(x)$$

Hay varias funciones elementales que cumplen con esta propiedad, por ejemplo:

$$\frac{d^2}{dx^2}e^{-\alpha x} = \alpha^2 e^{-\alpha x} \quad \frac{d^2}{dx^2} \sin \beta x = -\beta^2 \sin \beta x \quad \frac{d^2}{dx^2} \cos \gamma x = -\gamma^2 \cos \gamma x,$$

es decir, aunque la ecuación de valores propios (1.1) parece rara, la mayoría de los estudiantes está familiarizada con muchos casos sencillos de ella.

¹⁰Este no es un ejemplo arbitrario, de hecho, como veremos más adelante, el operador de segunda derivada está relacionado con la energía cinética del sistema, una propiedad bien conocida e importante.

1.3.4. Cuarto Postulado

Para muchas propiedades existen estados del sistema en los cuales medidas sucesivas de la propiedad dan resultados diferentes. En este caso no existe lo que se llamaría “*el valor preciso resultante de la medida*” y debemos contentarnos con un valor promedio de la propiedad en ese estado.

Este postulado sí nos presenta un caso con el cual el bachiller promedio colombiano está menos familiarizado. De hecho, es un caso con el cual no estaban familiarizados tampoco los físicos de las primeras décadas del Siglo XX, para quienes fue causa de debates teóricos y filosóficos que todavía no terminan. Hay que hacer algunas precisiones sobre él. No se trata de que tengamos que medir valores promedios porque nuestros aparatos no son suficientemente precisos para tomar el valor correcto. Se trata de que no hay *un* valor correcto, sino *más de uno*, que se presentan alternativamente con un grado distinto de probabilidad. Es decir, si preparamos cien veces el mismo estado del mismo sistema y medimos la propiedad \mathbf{P} cada una de estas veces, encontraremos el valor x_1 algunas veces, el valor x_2 otras veces, etc. y cada uno de estos lo encontraremos un número de veces aproximadamente igual al porcentaje de probabilidad que tiene de presentarse.

En este caso, representamos el valor de la propiedad en este estado de dos maneras, una es por el conjunto de valores que pueden resultar al medir la propiedad, junto con sus probabilidades.

Possible valor de la propiedad:	x_1	x_2	\cdots	x_N	\cdots
Número de veces que se obtiene el valor:	n_1	n_2	\cdots	n_N	\cdots
Probabilidad de cada valor $p_i = n_i/n_{Total}$:	p_1	p_2	\cdots	p_N	\cdots

A este conjunto de valores posibles de la propiedad se lo denomina el *espectro* de la propiedad.

La otra forma de representarlo es por el *valor promedio* de la propiedad¹¹ en el estado en cuestión. Simbólicamente, el valor promedio del observable \mathbf{O} , al que corresponde el operador \hat{O} , en el estado $|L\rangle$ se representa como:

$$\langle \mathbf{O} \rangle = \frac{\langle L | \hat{O} | L \rangle}{\langle L | L \rangle}, \quad (1.2)$$

donde el símbolo $\langle L |$ se le conoce como “*bra*” y está relacionado con el respectivo “*ket*” como veremos más adelante.

Por el momento el estudiante puede tomar esta forma de expresar el promedio como algo puramente formal, es decir, leer la expresión simplemente como “el valor promedio del observable” en el estado $|L\rangle$. Frecuentemente se escribe tan solo $\langle \mathbf{O} \rangle$ y se le llama “el valor esperado del observable \mathbf{O} en el estado $|L\rangle$ ”.

En las distintas formulaciones de la mecánica cuántica, este valor promedio se calcula de diferentes maneras. En la formulación de Heisenberg, en la cual los kets son vectores, el valor promedio es el producto interno (o producto escalar)

¹¹Nótese que hemos usado las palabras “observable” y “propiedad” como sinónimos.

entre dos vectores: el que representa al estado (escrito como el bra correspondiente) y el resultante de operar sobre éste con el operador correspondiente. En la formulación de Schrödinger, el promedio se calcula mediante una integral definida que envuelve también dos funciones: la que representa al estado (en forma del conjugado complejo –Ver la sección 1.5–) y la resultante de operar sobre éste con el operador correspondiente.

1.4. Postulados Revisados

–Vistos desde la Formulación de Schrödinger–

Ya presentamos los postulados en su versión general y al hacerlo indicamos que existen varias versiones particulares de ellos, las más conocidas de las cuales son la de Heisenberg, en Matrices y Vectores, y la de Schrödinger en Operadores y Funciones. Cuál de ellas se use es irrelevante, puesto que el mismo Schrödinger mostró que son matemáticamente equivalentes y la formulación abstracta de von Neumann las incluye a ambas; sin embargo, dado que típicamente los estudiantes de los primeros semestres de las carreras de química están más familiarizados con las funciones y los operadores que con las matrices y los vectores, repetiremos la formulación en términos de funciones, y será esta la que utilicemos en lo sucesivo.

Veamos de nuevo los postulados desde la óptica de Schrödinger, pero con algunos detalles más.

1.4.1. Primer Postulado.

El enunciado del primer postulado podemos limitarlo a funciones y decir que:

A cada estado de un sistema le corresponde una función de sus coordenadas que lo describe completamente.

Siguiendo la costumbre, llamaremos a esta función una función de onda¹²

Las funciones son funciones de las coordenadas de las distintas partes del sistema. Si el sistema tiene una sola parte, entonces normalmente serán funciones $f(x, y, z)$, si tiene dos partes $f(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ y así sucesivamente.

Hay ciertas restricciones que se imponen sobre el tipo de funciones que son aceptables para representar sistemas. Ellas deben ser:

1. Finitas,
2. Continuas y
3. Univaluadas.

¹²La primera vez que Schrödinger formuló su versión, lo hizo empleando ecuaciones diferenciales formalmente análogas a las ecuaciones de las ondas en medios elásticos y por eso denominó a las funciones que eran soluciones de esas ecuaciones “funciones de onda”, aunque no se refirieran a ninguna onda en particular. Por esa misma razón su formulación de la mecánica cuántica fué conocida originalmente como “mecánica ondulatoria”

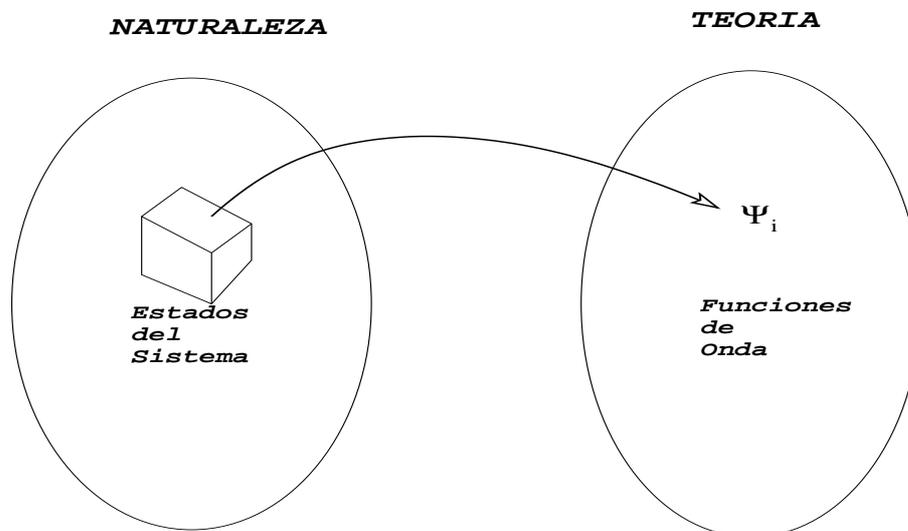


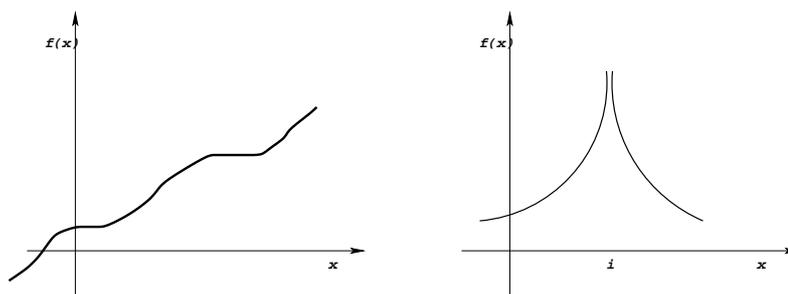
Figura 1.4: Ilustración del Primer Postulado

Una función que cumpla con estas tres condiciones, se dice es una “función bien comportada”.

Funciones Bien Comportadas

Las funciones que pueden emplearse como funciones de onda, es decir como representación de los estados de un sistema, son las que se comportan bien, es decir las que son finitas, continuas y univaluadas.

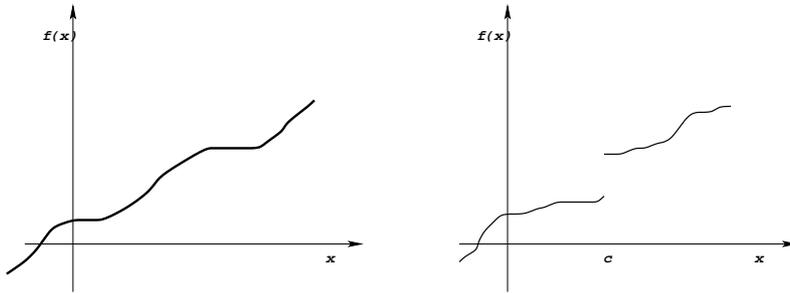
a. Funciones Finitas. Una función $f(x)$ es finita si no tiende a $+\infty$ ni a $-\infty$ para ningún valor de x .



La función de la izquierda es finita en todo el intervalo mostrado (pero sólo en ese intervalo), mientras que la función de la derecha tiende a infinito en un punto i de ese intervalo.

b. Funciones Continuas. Una función es continua si para cualquier punto al acercarnos por la derecha llegamos al mismo valor que cuando nos acercamos por la izquierda. En la figura de la derecha, si nos acercamos al punto c por la izquierda llegamos a un valor menor que si lo hacemos por la derecha, no es una función continua.

c. Derivadas Continuas. Es también importante que las derivadas de la función sean continuas. Un ejemplo de función continua, pero cuya derivada no lo es en el punto c lo



ilustramos a continuación. En el punto de quiebre la derivada no es continua como puede apreciarse en la gráfica de la derivada de esta función.

1.4.2. Segundo postulado

Este enunciado no cambia.

El instrumento de medida que corresponde a cada propiedad observable del sistema se representa por un operador.

Los operadores en este caso son símbolos que indican operaciones sobre las

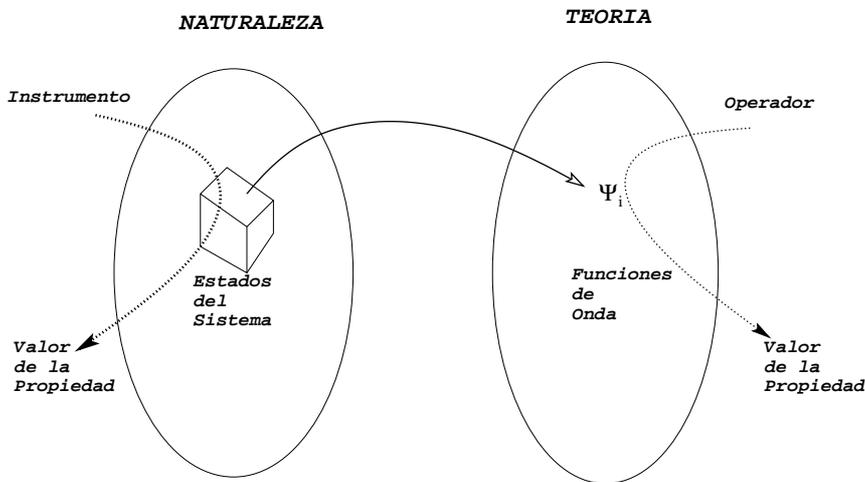


Figura 1.5: Ilustración del Segundo Postulado

funciones, es decir son relaciones matemáticas que transforman a las funciones para dar lugar a nuevas funciones. Los más conocidos son *multiplique la función por un escalar*, *obtenga la derivada de la función con respecto a x*, etc.

Los operadores aceptables en teoría cuántica para representar observables satisfacen dos condiciones generales: deben ser operadores lineales¹³ y deben ser operadores *hermíticos*, lo cual quiere decir que sólo se aceptan operadores que tengan valores propios pertenecientes a los números reales.

¹³En el inciso que sigue explicamos algunas propiedades de los operadores entre ellas la de linealidad.

Álgebra de operadores.

Un operador es una receta o serie de instrucciones para modificar una función. Más formalmente se dice que un operador es un símbolo que representa una transformación a la cual se somete una función:

$$\hat{O}f(x) = g(x),$$

que se interpreta como el operador \hat{O} convierte la función $f(x)$ en $g(x)$.

Seguramente Ud. está familiarizado con el empleo de algunos de ellos, aunque en su manejo no haya empleado explícitamente su representación simbólica; por ejemplo:

Operador	$f(x)$	$\hat{O}f(x) = g(x)$
Multiplique por 3	$x^2 + 3x$	$3 \cdot (x^2 + 3x) = 3x^2 + 9x$
Derive respecto a x	$x^3 - 4x$	$\left[\frac{d}{dx}\right] (x^3 - 4x) = 3x^2 - 4$
Derive respecto a y	$x^2 + 3xy$	$\left[\frac{d}{dy}\right] (x^2 + 3xy) = 3x$
Obtenga la raíz cuadrada de	$x^2 + 2x + 1$	$\sqrt{(x^2 + 2x + 1)}$

Lo interesante de tratar los operadores simbólicamente es que permite definir con ellos un álgebra sencilla y muy poderosa. Consideremos los operadores \hat{A} y \hat{B} y definamos las siguientes operaciones.

Suma: Definimos la suma de operadores, $\hat{U} = \hat{A} + \hat{B}$ como un operador \hat{U} tal que su acción sobre una función $f(x)$ es igual a actuar con \hat{A} sobre ella y luego con \hat{B} y sumar las dos funciones resultantes:

$$\hat{U}f(x) = [\hat{A} + \hat{B}]f(x) = \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x).$$

Multipliación por un escalar: Definimos el producto de un operador \hat{A} por un un escalar α como aquel operador $\hat{O} = \alpha\hat{A}$ tal que su acción sobre $f(x)$ es igual a actuar con \hat{A} sobre $f(x)$ y luego multiplicar la función resultante por α .

$$\hat{O}f(x) = [\alpha\hat{A}]f(x) = \alpha\hat{A}f(x).$$

De manera natural, esto nos permite definir el negativo de un operador, $-\hat{B}$, como el resultado de multiplicar el operador por el escalar -1 . De esta manera podemos definir la resta de operadores.

$$[\hat{A} - \hat{B}] = \hat{A} + (-1)\hat{B}.$$

Producto de operadores: La operación más interesante del álgebra de operadores es el producto entre ellos. Decimos que un operador \hat{P} es el producto de los operadores \hat{A} y \hat{B} , si la acción de \hat{P} sobre $f(x)$ equivale a actuar con \hat{B} sobre $f(x)$ y luego actuar con \hat{A} sobre la función resultante:

$$\hat{P}f(x) = [\hat{A} \cdot \hat{B}]f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)] = \hat{A}\hat{B}f(x).$$

Un ejemplo bien familiar es la segunda derivada:

$$\frac{d^2}{dx^2} = \left[\frac{d}{dx}\right] \left[\frac{d}{dx}\right]$$

en el cual vemos el origen de la notación usual para la segunda derivada, como la potencia (el cuadrado) de un operador como el producto de un operador por si mismo $\hat{B}^2 = \hat{B}\hat{B}$. Es decir, actuar sucesivas veces con el operador sobre la función resultante. La analogía con el producto entre magnitudes del álgebra ordinaria debe manejarse con cuidado, en particular el producto de operadores, pues éste por lo general *no* es conmutativo¹⁴ como se ve en el siguiente ejemplo: Sean los operadores: $\hat{A} = \sqrt{\quad}$,

¹⁴La no conmutatividad del producto es intuitivamente clara si recordamos que los operadores son operaciones, esto es, reglas para hacer algo y hacer dos cosas sucesivas sobre un mismo objeto con frecuencia no es conmutativo, no lleva al mismo resultado. Por ejemplo, no es lo mismo ponerse las medias y luego los zapatos, que viceversa; así como tampoco es lo mismo, cuando hemos llegado al final de un viaje, esperar a que el bus se detenga y luego bajarse que primero bajarse y despues esperar a que el bus se detenga. Invitamos al estudiante a plantear otros ejemplos de acciones no conmutativas, así como conmutativas, tanto en la praxis del laboratorio, como en la matemática.

$\hat{\mathcal{B}} = d/dx$ y la función $f(x) = x^2 + 2x + 1$; veremos que la acción de $\hat{\mathcal{O}} = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}}$ es distinta de la acción de $\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{O}}f(x) &= [\sqrt{\quad}] \left[\frac{d}{dx} \right] f(x) = [\sqrt{\quad}] 2x + 2 = \sqrt{2x + 2}, \\ \hat{\mathcal{P}}f(x) &= \left[\frac{d}{dx} \right] [\sqrt{\quad}] f(x) = \left[\frac{d}{dx} \right] (x + 1) = 1,\end{aligned}$$

de manera que las dos formas de operar dan resultados distintos, es decir, $\hat{\mathcal{O}} \neq \hat{\mathcal{P}}$. Esto nos lleva a la definición de igualdad entre operadores: *dos operadores son iguales si al operar con ellos sobre cualquier función, se obtiene el mismo resultado.*

$$\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{B}} \iff \forall f(x) : \hat{\mathcal{A}}f(x) = \hat{\mathcal{B}}f(x) = g(x)$$

Operadores Identidad Para completar nuestra álgebra de operadores es conveniente definir un operador que sea tal que al actuar con él sobre cualquier función el resultado sea la misma función:

$$\hat{\mathcal{I}}f(x) = f(x), \quad \forall f(x)$$

Este operador se llama operador identidad y suele representarse por el símbolo $\hat{\mathcal{I}}$.

Inverso de un operador: Dado un operador $\hat{\mathcal{O}}$, si encontramos otro operador $\hat{\mathcal{P}}$, tal que la acción de operar sucesivamente con $\hat{\mathcal{O}}$ y con $\hat{\mathcal{P}}$ sobre cualquier función dé el mismo resultado que operar con el operador identidad, llamamos a $\hat{\mathcal{P}}$ el inverso de $\hat{\mathcal{O}}$, que se denota usualmente por: $\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathcal{O}}^{-1}$.

$$\hat{\mathcal{O}}\hat{\mathcal{O}}^{-1} = \hat{\mathcal{O}}^{-1}\hat{\mathcal{O}} = \hat{\mathcal{I}}$$

El producto de un operador y su inverso siempre es conmutativo.

Operadores Lineales: Hay una clase de operadores que cumple con las siguientes dos propiedades:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{A}}(f(x) + g(x)) &= \hat{\mathcal{A}}f(x) + \hat{\mathcal{A}}g(x) \quad \text{y} \\ \hat{\mathcal{A}}(\alpha f(x)) &= \alpha (\hat{\mathcal{A}}f(x)), \quad \alpha \text{ es un escalar.}\end{aligned}$$

Es decir, al interactuar con el operador lineal sobre una suma de funciones el resultado es el mismo que al actuar independientemente sobre cada una de ellas y después sumar. Al actuar con el operador sobre el resultado de multiplicar a una función por un escalar, el resultado es el mismo que al actuar con el operador sobre la función y después multiplicar por el escalar¹⁵.

Ejemplos familiares de operadores lineales son la derivación y la integración:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx} [\alpha f(x) + \beta g(x)] &= \alpha \frac{d}{dx} f(x) + \beta \frac{d}{dx} g(x), \\ \int_m^n [\alpha f(x) + \beta g(x)] dx &= \alpha \int_m^n f(x) dx + \beta \int_m^n g(x) dx,\end{aligned}$$

mientras que la extracción de la raíz cuadrada es un ejemplo bien conocido de un operador no lineal:

$$\sqrt{[\alpha f(x) + \beta g(x)]} \neq \alpha \sqrt{f(x)} + \beta \sqrt{g(x)}.$$

Operadores Hermíticos: Un operador se llama *Hermítico* si para un par de funciones en su dominio se cumple que:

$$\int \psi^*(x) \hat{\mathcal{A}}\phi(x) dx = \int [\hat{\mathcal{A}}\psi(x)]^* \phi(x) dx$$

o en notación de Dirac

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{A}}\phi \rangle = \langle \hat{\mathcal{A}}\psi | \phi \rangle$$

En la Teoría Cuántica usaremos únicamente operadores lineales y hermíticos para representar observables.

¹⁵Las propiedades que definen la linealidad de los operadores pueden escribirse de manera más general como: $\hat{\mathcal{O}} \sum_i f_i(x) = \sum_i \hat{\mathcal{O}} f_i(x)$ y $\hat{\mathcal{O}} [\alpha] f(x) = [\alpha] \hat{\mathcal{O}} f(x)$; es decir, se puede afirmar que un operador es lineal si conmuta con los operadores "sumar las siguientes funciones", \sum y "multiplicar por un escalar", $\alpha \cdot$.

1.4.3. Tercer postulado

Para muchas propiedades existen estados del sistema en los cuales al hacer medidas sucesivas de la propiedad, sobre sistemas preparados en el mismo estado, dan el mismo resultado. En este caso, la acción de operar con el operador correspondiente a la propiedad en cuestión sobre la función de onda, que representa al estado, da como resultado la misma función multiplicada por una constante

$$\hat{O}\Psi_k = a_k\Psi_k, \quad (1.3)$$

donde \hat{O} representa un operador independiente del tiempo, Ψ_k son las funciones de onda que representan los estados del sistema, las cuales depende de las variables espaciales, y a_k es un escalar o, si se prefiere, un número real $a_k \in \mathbf{R}$, que corresponde al valor de la propiedad cuando se hace una única medida sobre el sistema cuando está en el k -ésimo estado .

Las distintas funciones propias Ψ_k son ortogonales, es decir satisfacen la siguiente relación¹⁶:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x)\Psi_l(x)dx \equiv \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle \equiv \delta_{kl} \equiv \begin{cases} 1, & \text{cuando } k \equiv l, \\ 0, & \text{cuando } k \neq l, \end{cases} \quad (1.4)$$

donde hemos empleado también la notación de Dirac para el producto interno. El símbolo δ_{kl} se denomina *delta de Kronecker*

El conjunto de funciones propias $\{\Psi_k\}$ de un operador constituye un conjunto completo que puede servir como base del espacio de Hilbert correspondiente, de manera que cualquier función (estado) puede escribirse como

$$\Phi(x) = \sum_{k=1}^M c_k \Psi_k(x), \quad (1.5)$$

done M usualmente es igual a ∞ .

1.4.4. Cuarto postulado

Para muchas propiedades existen estados del sistema en los cuales medidas sucesivas de la propiedad dan resultados diferentes. En este caso no existe lo que se llamaría “*el valor preciso resultante de la medida*” y debemos contentarnos con un valor promedio de la propiedad en ese estado.

El valor promedio se calcula mediante la integral definida¹⁷:

$$\langle \mathbf{O} \rangle = \frac{\langle \Phi | \hat{O} \Phi \rangle}{\langle \Phi^* | \Phi \rangle} = \frac{\int_{TE} \Phi^* \hat{O} \Phi d\tau}{\int_{TE} \Phi^* \Phi d\tau}. \quad (1.6)$$

¹⁶Suponiendo que la función depende de una única variable

¹⁷Si hay un solo grado de libertad (es decir, Φ es función de una sola variable, $\Phi(x)$), las integrales son sobre este único grado de libertad, en la expresión (1.6), $d\tau = dx$. Si hay varios grados de libertad la integral será una integral múltiple. Los límites de integración son todo el rango posible de variación de las variables de integración. Por ejemplo, si es una coordenada cartesiana ordinaria y el sistema se considera en todo el espacio unidimensional, es decir la recta real, los límites serán desde $-\infty$ hasta $+\infty$; si la variable es un ángulo, normalmente, los límites de integración son 0 y 2π

Esta situación se presenta particularmente cuando el estado del sistema no es un estado propio, sino que corresponde a una mezcla de estados, como la descrita por la ecuación (1.5).

1.4.5. Operadores en la formulación de Schrödinger.

De acuerdo con el tercer postulado, a cada observable físico le corresponde en la teoría cuántica un operador lineal. Hay bastante libertad para escoger los operadores, pues en último término, lo que interesa es que el Álgebra de Operadores generada con ellos reproduzca en el mundo simbólico de nuestra teoría las mismas relaciones que cumplen los observables en la naturaleza. De hecho, se han propuesto y se utilizan distintas representaciones. Utilizaremos acá la propuesta inicialmente por Erwin Schrödinger, que se conoce con el nombre de “representación de posiciones” que es la más popular y usada entre los químicos. Otra bastante usada en algunos temas es la “representación de momentos”.

En la representación de posiciones dentro de la formulación de Schrödinger las reglas para obtener el operador correspondiente a un observable en particular son muy sencillas:

1. A la medida de la posición en la dirección x corresponde el operador “multiplique por la coordenada x ”, $\hat{O} = x$. Es natural que a una medida de posición corresponda un operador directamente relacionado con la coordenada correspondiente.
2. A la medida de la cantidad de movimiento en la dirección x corresponde el operador: $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. También es natural que a la medida asociada con una velocidad corresponda como operador una derivada; necesariamente multiplicada por una constante adecuada, para que las unidades sean correctas¹⁸. Debe recordarse que \hbar es una abreviatura muy usada para representar la constante de Planck dividida por 2π , $\hbar = h/2\pi$.
3. Para obtener el operador correspondiente a la variable dinámica L , se escribe la expresión clásica de esta variable en función de la posición y de la cantidad de movimiento: $L = f(x, p)$ y con base en las dos reglas anteriores se obtiene el operador, que será una función de los operadores de posición y de cantidad de movimiento.

Unos ejemplos permitirán ver que esta regla es bastante simple de aplicar:

- La energía potencial de un sistema sometido a la acción de la gravedad.

Un cuerpo que se encuentre a una altura h sobre el nivel de referencia tiene una energía potencial dada por $V = mgh$, donde m es la masa del cuerpo, g la aceleración de la gravedad en el lugar donde se realiza la medida. Nótese que esta es una expresión clásica. Ahora reemplazamos cada término por

¹⁸Que esta constante sea $-i\hbar$ es menos evidente y es el hecho de que funciona adecuadamente la principal justificación. Podría decirse, superficialmente, que es natural que haya una \hbar al desarrollar una teoría cuántica y la i tiene la ventaja de hacer que los cuadrados de los operadores se comporten bien, como puede verse con el ejemplo de la energía cinética. Una pequeña discusión que ilustra, aunque no demuestra, el sentido de usar este operador para la cantidad de movimiento se encuentra en muchos libros. Puede consultarse, por ejemplo, la sección III-9A del libro de Pauling y Wilson (Pauling and Wilson 1935) que, además, es una excelente referencia para el tratamiento de sistemas químicos mediante la teoría cuántica.

el operador correspondiente y subrayamos este reemplazo indicando los operadores mediante un acento circunflejo sobre la letra correspondiente:

$$\hat{\mathcal{V}} = mg\hat{h},$$

el operador es: “multiplique la función por la coordenada de altura, h y por los escalares m y g ”.

- La energía cinética de un sistema que se mueve en una sola dirección, por ejemplo a lo largo del eje x :

Clásicamente esta energía es $K = \frac{1}{2}mv_x^2$. Si la expresamos en términos de la cantidad de movimiento $p_x = mv_x$, tenemos $K = \frac{1}{2}\frac{p_x^2}{m}$. Nótese que estas son expresiones clásicas. Ahora reemplazamos cada término por el operador correspondiente y enfatizamos este reemplazo indicando los operadores mediante un acento circunflejo sobre la letra correspondiente:

$$\hat{\mathcal{K}} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = \frac{(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (1.7)$$

el operador, como parece razonable para una energía cinética, es una segunda derivada, multiplicada por una constante adecuada.

- La energía cinética de una partícula que se mueve en el espacio tridimensional:

Clásicamente esta energía es $K = \frac{m\vec{v}^2}{2}$, donde ahora \vec{v} es una cantidad vectorial que tiene tres componentes. La expresamos en términos de la cantidad de movimiento $\vec{p} = m\vec{v}$, y por lo tanto, \vec{p} también será un vector. Entonces $m\vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ y $K = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$. Nótese que, de nuevo, estas son expresiones clásicas. Como antes, reemplazamos cada término por el operador correspondiente, y subrayamos este reemplazo indicando los operadores mediante un acento circunflejo:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{K}} &= \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} = \frac{(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})^2 + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})^2 + (-i\hbar\frac{\partial}{\partial z})^2}{2m} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \end{aligned}$$

donde hemos introducido el símbolo ∇^2 para designar el operador formado por la suma de las tres derivadas. Este operador, muy usado en cuántica y en otros contextos, se conoce como el Operador de Laplace, o más sencillamente como el *Laplaciano*.

1.5. Números complejos y funciones complejas

A lo largo de la historia, la humanidad ha tenido que ir ampliando los números que utiliza, esencialmente, para poder enfrentar nuevos problemas. Primero fueron los *enteros positivos* que respondían a ecuaciones como $x = 3$ ó $5 + x = 8$. Estos números nacieron naturalmente del acto de contar, para el cual los antiguos griegos se ayudaban con piedritas, denominadas en griego *calculi*. Con el tiempo, se planteó la necesidad de resolver también problemas del tipo ¿cuál es el número x para el cual $8 + x = 5$? Con dificultad, por tratarse de algo extraño, los

matemáticos fueron conociendo sus propiedades y aprendiendo a usarlas¹⁹. El cero, que fue un gran triunfo del pensamiento matemático nace naturalmente al considerarse los *números enteros negativos*, aunque entender la ventaja algebraica de utilizar un símbolo para representar el número cero fue un paso fundamental, que cuesta trabajo asimilar a quienes aprendimos a hacerlo desde pequeños. Decir “yo tengo menos 1000 pesos” o “yo tengo 0 pesos” son dos pasos audaces del pensamiento que abren muchas oportunidades.

Pero esto, que sirve para contar piedritas o billetes, no es suficiente. Los enteros resuelven la ecuación $5 \times x = 15$, pero no resuelven la ecuación $5 \times x = 16$. Para resolver éstas hubo que introducir los *números fraccionarios o racionales*.

Mucho más difícil fue resolver el problema de la longitud de la diagonal de un cuadrado de lado 1. Cuando los pitagóricos entendieron que esta longitud era un número que no podía ser la cociente entre dos enteros, es decir, que no era un número entero de veces la longitud de ningún patrón de medida, lo consideraron un escándalo del pensamiento y lo denominaron un *número irracional*. Lo que se busca es simplemente la solución de la ecuación $x^2 = 2$. Formalmente su solución se escribe $\sqrt{2}$, que es un símbolo que no puede representarse o escribirse como una razón o cociente. Los *números reales*, más allá de los racionales, tuvieron que ser introducidos para incluir todos los racionales y además los números que permitían resolver problemas como el de la longitud de la diagonal de un cuadrado de lado 1 o el de la circunferencia de un círculo de diámetro 1.

Ya en el siglo XIX, los matemáticos consideraron la posibilidad de resolver también la ecuación $x^2 = -1$, para cuya solución definieron el número i , que es precisamente la raíz cuadrada de -1 , $\sqrt{-1}$, o si se prefiere, $i^2 = -1$. A partir de él se definen los *números imaginarios*, que son los números de la forma ai , donde a es un número real cualquiera e i es la raíz de -1 .

De manera más general, se definen los *números complejos*, que son números de la forma $z = a + bi$, donde a y b son números reales. Por ejemplo:

$$\begin{array}{cccc} 5+3i, & \sqrt{2}-\sqrt{2}i, & \text{sen}(5\pi)+i \cos \theta, & 0+3i \\ \frac{7}{2}+i\pi, & \sqrt{3}+0i, & \sqrt{3}-0i, & 0-3i. \end{array}$$

todos estos números tienen la forma $a + bi$, es decir, son números complejos.

Nótese que en la expresión general $a + bi$, a o b pueden ser cero, ya que cero es un número real. Entonces, si representamos mediante las letras \mathbb{R} , \mathbb{I} , \mathbb{C} , a los conjuntos de números reales, imaginarios y complejos, respectivamente tendremos que:

$$\begin{array}{l} \text{si } a = 0 \Rightarrow z = bi \Rightarrow z \in \mathbb{I} \subset \mathbb{C}, \\ \text{si } b = 0 \Rightarrow z = a \Rightarrow z \in \mathbb{R} \subset \mathbb{C}. \end{array}$$

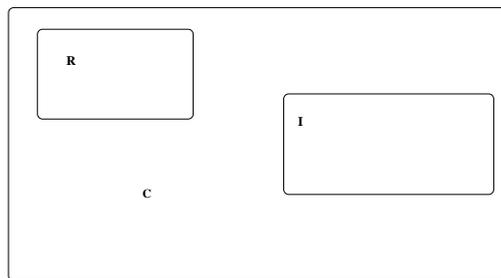


Figura 1.6: Relaciones entre los conjuntos de los números reales \mathbb{R} , imaginarios \mathbb{I} y complejos \mathbb{C} .

¹⁹Los estudiantes colombianos de hoy conocen los números negativos y los fraccionarios antes de la adolescencia, en una edad en que todavía están dispuestos a entender que en el mundo hay algo más que lo que conocieron hasta ese día, y los aceptan con facilidad. Tienen muchos más problemas para aprender a manejar los irracionales y aún más, los complejos, que los escandalizan, pues sólo los conocieron al final de la adolescencia, cuando ya sabían todo lo que hay que saber sobre el mundo y no podían aceptar nada más.

Con base en las consideraciones mencionadas se dice que a es la *parte real* del número complejo y que b es la *parte imaginaria* del número complejo.

$$\begin{aligned}\Re(a + bi) &= a \\ \Im(a + bi) &= bi.\end{aligned}$$

El *complejo conjugado* z^* de un número complejo z se construye cambiando el signo de la parte imaginaria, así:

$$\text{Si } z = a + bi \quad \Rightarrow \quad z^* = a - bi,$$

y el *valor absoluto o norma* $|z|$ del número complejo z se define mediante la siguiente operación:

$$|z|^2 = |a + bi|^2 = zz^* = (a + bi)(a - bi) = a^2 + b^2,$$

de modo que como $|z|^2 > 0$, $|z| > 0$.

Por extensión de las definiciones anteriores podemos dar las siguientes:

Función compleja es una función que tiene por dominio el conjunto de los reales y por recorrido el conjunto de los complejos, tiene la forma general $h(x) = g(x) + if(x)$, donde $g(x)$ y $f(x)$ son funciones reales e i es la unidad imaginaria. $g(x)$ se conoce como la parte real, y $f(x)$ como la parte imaginaria de la función $h(x)$. La *función compleja conjugada* $h^*(x)$ está dada por $h^*(x) = g(x) - if(x)$, y el valor absoluto de la función compleja $h(x)$, simbolizado mediante $|h(x)|$ se define de acuerdo con la expresión:

$$|h(x)|^2 = h^*(x)h(x) = |g(x) + if(x)|^2 = g^2(x) + f^2(x),$$

Las funciones complejas se pueden derivar e integrar de acuerdo con las mismas reglas del cálculo diferencial e integral que se aplican a las funciones reales, tratando a i igual que a cualquier otra constante.

En el caso de los objetos abstractos *Ket* ($|a\rangle$) y *Bra* ($\langle a|$) la relación también es de conjugados complejos:

$$\begin{aligned}|a\rangle &= \langle a|^* \\ \langle a| &= |a\rangle^*\end{aligned}$$

En el trabajo con los complejos se usa con frecuencia la fórmula de Euler:

$$e^{ix} = \cos x + i \operatorname{sen} x$$

que se puede entender como la definición de e^{ix} , o como una identidad trigonométrica que se encuentra al suponer que se hace el desarrollo en una serie infinita

$$e^y = 1 + y + \frac{1}{2!}y^2 + \frac{1}{3!}y^3 + \dots,$$

tomando $y = ix$, y recordando que

$$\operatorname{sen} y = y - \frac{y^3}{3!} + \frac{y^5}{5!} + \dots,$$

y

$$\cos y = 1 - \frac{y^2}{2!} + \frac{y^4}{4!} + \dots$$

Esta fórmula permite transformar funciones complejas a expresiones reales.

Capítulo 2

Una partícula en una caja unidimensional

2.1. Preámbulo

Para ilustrar, lo que podríamos llamar, el protocolo para el estudio cuántico de un sistema vamos a considerar como ejemplo un sistema sumamente simple e idealizado. El hecho de que iniciemos con un sistema como el que proponemos tiene dos grandes ventajas: la primera radica en que el procedimiento no se ve oscurecido por técnicas matemáticas particulares, de manera que es fácil encontrar las soluciones del problema, y la segunda es que las consecuencias conceptuales de la Teoría Cuántica se ilustran de forma contundente. Así, para este sistema será posible “ver” el carácter deslocalizado del objeto de estudio, la cuantización de su energía, la imposibilidad de conocer simultáneamente propiedades conjugadas como la posición y la velocidad, entre otras características. Primero describiremos con algún cuidado el sistema que vamos a estudiar, plantearemos y resolveremos la ecuación de Schrödinger y por último calcularemos algunas propiedades.

2.2. Descripción del sistema.

Para comenzar es necesario especificar de manera precisa el sistema a estudiar, esto quiere decir que tenemos que hacer explícito qué vamos a considerar como parte del sistema y qué no, cuáles interacciones consideramos relevantes y cuáles dejamos de lado. Así, este primer sistema estará constituido por un objeto puntual¹ de masa m , limitado a moverse en un intervalo unidimensional de longitud L . Nuestro objeto no estará sometido a la acción de potencial alguno, por lo que decimos que éste último es constante e igual a cero dentro del espacio en que se encuentra confinado nuestro objeto. Este objeto, al que por costumbre denominaremos *partícula*, permanece encerrado dentro del intervalo por barreras de energía potencial infinitamente altas, lo que impedirá que pueda escapar del intervalo. Por estas razones el sistema suele conocerse como “una partícula en una caja de potencial”.

¹Es decir que no tiene *extensión*

El lector puede considerar este hipotético sistema como una idealización de sistemas naturales; por ejemplo, el de un electrón atrapado en un finísimo alambre metálico para el que suponemos que no hay interacción entre los átomos constituyentes del hilo conductor y el electrón, o como un electrón moviéndose a lo largo de un polímero conductor con el mismo tipo de limitación. Más adelante veremos cómo los resultados de este problema simple pueden ser empleados para aproximar resultados de sistemas más complejos.

Para establecer las variables del sistema podemos representarlo como una partícula moviéndose en el intervalo cerrado $[0, L]$ que coincide con el eje x de un sistema de coordenadas de referencia:



Figura 2.1: Partícula estrictamente confinada en el intervalo $[0, L]$.

También es común ilustrar el sistema según la gráfica de energía potencial correspondiente (figura 2):

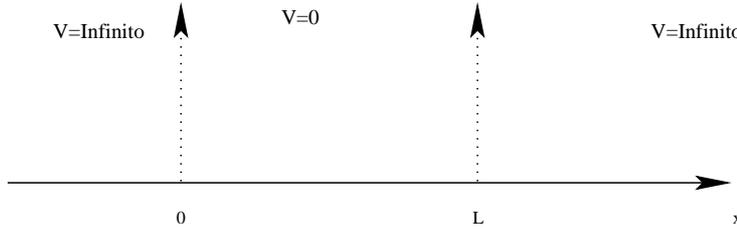


Figura 2.2: Partícula confinada en el intervalo $[0, L]$ por un potencial externo infinito.

2.3. Planteamiento del problema.

Una vez definido el sistema con suficiente precisión podemos seguir los postulados de la Teoría Cuántica para llegar a plantear la correspondiente ecuación de Schrödinger. Teniendo en cuenta el primer postulado, y tal como definimos el sistema, los estados del mismo estarán representados por funciones que dependen de una coordenada espacial x y la variable temporal t . Sin embargo, en el caso de los estados estacionarios, aquellos en que su energía no varía con el tiempo, podemos trabajar sin tener en cuenta la coordenada temporal t y escribir las funciones de onda como dependientes de una única variable que corresponde a la variable espacial x definida anteriormente:

$$\Psi_i(x). \quad (2.1)$$

Cada estado estacionario estará representado por una función particular, destacamos ese hecho mediante la presencia del subíndice i en la ecuación. Como la partícula permanece siempre confinada dentro del intervalo $[0, L]$, la función por fuera del intervalo debe ser nula. Por esta razón, de ahora en adelante sólo

nos ocuparemos del planteamiento de las ecuaciones válidas dentro de la caja.

Dado que nos interesan los estados estacionarios, es decir, aquellos en que la energía total permanece constante, debemos enfocar nuestra atención en la energía como propiedad. El segundo postulado asegura que a toda propiedad observable o medible del sistema le corresponde un operador; para obtenerlo podemos partir de la expresión clásica de la energía en términos de posición y momentum:

$$E = K + V \Rightarrow E = \frac{m|\vec{v}|^2}{2} + 0 = \frac{(m\vec{v})^2}{2m} + 0 = \frac{m^2|\vec{v}|^2}{2m} + 0 = \frac{p_x^2}{2m} + 0. \quad (2.2)$$

Mediante las reglas de sustitución propuestas por Schrödinger hallamos el operador cuántico correspondiente a la energía, es decir el operador Hamiltoniano².

$$\begin{aligned} p_x &\rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx} & \text{y} & \quad x \rightarrow x, & \text{de manera que:} \\ \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{K}} + \hat{\mathcal{V}} \\ \hat{\mathcal{H}} &= \frac{(-i\hbar \frac{d}{dx})^2}{2m} + 0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \right) \right) + 0, \\ \hat{\mathcal{H}} &= \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) + 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Con este operador y teniendo en cuenta el tercer postulado, ya que buscamos los estados estacionarios, podemos plantear la *ecuación de Schrödinger* del sistema (la ecuación de valores propios de la energía):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}\Psi_i(x) &= \mathcal{E}_i\Psi_i(x), \\ \hat{\mathcal{H}}\Psi_i(x) &= \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0 \right] \Psi_i(x) = \mathcal{E}_i\Psi_i(x), \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_i(x) + 0\Psi_i(x) &= \mathcal{E}_i\Psi_i(x), \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_i(x) &= \mathcal{E}_i\Psi_i(x), \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde los conjuntos $\{\Psi_i(x)\}$ y $\{\mathcal{E}_i\}$ son las funciones de onda y los valores de energía correspondientes a los estados estacionarios. La ecuación de Schrödinger del sistema es una ecuación diferencial de segundo orden cuyas soluciones son funciones del tipo³:

$$\Psi(x) = A \operatorname{sen}(kx) + B \operatorname{cos}(kx), \quad (2.5)$$

donde A , B y k son constantes de integración⁴.

²Aquí planteamos la expresión clásica de la energía sólo para construir los operadores mediante unas reglas mnemotécnicas. **No estamos haciendo ningún cálculo clásico**, de hecho, podríamos partir directamente de las expresiones de los operadores si recordásemos sus definiciones matemáticas.

³Hasta aquí hemos traducido, mediante el empleo de los postulados, el problema al lenguaje matemático; ahora debemos reconocer qué tipo de problema matemático es el que tenemos para poder resolverlo. Debemos tener claro que en la ecuación diferencial (2.4) las *incógnitas* son un conjunto de funciones $\Psi_i(x)$ y un conjunto de valores de energía \mathcal{E}_i . La x es una variable y permanece como tal una vez resuelto el problema.

⁴Las constantes de integración surgen, como en cualquier ecuación diferencial, al antiderivar. Como necesitamos hacer dos antiderivaciones para resolver la ecuación (2.4) surgen al menos dos constantes distintas. Si colocásemos las constantes de manera inadecuada, por ejemplo en otras posiciones tendríamos funciones que no serían soluciones de la ecuación diferencial, lo que puede verificarse fácilmente (se sugiere al lector intentarlo como ejercicio).

Recordemos que \vec{p} es una cantidad vectorial y por lo tanto el cuadrado de su magnitud es el producto interno $\vec{p} \cdot \vec{p}$; es decir, $|\vec{p}|^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, pero como el problema que estamos considerando tiene una sola coordenada entonces, $|\vec{p}|^2 = p_x^2$.

En este caso requerimos de una función que al ser derivada dos veces nos de la misma función multiplicada por una constante. Posibles candidatas son: $\operatorname{sen}(kx)$, $\operatorname{cos}(kx)$ y $e^{\pm ikx}$, pero estas funciones no son independientes ya que como anotamos en el capítulo anterior $e^{\pm ikx} = \operatorname{cos}(kx) \pm i \operatorname{sen}(kx)$. Hemos escogido las funciones trigonométricas por familiaridad de la mayoría de los estudiantes de secundaria con ellas.

2.4. La solución al problema

Las derivadas de la función propuesta son:

$$\begin{aligned}\frac{d\Psi(x)}{dx} &= Ak \cos(kx) - Bk \sin(kx), \\ \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} &= -k^2(A \sin(kx) + B \cos(kx)) = -k^2\Psi(x).\end{aligned}\tag{2.6}$$

Para completar la solución del problema debemos establecer el valor de las constantes A , B y k en términos de cantidades conocidas. Sin embargo, adelantamos que A y B no pueden valer cero al mismo tiempo, porque una función nula en todo el espacio significaría que no hay estado. De manera que la función nula no da información del sistema, de la partícula ni dentro ni fuera de la caja.

Recordemos que las paredes de potencial son infinitas por lo cual la partícula nunca estará por fuera de la caja, es decir que $\Psi(x) = 0$ para $x < 0$ y $x > L$ y como las funciones de onda deben ser continuas, entonces lo anterior implica que su valor también debe ser cero, anularse, cuando la variable x corresponde a los extremos del intervalo, es decir a las paredes de la caja. Por esto se establecen las siguientes condiciones de frontera:

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{para} \quad x = 0, \quad \text{y} \tag{2.7a}$$

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{para} \quad x = L \tag{2.7b}$$

La condición (2.7a) sólo se cumple si la constante B es nula:

$$\Psi(0) = A \sin k0 + B \cos k0 = A \cdot 0 + B \cdot 1 = 0 \Rightarrow B = 0. \tag{2.8}$$

A su vez la condición (2.7b) implica una restricción muy importante:

$$\Psi(L) = A \sin kL + 0 \cos kL = A \sin kL = 0 \Rightarrow kL = n\pi. \tag{2.9}$$

Por lo que la segunda condición sólo se cumple cuando el argumento de la función *seno*, el producto kL , es un múltiplo entero de π , ya sea positivo o negativo. El valor $n = 0$ queda excluido ya que lleva a una función nula en todo el espacio, lo cual es inaceptable como solución del problema, por lo tanto $n \neq 0$.

Además, es necesario tener en cuenta que la función *seno* es una función impar, $\sin(-x) = -\sin(x)$, de manera que:

$$\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = -A \sin\left(\frac{-n\pi}{L}x\right) = -\Psi_{-n}(x), \tag{2.10}$$

implica que las funciones con un mismo valor de n ya sea positivo o negativo son dependientes, apenas difieren en un factor de -1. Entonces, si tomamos sólo los valores positivos de n tendremos todas las soluciones independientes de la ecuación (2.4) que estábamos buscando⁵.

⁵Si considerásemos Ψ_n y Ψ_{-n} como soluciones distintas de la ecuación de valores propios tendríamos: $\hat{H}\Psi_n = \mathcal{E}\Psi_n$ y $\hat{H}\Psi_{-n} = \mathcal{E}\Psi_{-n}$, pero como $\hat{H}\Psi_{-n} = \hat{H}(-\Psi_n) = -\mathcal{E}\Psi_n$, o sea $-(\hat{H}\Psi_{-n}) = -(\mathcal{E}\Psi_{-n})$, esto querría decir que hemos encontrado las Ψ_n resolviendo una ecuación y las Ψ_{-n} resolviendo la misma ecuación multiplicada a ambos lados por -1. Por lo tanto si admitimos las Ψ_n como soluciones, las Ψ_{-n} formarían un conjunto redundante. Esta reflexión sobre los n positivos y negativos aparece en muy pocos textos básicos –ver p.ej. Schiff (Schiff 1968)–, pero es necesaria si queremos ser estrictos en el trabajo matemático.

Todo lo anterior implica que n sólo toma valores en los enteros positivos distintos de cero, es decir en los naturales ($n \in \mathbb{N}$). Así, la segunda condición de frontera (2.7b), da lugar a la aparición del número n que establece qué funciones se comportan bien: es decir, que son continuas. Este número se conoce como *número cuántico*.

De manera que no hemos hallado una única solución, sino un conjunto infinito de funciones que son buenas soluciones a la ecuación de Schrödinger del problema, i.e. a la ecuación (2.4),

$$\Psi_n(x) = A \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right), \quad \text{con } n = 1, 2, \dots, \infty. \quad (2.11)$$

Cada uno de los distintos valores de n corresponde a un estado estacionario diferente del sistema.

Para conocer A hacemos uso de la condición de normalización (ver nota al margen).

$$1 = \int_{TE} \Psi^*(x)\Psi(x)dx = \int_0^L \left[A \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \right] \left[A \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \right] dx \quad (2.12)$$

$$= \int_0^L \left[A \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \right]^2 dx = A^2 \int_0^L \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx, \quad (2.13)$$

por lo tanto,

$$A^2 = \frac{1}{L \int_0^L \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx} = \frac{1}{L/2} \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (2.14)$$

Nótese que la constante de normalización es independiente del valor del número cuántico n y por lo tanto es la misma para cada una de las infinitas funciones. Explícitamente las soluciones de la ecuación de Schrödinger están dadas por:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right). \quad (2.15)$$

Por lo tanto, lo que encontramos es que una partícula en una caja unidimensional puede existir en un número infinito de estados estacionarios distintos, que podemos numerar como 1, 2, 3, ..., todos los cuales son las funciones de onda correspondientes al primer postulado en la formulación de Schrödinger.

Ejercicio 1. ¿cuáles son las unidades de la función de onda? ¿Cuáles son las unidades de su cuadrado? Discuta a que tipo de concepto corresponden las unidades del cuadrado de la función de onda.

Una vez tenemos las funciones correspondientes a los distintos estados estacionarios del sistema, podemos buscar el valor de las energías asociadas a cada

De acuerdo con el primer postulado las soluciones de la ecuación de Schrödinger deben ser cuadrado integrables, es decir, la integral en todo el espacio $\int_{TE} \Psi^*(x)\Psi(x)dx$ debe ser finita. Pero cualquier solución de la ecuación $\mathcal{H}\Psi_n = \mathcal{E}\Psi_n$ es también solución de la ecuación $\mathcal{H}(c\Psi_n) = \mathcal{E}(c\Psi_n)$, por lo que podemos multiplicar la función por una constante arbitraria sin que deje de representar el mismo estado del sistema y así vale que, por comodidad, representemos cada estado estacionario del sistema con la función $c\Psi$ que hace la integral igual a uno, $\int_{TE} c\Psi^*(x)c\Psi(x)dx = 1$. Una función que satisface esta igualdad se llama *función normalizada*. En realidad, cada estado del sistema (incluso si no es estacionario) se puede representar por una función normalizada, basta recordar la expresión para calcular el valor esperado y que trabajamos con operadores lineales para notar que este valor no se ve afectado por la introducción de esta *constante de normalización*:

$$\langle O \rangle = \frac{\int_{TE} c\Psi^* \hat{O} c\Psi d\tau}{\int_{TE} c\Psi^* c\Psi d\tau}.$$

función, para ello sustituimos (2.15) en (2.4):

$$\begin{aligned}
 \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_n(x) &= \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \right] \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \\
 &= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \Psi_n(x) = \mathcal{E}_n \Psi_n(x); \\
 &\quad \downarrow \\
 \mathcal{E}_n &= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Como se ve, al actuar con el Hamiltoniano sobre la función hemos obtenido un número multiplicado por la función original, que corresponde al valor propio de la energía. Este número también depende del número cuántico n y aumenta con su cuadrado.

Así, a cada valor de n corresponde una función que representa un estado estacionario del sistema con un valor de la energía correspondiente, también determinado por n . El número de estados estacionarios y de niveles en la escala de energía es infinito pero discreto. Queremos llamar la atención sobre el hecho de que, en este caso, la cuantización surgió por las condiciones de frontera del problema, toda la escala de energía es cuantizada y los niveles (o graduaciones de la escala) aumentan su separación con el cuadrado de n . En otras palabras, la cuantización de la energía de la partícula en la caja unidimensional aparece dentro de la solución del problema y no se impone como postulado como se hacía en la teoría cuántica vieja al introducir números cuánticos cuando resultaba conveniente.

Nótese, también que la energía es proporcional a $1/m$.; esto significa que la diferencia de energía entre dos estado disminuye a medida que m aumenta. Por lo que para un sistema macroscópico, m es tan grande que que los los distintos niveles energéticos están tan cercanos que son prácticamente indistinguibles del continuo –ver ejercicios complementarios 5,6 y 7–. Esto ejemplifica el *Principio de Correspondencia*, el cual establece que las predicciones de la teoría cuántica se convierten en las mismas de la mecánica clásica cuando uno va de lo microscópico a lo macroscópico.

Son múltiples los libros que tratan este problema. Hay quienes lo hacen de manera muy sencilla y otros que usan este problema modelo para presentar metodologías y consecuencias avanzadas de la teoría cuántica. Invitamos al lector a revisar algunos de los textos que se citan por ejemplo: (Diana Cruz-Garritz and Garritz 1987; Pilar 1969; Pauling and Wilson 1935; Atkins 1983; Schiff 1968; Merzbacher 1961; Lowe and Peterson 2006)

Ejercicios Complementarios.

1. Grafique la función de onda de los tres primeros estados estacionarios y deduzca la relación entre el número de nodos $\{x | \Psi_n(x) = 0 \quad \forall x \neq 0 \vee x \neq L\}$ y el valor de n .
2. Grafique, a escala, los valores de la energía para los cuatro estados estacionarios de más baja energía $1 \leq n \leq 4$. Note que la energía nunca es

cero, cuando $L < \infty$, de manera que la partícula se moverá en el intervalo $[0, L]$, aún a una temperatura absoluta de cero. La diferencia de energía del estado basal, el de más baja energía y el cero suele llamarse *energía de punto cero* (ZPE, por sus siglas en inglés).

3. Corrobore que las funciones de estados distintos son ortogonales.
4. Grafique el cuadrado de la función de onda para los primeros tres estados estacionarios, compare las gráficas con las del primer ejercicio.
5. Suponga que la partícula es un electrón y que la caja tiene una longitud de 10 Å.
 - (a) Calcule el valor de la energía del estado basal.
 - (b) Calcule la energía necesaria para la transición del sistema desde el estado basal, ($n = 1$), hasta el primer estado excitado, ($n = 2$).
 - (c) Si se hace la excitación propuesta en b) con radiación electromagnética ¿Qué longitud de onda y qué frecuencia debería tener esa radiación? ¿En qué región del espectro electromagnético estaría?
6. Suponga que la partícula es una bola de cristal de masa 1g. y que la caja tiene una longitud de 10 cm. Realice los mismos cálculos del ejercicio anterior y compare los resultados para los dos sistemas.
7. Escriba la expresión para la diferencia entre niveles de la escala de energía. Analice, de manera general, que ocurre con la separación entre niveles cuando la partícula es muy pesada y/o la longitud de la caja es muy grande.
8. Muestre si el operador de posición ($\hat{x} \rightarrow x \cdot$) es propio o no de las funciones de onda que hemos hallado.
9. Explique detalladamente cuáles serían los resultados de un conjunto de medidas experimentales de la posición de la partícula en el estado basal del sistema (qué valores se obtendrían en las medidas individuales y al promediar todas las medidas); calcule el valor esperado de la posición de la partícula y compare el resultado con lo esperado en el caso experimental.
10. Explique detalladamente cuáles serían los resultados de un conjunto de medidas experimentales del momentum de la partícula en el estado basal del sistema (qué valores se obtendrían en las medidas individuales y al promediar todas las medidas); calcule el valor esperado del momento de la partícula, \hat{p}_x , en la caja y compárelo con lo dicho para el caso experimental.
11. Si pudiésemos conocer simultáneamente la posición y el momento de la partícula en la caja unidimensional, el resultado de medir una propiedad primero y luego la otra debería ser el mismo que al realizar las medidas en el orden inverso. Prediga el valor esperado del cálculo $\hat{x}\hat{p}_x$ y $\hat{p}_x\hat{x}$ sobre el estado basal del sistema y discuta ampliamente las propiedades de conmutación de estas propiedades.
12. Calcule la expresión general de las incertidumbres en la posición $\langle x \rangle$, el momentum $\langle p_x \rangle$ y la energía $\langle E \rangle$ para un estado estacionario del sistema. Analice las implicaciones de sus resultados (Tenga en cuenta que para una propiedad \mathcal{O} la incertidumbre $\Delta\mathcal{O}$ se calcula mediante la fórmula para

la desviación respecto al promedio de un conjunto estadístico de medidas $\Delta\mathcal{O} = +\sqrt{\langle\mathcal{O}^2\rangle - \langle\mathcal{O}\rangle^2}$, en las integrales para evaluar el valor esperado del cuadrado de la propiedad y el cuadrado del valor esperado es donde especificamos la función del estado del sistema y el operador respectivo).

13. Considere un sistema conformado por una “partícula” en una “caja” como la ilustrada en la pág. 2 de este texto, pero en cuyo interior (desde $x = 0$ hasta $x = L$) el potencial no es igual a cero sino a un valor constante G . Plantee la ecuación de valores propios de la energía de ese sistema, resuélvala paso a paso y compare sus resultados -las funciones propias y valores propios de la energía- con los de la caja unidimensional de potencial cero.

Capítulo 3

Cajas en Varias Dimensiones y Cajas con Varias Partículas

3.1. Preámbulo

En este capítulo vamos a abordar sistemas en alguna medida más complejos, pues trataremos sistemas que dependen de varias variables. Cuando el problema cuántico tiene más de una variable, ya sea que se trate de un objeto moviéndose en el espacio ordinario de tres dimensiones, de varios objetos moviéndose en una dirección o de varios objetos moviéndose en varias direcciones, la resolución de la correspondiente ecuación de Schrödinger requiere de manipulación matemática algo más elaborada que la empleada en la resolución del problema de una partícula en una caja unidimensional.

Por esta razón iniciaremos este capítulo con una notas básicas sobre el trabajo con funciones de varias variables, para luego abordar la descripción de los sistemas a estudiar, el planteamiento y solución de sus respectivas ecuaciones de Schrödinger.

De las funciones en varias variables

Daremos enseguida un pequeño resumen de algunos aspectos del cálculo con varias variables necesarios para trabajar en problemas de aplicación de la teoría cuántica. Consideremos la función G que asocia a cada elemento $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ de su dominio, un valor único $G(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ en el recorrido, decimos que G es una función dependiente de N variables. Podemos generalizar los conceptos de límite, continuidad, derivada y prácticamente todo el cálculo a este tipo de funciones.

- Se dice que el límite de G cuando $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ tiende a (a, b, c, \dots, n) existe y es L , si para todo $\epsilon > 0$ existe $\delta > 0$, tal que $|G(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) - L| < \epsilon$, siempre que $0 < \sqrt{(x_1 - a)^2 + (x_2 - b)^2 + \dots + (x_N - c)^2} < \delta$.
- Se definen N primeras derivadas parciales de G ; una con respecto a x_1 , que se obtiene considerando x_2, x_3, \dots, x_N como constantes y derivando G respecto a x_1 de la manera usual, esta derivada se simboliza $\frac{\partial G}{\partial x_1}$. Las demás derivadas se definen de manera análoga, es decir, la derivada con respecto a x_i se obtiene considerando las demás variables como constantes y derivando G respecto a x_i de la manera usual, así se obtiene $\frac{\partial G}{\partial x_i}$.
- Se definen $N \cdot N$ segundas derivadas parciales de G , que se obtienen al tomar para cada una de las N primeras derivadas parciales de G otra primera derivada con respecto a una cualquiera de las N variables. Es decir, $\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial G}{\partial x_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial x_j \partial x_i}$, con $x_i, x_j = 1, 2, \dots, N$.
- La integral múltiple (definida), $\int_Q G dV = \int_n^t \dots \int_b^s \int_a^r G dx_1 dx_2 \dots dx_N$, de la función G sobre una región Q del dominio de G se obtiene integrando primero G con respecto a x_1 , considerando fijas el resto de las variables x_2, x_3, \dots, x_N ; luego se integra el resultado con respecto a x_2 , considerando fijas las demás variables x_3, x_4, \dots, x_N ; a continuación se integra el resultado del paso anterior con respecto a x_3 , considerando fijas las variables restantes y así sucesivamente hasta agotar las variables. Es decir,

$$\begin{aligned} \int_Q G dV &= \int_n^t \dots \int_b^s \int_a^r G dx_1 dx_2 \dots dx_N \\ &= \int_a^r \dots \left[\int_b^s \left[\int_n^t G dx_1 \right] dx_2 \right] \dots dx_N. \end{aligned}$$

Veamos un par de ejemplos: sea la función $h(x, y, z) = 3xy^3z^2$. Las primeras y segundas derivadas parciales de esa función serán:

$$\begin{array}{lll} \frac{\partial h}{\partial x} = 3y^3z^2, & \frac{\partial h}{\partial y} = 9xy^2z^2, & \frac{\partial h}{\partial z} = 6xy^3z \\ \\ \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 0, & \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x} = 9y^2z^2, & \frac{\partial^2 h}{\partial z \partial x} = 6y^3z, \\ \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} = 9y^2z^2, & \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} = 18xyz^2, & \frac{\partial^2 h}{\partial z \partial y} = 18xy^2z, \\ \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial z} = 6y^3z, & \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial z} = 18xy^2z, & \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 6xy^3. \end{array}$$

Nótese que la tabla de las segundas derivadas es simétrica, es decir, que da lo mismo tomar la primera derivada respecto a una variable y luego derivar respecto a otra, que llevar a cabo el procedimiento intercambiando el orden. Este arreglo de las segundas derivadas de una función se conoce con el nombre de matriz de Hess o simplemente como hessiana, \mathbb{H} .

En el caso de la integral múltiple tendemos que la integral de h en la región $Q = \{(x, y, z) : -1 \leq x \leq 3, 1 \leq y \leq 4, 0 \leq z \leq 2\}$ se resuelve así:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^3 \int_1^4 \int_0^2 3xy^3z^2 dx dy dz &= \int_{-1}^3 \int_1^4 \left[\int_0^2 z^2 dz \right] 3xy^3 dx dy = \int_{-1}^3 \int_1^4 \left[z^3 \Big|_0^2 \right] xy^3 dx dy \\ &= \int_{-1}^3 \int_1^4 8xy^3 dx dy = \int_1^4 \left[\int_{-1}^3 x dx \right] 8y^3 dy = \\ &= \int_1^4 \left[x^2 \Big|_{-1}^3 \right] 4y^3 dy = \int_1^4 32y^3 dy = 8y^4 \Big|_1^4 = 2040. \end{aligned}$$

Para integrar seguimos el orden z, x, y ; mas hubiésemos podido integrar en cualquier otro orden con el mismo resultado.

3.2. Una partícula en una caja tridimensional.

Como siempre, el primer paso para resolver un problema es identificar de la mejor manera posible cuál es el sistema de estudio.

3.2.1. Descripción del sistema.

Consideremos un objeto de masa m , al que por costumbre denominaremos “partícula” que está obligado a permanecer dentro de una región del espacio en forma de caja tridimensional, de lados a , b , c , es decir, que tenemos el objeto atrapado en una caja de caras rectangulares. Para lograr esta situación debemos asumir que fuera de la caja existe una energía potencial infinita, para ello caracterizaremos la situación mediante una función potencial $V(x, y, z)$ definida así:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } (x, y, z) \in \{(0, a) \times (0, b) \times (0, c)\}, \\ +\infty, & \text{si } \begin{cases} x \in \{(-\infty, 0] \cup [a, +\infty)\} & \text{ó} \\ y \in \{(-\infty, 0] \cup [b, +\infty)\} & \text{ó} \\ z \in \{(-\infty, 0] \cup [c, +\infty)\} \end{cases} \end{cases} \quad (3.1)$$

Esta función de potencial la hemos construido de tal forma que acota un región del espacio impidiendo que la partícula escape de ella al tener que superar barreras infinitas de energía.

Para este sistema encontraremos que a los estados estacionarios no les corresponde un intervalo continuo de valores de energía, sino a un conjunto discreto cuyos valores dependen del tamaño y la forma de la caja. Como en el caso anterior, representaremos el espacio en que se halla confinada la partícula por una gráfica que representa los valores de potencial

3.2.2. Planteamiento del problema

Como la partícula se mueve dentro de una región en tres dimensiones, el primer postulado nos asegura que funciones que representan los estados del sistema dependerán de tres coordenadas espaciales x, y, z . El sistema de coordenadas cartesianas es apropiado puesto que el sistema es de simetría rectangular. Por simplicidad consideraremos que el potencial es nulo dentro de la caja que contiene la “partícula”. Como nos interesan los estados estacionarios del sistema –aquellos en los cuales su energía no cambia con el tiempo– nos preocuparemos por el operador correspondiente a la *energía* el cual existe según el segundo postulado. Antes de construir el operador debemos notar que en este caso el momentum del sistema tendrá componentes en x, y, z , ($|\vec{p}|^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$); por lo que el operador hamiltoniano tendrá un término cinético con tres segundas derivadas parciales, mientras que el potencial será, de nuevo, nulo dentro de la caja.

Ejercicio 1. Realice explícitamente la construcción del operador Hamiltoniano a partir de la expresión clásica de la energía.

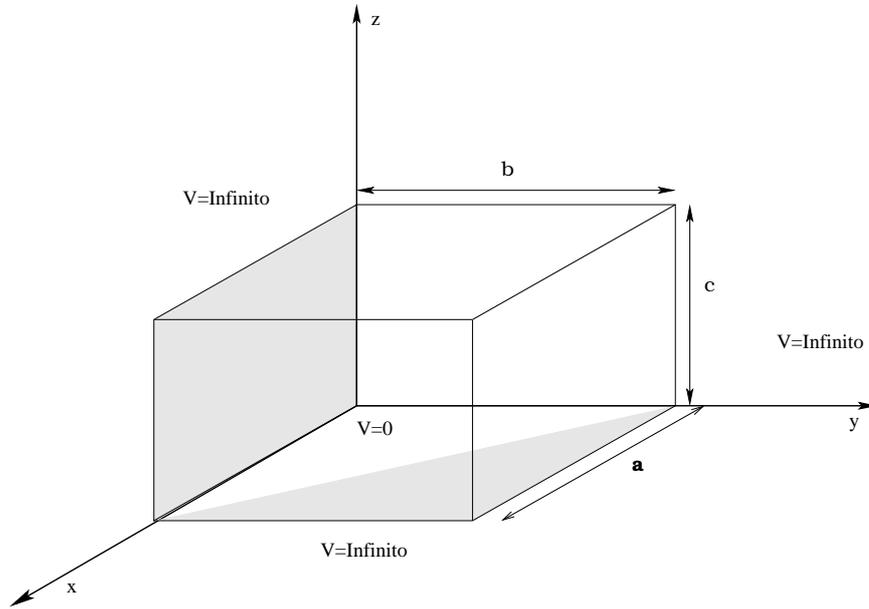


Figura 3.1: Caja tridimensional delimitada por paredes de potencial infinito

Los valores de energía y las funciones que representan los estados estacionarios del sistema se obtienen, según el tercer postulado al resolver la ecuación de Schrödinger dentro de la caja:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}\Psi(x, y, z) &= \mathcal{E}\Psi(x, y, z), \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x, y, z) + 0\Psi(x, y, z) &= \mathcal{E}\Psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (3.2)$$

que en forma explícita se escribe así:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\Psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(x, y, z)}{\partial z^2}\right] + 0\Psi(x, y, z) = \mathcal{E}\Psi(x, y, z). \quad (3.3)$$

Esta es una ecuación diferencial de segundo orden entre derivadas parciales, para resolverla hacemos uso de la técnica de *separación de variables*.

De la separación de Variables

La técnica de separación de variables es fundamental para la resolución de las ecuaciones de Schrödinger, por lo que desempeña un papel clave en los métodos que se han desarrollado para encontrar las funciones de onda de sistemas atómicos o moleculares. Conceptualmente la idea es sencilla. Si se tiene una ecuación diferencial lineal parcial de n variables independientes su solución se halla transformando el problema en n problemas de una sola variable. Para ello se parte de suponer que la función solución que buscamos es factorizable, por ejemplo si tenemos sólo dos variables: $f(x, y) = g(x) \cdot h(y)$ y remplazar el producto en la ecuación diferencial, luego se manipula algebraicamente la ecuación hasta ponerla en la forma de una suma de dos términos, cada uno de los cuales es una expresión en la que sólo aparece una de las variables independientes. La suma ha de ser igual a una constante. Si es posible lograr esto se dice que hemos separado variables.

(EXPRESIÓN EN x) + (EXPRESIÓN EN y) = CONSTANTE.

Como las variables son independientes esto sólo puede ser cierto si cada una de las expresiones es igual a una constante:

(EXPRESIÓN EN x)=CONSTANTE 1.

(EXPRESIÓN EN y)=CONSTANTE 2.

Así hemos transformado un problema de dos variables en dos problemas de una variable. Al resolver cada una de las ecuaciones encontramos las funciones: $g(x)$ y $h(y)$. Como asumimos que $f(x, y) = g(x) \cdot h(y)$ encontramos también la función que buscábamos originalmente. Además:
CONSTANTE 1 + CONSTANTE 2 = CONSTANTE

Para resolver la ecuación (3.3) debemos comenzar por el proceso de separación de variables. Para ello vamos a suponer que la función de onda que estamos buscando es factorizable así:

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z), \quad (3.4)$$

al hacer la sustitución de la anterior expresión en la ecuación (3.3) llegamos a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 X(x)Y(y)Z(z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X(x)Y(y)Z(z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X(x)Y(y)Z(z)}{\partial z^2} \right] = \mathcal{E}X(x)Y(y)Z(z). \quad (3.5)$$

Como las variables son independientes al tomar las derivadas parciales tenemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[Y(y)Z(z)\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x)Z(z)\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + X(x)Y(y)\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right] = \mathcal{E}X(x)Y(y)Z(z), \quad (3.6)$$

y al dividir a ambos lados de la ecuación anterior por el producto $X(x)Y(y)Z(z)$ obtenemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right] = \mathcal{E}. \quad (3.7)$$

En la anterior expresión la constante \mathcal{E} es igual a la suma de tres términos, cada uno conformado como una expresión que depende de una variable distinta. Puesto que las variables x , y , y z son independientes, esto sólo puede ocurrir si cada término, por separado, es igual a una constante, es decir:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \right] = \epsilon_1, \quad (3.8a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \right] = \epsilon_2, \quad (3.8b)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right] = \epsilon_3, \quad (3.8c)$$

y además,

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \mathcal{E}. \quad (3.9)$$

Haber podido llegar a este conjunto de ecuaciones (3.8a)-(3.8c) quiere decir, en otras palabras, que fue posible separar las variables en este problema.

Cada una de esas tres ecuaciones, (3.8a)-(3.8c), es formalmente idéntica a la ecuación de una partícula en una caja unidimensional, cuya solución general ya conocemos.

$$A \operatorname{sen} kq, \quad (3.10)$$

donde q puede ser x , y o z . Así. $X(x) = A_1 \operatorname{sen} k_1 x$, $Y(y) = A_2 \operatorname{sen} k_2 y$ y $Z(z) = A_3 \operatorname{sen} k_3 z$. De manera que la función de onda del sistema, según la ecuación (3.4), es el producto:

$$\Psi(x, y, z) = A_1 \operatorname{sen}(k_1 x) \cdot A_2 \operatorname{sen}(k_2 y) \cdot A_3 \operatorname{sen}(k_3 z) = N \operatorname{sen} k_1 x \operatorname{sen} k_2 y \operatorname{sen} k_3 z \quad (3.11)$$

Las constantes k_k las hallamos aplicando lo que se llaman condiciones de frontera, es decir tendremos en cuenta que la función fuera de la caja es necesariamente cero, ya que la partícula nunca podrá salir, debido al potencial infinito, por lo tanto el valor de la función en las fronteras debe ser tal que garantice la continuidad de la función, en este caso tendremos:

$$\Psi(0, y, z) = 0 \quad \forall y, z \quad \Psi(a, y, z) = 0 \quad \forall y, z \quad (3.12a)$$

$$\Psi(x, 0, z) = 0 \quad \forall x, z \quad \Psi(x, b, z) = 0 \quad \forall x, z \quad (3.12b)$$

$$\Psi(x, y, 0) = 0 \quad \forall x, y \quad \Psi(x, y, c) = 0 \quad \forall x, y \quad (3.12c)$$

Cuando alguna de las variables vale cero es directo constatar que la función efectivamente se anula; las condiciones de la derecha implican, al igual que lo encontrado para el problema de una partícula en una dimensión, una cierta forma para las constantes k_l . Así, por ejemplo, para que $\operatorname{sen} k_3 z = 0$ cuando $z = c$, el valor de $k_3 \cdot c$ debe ser un múltiplo de π , es decir, $k_3 \cdot c = n_z \pi$ con $n_z \in \mathbb{Z}$. Así las soluciones de las ecuaciones (3.8) son explícitamente:

$$X(x) = \left[\frac{2}{a} \right]^{\frac{1}{2}} \operatorname{sen} \left(\frac{n_x \pi}{a} x \right), \quad (3.13a)$$

$$Y(y) = \left[\frac{2}{b} \right]^{\frac{1}{2}} \operatorname{sen} \left(\frac{n_y \pi}{b} y \right), \quad (3.13b)$$

$$Z(z) = \left[\frac{2}{c} \right]^{\frac{1}{2}} \operatorname{sen} \left(\frac{n_z \pi}{a} z \right). \quad (3.13c)$$

Las condiciones de frontera hacen que aparezca un número natural, un entero positivo, en cada una de ellas¹, por lo que no tenemos una sino múltiples respuestas. Hemos empleado subíndices para diferenciar cada uno de estos tres números cuánticos: n_x, n_y y n_z ($n_k = 1, 2, \dots, \infty$). Nótese que hemos empleado cada una de las funciones en su forma normalizada, por lo que los A_i son el mismo del problema unidimensional, sólo que se reemplaza la longitud por la correspondiente en cada dimensión.

Ejercicio 2. Muestre que el producto de funciones normalizadas es una función normalizada; en otras palabras muestre que N –en la

¹Veremos que siempre aparece, para cada partícula, un número cuántico por cada dimensión del problema.

ecuación (3.11)– $N = A_1 A_2 A_3$, es la constante de normalización de la función global, si se toma como el producto de las constantes de normalización individuales.

De forma explícita la función de onda que representa los distintos estados estacionarios del sistema es:

$$\Psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left[\frac{8}{abc} \right]^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right) \quad (3.14)$$

donde cada tripleta de números cuánticos, (n_x, n_y, n_z) , define un estado estacionario distinto. De nuevo hemos encontrado que existen infinitos estados estacionarios.

Ejercicio 3. Establezca las unidades de la función de onda y su cuadrado. Discuta cual podría ser en razón de las unidades el “significado” de la función y el de su cuadrado.

Ahora nos hace falta conocer el valor de la energía correspondiente a cada uno de los estados estacionarios. Hay varias formas de calcular la energía: una es simplemente sustituir la expresión de la función de onda (3.14) en la ecuación de Schrodinger (3.3) y así constatar que efectivamente esa función es propia del operador al hallar el valor de un número que multiplica la función. Otra forma es sustituir las respuestas de los problemas unidimensionales (3.13) en las ecuaciones de cada variable, (3.8), y hallar el valor de cada ϵ_k ; de esta manera obtenemos:

$$\epsilon_1 = \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad \epsilon_2 = \frac{n_y^2 \pi^2 \hbar^2}{2mb^2} \text{ y } \quad \epsilon_3 = \frac{n_z^2 \pi^2 \hbar^2}{2mc^2}, \quad (3.15)$$

por lo que la energía total, según la ecuación (3.9), será:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{n_y^2 \pi^2 \hbar^2}{2mb^2} + \frac{n_z^2 \pi^2 \hbar^2}{2mc^2}, \\ &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

En este caso la energía no depende de un solo número cuántico, sino de tres. Inspeccionando la expresión anterior podemos ver que el estado estacionario de más baja energía (*estado basal*) corresponde a la función para la cual los tres números cuánticos son iguales a uno, $(n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1)$ y su valor es diferente de cero, por lo que se puede afirmar que la partícula siempre se mueve.

Para el caso en que la caja es un cubo $a = b = c$ la energía de los distintos estados se puede representar así.

Ejercicio 4. Escriba la expresión de los niveles de energía de un sistema partícula en una caja tridimensional, donde la partícula tiene una masa de 1 u.m.a. y la caja un volumen de 1000 Å³ y haga un dibujo a escala de los doce primeros niveles en los siguientes casos:

- Cuando todos los lados de la caja son iguales a 10 Å.
- Cuando dos lados de la caja tienen una longitud 10,5409 Å y el tercero de 9 Å.

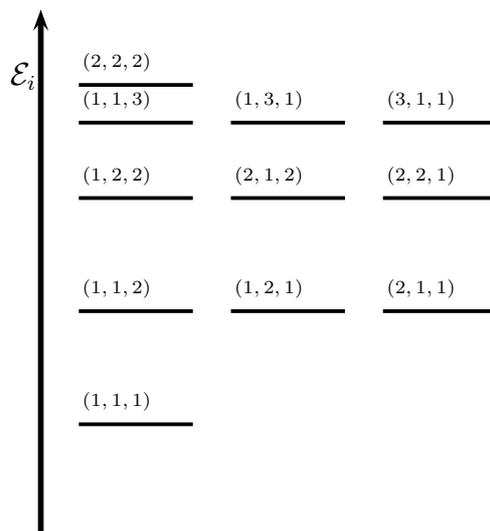


Figura 3.2: Energía de los primeros diez estados estacionarios para una partícula en una caja tridimensional cúbica. Recuerde que aún para el estado basal $\Psi_{(1,1,1)}$ la energía es mayor que cero.

- (c) Cuando los lados de la caja tienen longitudes de $13,889 \text{ \AA}$, 8 \AA y 9 \AA .
- (d) Teniendo en cuenta las respuestas de los puntos (a), (b) y (c), analice la relación entre la simetría del sistema y las características de los niveles de energía. Consulte sobre los conceptos de *estados degenerados* y *grado de degeneración* y discuta su aplicación al problema.

3.3. Dos Partículas en Caja Unidimensional.

3.3.1. Descripción del sistema.

Consideremos ahora dos objetos de masas m_1 y m_2 , que no interactúan mutuamente (no hay fuerzas de atracción ni de repulsión entre ellos), que están sometidos a un potencial constante e igual a cero y que se encuentran confinados dentro de un intervalo unidimensional de longitud L . Estos objetos, a los que por costumbre denominaremos “partículas” permanecen encerrados dentro del intervalo por barreras de potencial infinitamente altas en los dos extremos del intervalo.

3.3.2. Planteamiento del problema.

Del primer postulado sabemos que las funciones dependen de las variables espaciales del sistema por lo que requerimos precisar las coordenadas del sistema. Como se trata de dos partículas moviéndose en una dimensión debemos utilizar un par de coordenadas espaciales x_1 y x_2 . Las funciones que representan los estados estacionarios del sistema han de ser entonces dependientes de

dos variables $\Psi(x_1, x_2)$. Como nos interesan los estados estacionarios debemos construir el operador de energía correspondiente. Para cada partícula habrá un término de energía cinética y el potencial será nulo para ambas partículas; por lo tanto el hamiltoniano del sistema será:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{-\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + 0. \quad (3.17)$$

Como estamos interesados en los estados estacionarios, aquellos en los cuales la energía no cambia con el tiempo, el tercer postulado nos garantiza que se satisface, una ecuación de valores propios, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el sistema:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_i(x_1, x_2) = \mathcal{E}_i\Psi_i(x_1, x_2), \quad (3.18)$$

que en forma explícita es:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_i(x_1, x_2) = \frac{-\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2\Psi_i(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2\Psi_i(x_1, x_2)}{\partial x_2^2} + 0 = \mathcal{E}_i\Psi_i(x_1, x_2); \quad (3.19)$$

es decir, se trata de una ecuación diferencial de segundo orden con dos derivadas parciales.

Para hallar su solución empleamos, de nuevo, la técnica de separación de variables. Comenzamos por sustituir en la ecuación (3.19) la función de onda, la cual suponemos se puede factorizar como $\Psi(x_1, x_2) = F(x_1)G(x_2)$, para obtener:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2 F(x_1)G(x_2)}{\partial x_1^2} + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2 F(x_1)G(x_2)}{\partial x_2^2} + 0 = \mathcal{E}_i F(x_1)G(x_2). \quad (3.20)$$

Después hacemos el álgebra necesaria para obtener en el lado izquierdo de la ecuación dos expresiones, cada una dependiente de una sola de las variables y llegar a:

$$\frac{-\hbar^2 G(x_2)}{2m_1} \frac{\partial^2 F(x_1)}{\partial x_1^2} + \frac{-\hbar^2 F(x_1)}{2m_2} \frac{\partial^2 G(x_2)}{\partial x_2^2} + 0 = \mathcal{E}_i F(x_1)G(x_2), \quad (3.21)$$

al dividir a ambos lados de esta ecuación por $F(x_1)G(x_2)$, cada sumando del lado izquierdo queda convertido en una expresión en una sola variable y al lado derecho tendremos una constante, es decir:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_1 F(x_1)} \frac{\partial^2 F(x_1)}{\partial x_1^2} + \frac{-\hbar^2}{2m_2 G(x_2)} \frac{\partial^2 G(x_2)}{\partial x_2^2} + 0 = \mathcal{E}_i. \quad (3.22)$$

En la anterior ecuación vemos que la suma de dos funciones, una dependiente exclusivamente de x_1 y la otra exclusivamente de x_2 , es igual a una constante. Puesto que x_1 y x_2 son variables independientes, esta igualdad será posible si sólo si cada función es, por separado, igual a una constante, es decir:

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m_1 F(x_1)} \frac{\partial^2 F(x_1)}{\partial x_1^2} &= D_1, \\ \frac{-\hbar^2}{2m_2 G(x_2)} \frac{\partial^2 G(x_2)}{\partial x_2^2} &= D_2, \end{aligned} \quad (3.23)$$

y además

$$D_1 + D_2 = \mathcal{E}_i; \quad (3.24)$$

lo cual significa que en este problema se pueden separar las variables.

Nótese que las ecuaciones (3.23) son idénticas a la ecuación de Schrödinger de la partícula en una caja unidimensional y están sujetas a las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned}\Psi(0, x_2) &= 0 & \Psi(L, x_2) &= 0, \\ \Psi(x_1, 0) &= 0 & \Psi(x_1, L) &= 0,\end{aligned}\quad (3.25)$$

o, lo que es lo mismo:

$$\begin{aligned}F(0) &= 0 & F(L) &= 0, \\ G(0) &= 0 & G(L) &= 0.\end{aligned}\quad (3.26)$$

Recordando la forma de los valores propios y funciones propias de la ecuación de la partícula en la caja unidimensional podemos escribir las soluciones para $F(x_1)$ y $G(x_2)$ así:

$$F(x_1) = \left[\frac{2}{L}\right]^{\frac{1}{2}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_1\pi}{L}x_1\right) \quad D_1 = \frac{n_1^2\pi^2\hbar^2}{2m_1L^2}, \quad (3.27a)$$

$$G(x_2) = \left[\frac{2}{L}\right]^{\frac{1}{2}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_2\pi}{L}x_2\right) \quad D_2 = \frac{n_2^2\pi^2\hbar^2}{2m_2L^2}, \quad (3.27b)$$

Entonces, las soluciones de (3.19), las funciones que representan los estados estacionarios y los respectivos valores propios, son:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \left[\frac{2}{L}\right] \operatorname{sen}\left(\frac{n_1\pi}{L}x_1\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n_2\pi}{L}x_2\right), \quad (3.28a)$$

$$\mathcal{E}_{n_1, n_2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2L^2} \left[\frac{n_1^2}{m_1} + \frac{n_2^2}{m_2}\right] \quad (3.28b)$$

Para este sistema tenemos dos variables y hemos hallado que tanto la función de onda como los valores propios dependen de dos números cuánticos.

Los gráficos de la energía correspondiente a un sistema de varias partículas suelen hacerse de dos maneras distintas. La primera representación consiste en señalar con una línea el valor correspondiente de energía, indicando sobre ella los números cuánticos que definen el estado. En la siguiente gráfica hemos dibujado el caso en que las dos masas son iguales $m_1 = m_2$, por lo cual la energía de estados como $(1, 2)$ y $(2, 1)$, $\mathcal{E}_{1,2}$ y $\mathcal{E}_{2,1}$ por ejemplo, es la misma; es decir, que aparecen un par de estados degenerados :

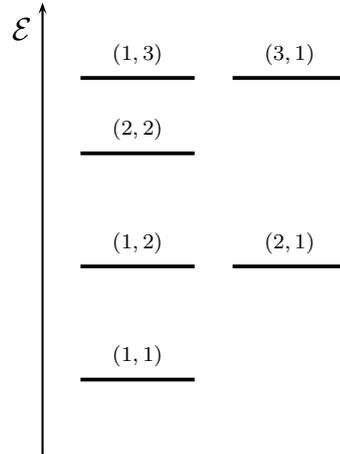


Figura 3.3: Energía de los seis primeros estados estacionarios para dos partículas en una caja unidimensional (Nótese que la gráfica no está a escala).

La segunda consiste en dibujar la “energía” del sistema en referencia a cada una de sus componentes. De esta manera el estado basal y el primer estado excitado se representan así:

En este caso la línea corresponde a la contribución asociada con cada número cuántico, cuales números cuánticos se usan queda indicado por una flecha u otro símbolo sobre el respectivo “nivel”. Por lo general en los distintos ejemplos de aplicación se supone la existencia de un principio de exclusión de Pauli que prohíbe usar más de dos veces cada número cuántico.

Las funciones de onda correspondientes a los dos estados representados en la gráfica anterior serán:

$$\begin{aligned} \Psi_{1,1}(x_1, x_2) &= \left[\frac{2}{L} \right] \text{sen} \left(\frac{\pi}{L} x_1 \right) \text{sen} \left(\frac{\pi}{L} x_2 \right) \quad \text{y} \\ \Psi_{1,2}(x_1, x_2) &= \left[\frac{2}{L} \right] \text{sen} \left(\frac{\pi}{L} x_1 \right) \text{sen} \left(\frac{2\pi}{L} x_2 \right), \end{aligned} \quad (3.29)$$

Ejercicio 5. Suponga que en la caja tridimensional de lados a , b y c hay dos partículas de masas m_1 y m_2 que no interactúan mutuamente. Dé la solución para el problema de valores propios de la energía de ese sistema.

Ejercicio 6. Analice si ocurre degeneración de los niveles de energía del problema 3 en las siguientes situaciones:

- (a) Suponiendo que las masas de las dos partículas son iguales.
- (b) Suponiendo que las masas son iguales y que la caja es cúbica.
- (c) Suponiendo que las masas son distintas y que todos los lados de la caja son distintos.
- (d) Suponiendo que las masas de las dos partículas son distintas y que la caja es cúbica.

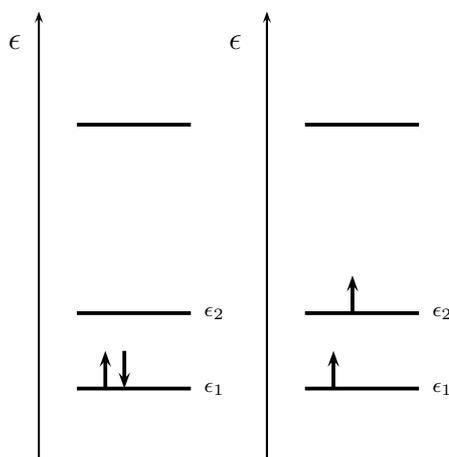


Figura 3.4: Diagrama de energía para un sistema de dos partículas idénticas: Izquierda, el estado basal (1,1). Derecha, uno de los dos primeros estados excitados: (1,2).

Ejercicio 7. Calcule la energía del estado basal de un sistema de seis partículas de una u.m.a., no interactuantes, pero sujetas al principio de Pauli, en una caja cúbica con lados de 10 \AA .

Ejercicio 8. Suponga ahora que en la caja unidimensional hay N partículas que no interactúan mutuamente (independientes). Escriba el hamiltoniano del sistema y dé la solución para la ecuación de valores propios de la energía.

Ejercicio 9. Use el modelo de varias partículas en una caja unidimensional para calcular aproximadamente la energía y la longitud de onda de la luz necesaria para excitar un electrón del 1,3,5-hexatrieno en estado basal, desde el nivel de energía más alto ocupado (HOMO) al nivel de energía más bajo desocupado (LUMO). Compare su resultado con el valor experimental ($\approx 2680 \text{ \AA}$) y discuta sobre las limitaciones de esta predicción.

Ejercicio 10. Haga los ejercicios 25, 26, 27, 30, 31 y 34. (págs. 462-466) del libro de Cruz, Chamizo y Garritz (Diana Cruz-Garritz and Garritz 1987).

Como guía para la resolución de estos otros problemas relacionados ver las referencias: (Levine 2001; Pauling and Wilson 1935; Merzbacher 1961; Pilar 1969; Schiff 1968; Pilar 1990)

Capítulo 4

El Espín Electrónico.

4.1. Preámbulo

En este capítulo veremos como incorporar el espín electrónico dentro de la formulación tipo Schrödinger que hemos empleado de la teoría cuántica. Partiremos de la presentación e interpretación del famoso experimento de Stern-Gerlach (Gerlach and Stern 1922), el cual dió origen al concepto de *espín*; cuya primera presentación fué hecha por Uhlenbeck y Goudsmit (Uhlenbeck and Goudsmit 1926) muy en el espíritu de la “vieja mecánica cuántica” para conciliar ciertos resultados espectroscópicos. Antes de esto presentaremos un breve resumen de hechos que tan sólo la proposición de una nueva propiedad, el *espín*, pudo explicar.

Desde 1913, fecha de publicación del primer artículo de la trilogía de Bohr (Bohr 1913), hasta 1924 los estudios cuánticos de sistemas atómicos se desarrollaron únicamente con base en tres números cuánticos n , l y m_l . Estos tres números habían surgido paulatinamente, el primero del modelo de Bohr y los dos siguientes como fruto del trabajo realizado por A. Sommerfeld para generalizar las suposiciones de Bohr en un contexto relativista. El modelo *ab initio* propuesto por Schrödinger en 1925 logró englobar buena parte de los resultados de la teoría atómica de Bohr-Sommerfeld, incluido un origen no ambiguo para los tres números cuánticos y sus valores, y a la vez dar cuenta del espectro de líneas del átomo de hidrógeno y otras especies monoeléctricas. No obstante, había algunos aspectos que ni la teoría de Bohr-Sommerfeld, ni la de Schrödinger podían explicar. Por ejemplo, si se examina incrementando sustancialmente la resolución el espectro del hidrógeno, particularmente la línea correspondiente a la primera transición de la serie de Balmer (H_α), $2s \rightarrow 3p$, no se observa una sino dos líneas cuyas longitudes de onda están separadas apenas por tres décimas de angstrom. Esta separación decrece considerablemente cuando nos desplazamos hacia regiones de menor longitud de onda. El uso de aparatos que permitían una mayor resolución reveló la existencia de más *estructura fina*; es decir, de pequeños desdoblamientos de algunas líneas espectrales.

De manera similar, algunas líneas de los espectros de los metales alcalinos también resultaron ser dobletes. Un ejemplo famoso, citado por la mayoría de libros que tratan el asunto, es el de la línea amarilla del espectro del sodio (línea D) que presenta un notable desdoblamiento de 6 \AA .

Pero estos no eran los únicos problemas que permanecían sin explicación, otra dificultad que también estaba relacionada con los espectros de emisión de los elementos aparecía cuando éstos eran tomados en presencia de campos magnéticos (Efecto Zeeman (Herzberg 1937)). Dado que los átomos poseen un momento magnético relacionado con la interacción electrón-núcleo, debe presentarse a su vez una interacción entre el campo magnético del átomo y un campo magnético externo. El efecto de esta interacción sería levantar la degeneración de los estados energéticos, ya que el campo diferencia una dirección del espacio, disminuyendo la simetría de esférica a cilíndrica. En el caso del átomo de hidrógeno el espectro debería modificarse y aparecer una serie de tripletas correspondientes a estados triplemente degenerados (estados p), sin embargo, cuando el espectro se tomaba en campos magnéticos fuertes la mayoría de las líneas aparecían como dobletes y multipletes de ordenes superiores. Estos últimos casos no podían explicarse como simples levantamientos de la degeneración y se conocían como efecto Zeeman anómalo.

Fenómenos como este, no podían ser entendidos en términos de la vieja mecánica cuántica o de la naciente teoría cuántica, por lo que surgieron diversas explicaciones *ad hoc*, entre ellas la de suponer que un átomo podía existir en dos formas diferentes como el caso del orto helio y el parahelio citado por Herzberg (Herzberg 1937, pag. 64). Aunque soluciones de este tipo lograban explicar a medias estos fenómenos, la sensación de que algo faltaba era cada día más fuerte. De manera que todo parecía indicar que lo que se tenía entre manos era la existencia de una *nueva propiedad*.

4.2. El experimento de Stern y Gerlach

Otro hecho que no era factible explicar y por lo tanto se consideraba como una anomalía fué el experimento de Stern y Gerlach (1922). Para comenzar debemos recordar que un haz de dipolos magnéticos, cualquiera que sea su naturaleza, es deflectado cuando atraviesa un campo magnético no uniforme. En este experimento se hacía pasar a través de un campo magnético no homogéneo¹ un rayo de átomos de plata. Se encontró que el rayo se dividía en dos partes, una en la dirección del campo aplicado y otra en el sentido opuesto. Los dos rayos producían manchas con la misma intensidad sobre una placa fotográfica empleada como detector; es decir el mismo número de átomos se desviaba en las dos direcciones (ver figura 1.). El experimento se ha repetido cambiando el tipo de átomo o bien empleando partículas subatómicas como electrones, en todos los casos cuando no hay campo se tiene una única mancha en la placa fotográfica o detector, cuando el campo magnético se activa se observa la división del haz en dos o más rayos, dos para átomos de plata, átomos de sodio o electrones y tres para átomos de Helio o de Zinc, por ejemplo.

La repetición del experimento, en el caso de electrones, sobre el rayo superior o el inferior mostraba que no habían nuevas divisiones, en cada caso sólo quedaban partículas de una clase que se alineaban con el campo magnético bien paralela o antiparalelamente (arriba y abajo) según el rayo que se hubiese escogido. Insistimos no había una nueva división.

¹Un campo magnético homogéneo orienta los dipolos magnéticos pero no ejerce fuerzas traslacionales, un campo magnético no homogéneo si ejerce una fuerza traslacional.

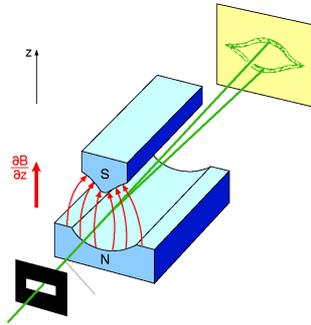


Figura 4.1: Diagrama del experimento Stern-Gerlach, campo magnético en z para un haz de electrones.

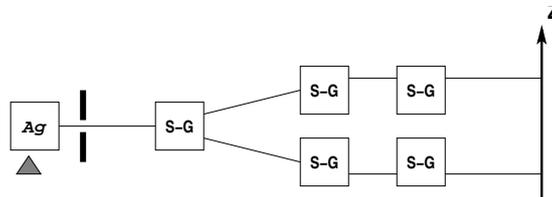


Figura 4.2: Diagrama del experimento Stern-Gerlach, campo magnético en z .

Sin embargo, un nuevo experimento, sobre cualquiera de los dos rayos anteriores, ahora con los magnetos orientados en una dirección perpendicular a la inicial, daba lugar a una nueva división de los rayos en la nueva dirección (digamos adelante y atrás). De nuevo, sobre cualquiera de estos rayos podía volverse a repetir el experimento en la dirección adelante-atrás sin que se presentase división alguna. Sin embargo, y en forma sorprendente, si el primer experimento – en la primera dirección, arriba-abajo– se repetía sobre cualquiera de los rayos del segundo experimento, ambos se volvían a separar en dos componentes (arriba y abajo), descartando así la posibilidad de que se tratase de dos estados separables por su energía.

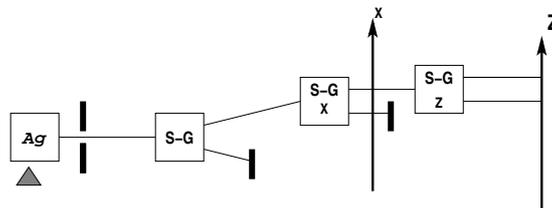


Figura 4.3: Experimento Stern-Gerlach, campo magnético en z y x .

El valor medido para este “momento magnético” en la dirección del campo era alrededor de:

$$\mu_z = \frac{e\hbar}{m_e c} = 0,917 \times 10^{-20} \text{ erg gauss}^{-1} = 1 \text{ Magnetón de Bohr.} \quad (4.1)$$

Este es el valor que da cuenta de la separación medida entre las dos manchas

para un haz de electrones de velocidad conocida, que atraviesa un campo de intensidad también conocida a través de una distancia dada. De acuerdo con la teoría electromagnética clásica, el momento magnético μ de una carga en movimiento está asociada con el momento angular \vec{L} a través de la relación:

Momento angular: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, y Momento magnético angular: $k \cdot \vec{L} = \vec{\mu}$

$$\mu_z = \frac{e\vec{L}}{m_e c}. \quad (4.2)$$

Si el resultado del experimento fuese debido a una carga girando, las anteriores ecuaciones implican que esta carga tendría una componente en z (aquella a lo largo de la dirección del campo) para el momento angular distinta de cero. En el experimento de Stern-Gerlach su valor debería ser $\vec{L}_z = \hbar$. Sin embargo, este resultado está en contradicción con lo que se deduce de la función de onda para el átomo de hidrógeno, $\vec{L} = 0$. En otras palabras, el desdoblamiento en Stern-Gerlach no es debido al movimiento relativo del electrón respecto al núcleo.

Los resultados sugieren la existencia de una nueva propiedad de naturaleza vectorial \vec{S} , similar al momento angular, cuyas componentes en la dirección del campo magnético son $\frac{1}{2}\hbar$ y $-\frac{1}{2}\hbar$. Esta nueva propiedad, que comúnmente llamamos *espín*, o por analogía *momento angular magnético intrínseco* o simplemente *momento magnético intrínseco*, es una propiedad fundamental de las partículas, como lo son su carga y su masa.

Fué tratando de conciliar el resultado de Stern-Gerlach con la física clásica, que Uhlenbeck y Goudschmidt propusieron que el electrón dentro del átomo giraba sobre su propio eje con la consecuente aparición de una nueva componente de momento magnético según el electrón girase en un sentido o en otro, a esta propiedad ellos le dieron el nombre de *espín* (de la palabra en inglés "spin" que significa giro). Sin embargo, esta interpretación tiene muy serias inconsistencias. La primera es que si tal giro ocurriese su velocidad debería ser mayor que la de la luz para poder dar cuenta de manera cuantitativa de la separación observada en el experimento (o sea del momento angular intrínseco medido). Otra opción es dejar como límite la velocidad de la luz, pero tendríamos que ajustar la masa del electrón para mantener la magnitud medida y esa nueva masa resulta mayor que la del protón. Por último podríamos dejar la velocidad de la luz y la masa del electrón conocidas en las ecuaciones, en cuyo caso el volumen del electrón, considerado hasta ahora como partícula sin extensión, resultaría muchísimo mayor que el volumen promedio que se asocia a los átomos; el volumen hallado así, sería tan grande que el electrón podría observarse a simple vista (Pilar 1969).

Estamos entonces ante una nueva propiedad, que conserva el nombre de espín, por razones históricas, pero que tiene un origen no clásico y que por lo tanto no puede ser representada por un operador escrito en términos de coordenadas de posición y de momento.

Con el tiempo se descubrió que las demás partículas elementales también poseían esta propiedad y que los valores variaban de unas a otras en dos grandes grupos. Para unas, se hallan valores semienteros: electrón (espín=1/2), el protón, el isótopo de Helio³, y en general todas los núcleos de masa impar. Mientras que para el otro gran grupo, se tiene espín entero o cero: el fotón (espín = 1), el deuterón (espín = 1), la partícula α o núcleo de helio⁴ (espín = 0) y en general partículas de masa par. Los primeros reciben el nombre de *Fermiones* y los segundos de *Bosones*.

4.3. Estados y Operadores.

En el experimento de Stern-Gerlach vimos que la componente del “momento magnético intrínseco” en la dirección del campo externo puede tomar únicamente dos valores, correspondientes a que se disponga paralela o antiparalelamente al campo. Definiremos un *momento angular intrínseco* S_z , correspondiente a la componente μ_z del “momento magnético” que se detecta en el experimento².

Lo que el experimento nos dice es que la propiedad S_z puede tomar únicamente dos posibles valores, λ_1 y λ_2 ; digamos que $\lambda_1 = -\lambda_2$ ya que el rayo es desplazado en igual magnitud en las dos direcciones. Lo que hacemos con un experimento de este tipo es determinar el valor de una propiedad que tratamos de observar, en el experimento encontramos que la mitad de las partículas va hacia arriba y la otra mitad hacia abajo (en la dirección z). De manera que no podemos decir cómo estaba el sistema antes de medir. Si repetimos el experimento sobre cualquiera de los dos rayos verificamos que la propiedad S_z tiene un valor: λ_1 o λ_2 , según el rayo que hallamos escogido, sin que aparezca un nuevo desdoblamiento. En este caso la segunda observación (medida) no perturba el sistema y obtenemos el mismo valor. Podemos seguir repitiendo el experimento sin que el resultado cambie. Pero, si variamos la orientación del magneto, por ejemplo si ponemos los magnetos en la dirección x , el segundo par de magnetos desdobra de nuevo cualquiera de los dos rayos; ahora hacia adelante y hacia atrás (en la dirección x). Una nueva medida de S_z sobre cualquiera de los dos nuevos rayos nos deja ver que la medida en x perturbó de tal manera el sistema que perdimos toda información sobre la propiedad S_z , pues de nuevo al medir en esta última dirección tenemos que el rayo se desdobra en dos, ambos con igual probabilidad³. En otras palabras, una partícula con una componente S_x bien definida resulta tener componentes en la dirección z , S_z , con valores λ_1 o λ_2 con 50% de oportunidad cada uno.

Si el sistema está en un “estado puro” medidas repetidas de la misma propiedad nos dan el mismo valor, por lo que decimos que el sistema está en un estado propio del operador.

Nuestra observación trata de ordenar los resultados en categorías. El resultado es en general incierto, en el sentido que no sabemos cuál de los dos resultados va a dar; es decir, el valor de la propiedad S_z está indeterminado. A su vez, el estado en que se halla el sistema antes de medir está relacionado por los valores p_1 y p_2 que indican el peso relativo con que se presenta cada uno de los dos resultados posibles. En este caso ambos iguales al 50%.

Si regresásemos a 1921 y quisiésemos proponer un modelo para estos resultados deberíamos proceder, más o menos, de la siguiente manera: A cada una de las dos observaciones: λ_1 y λ_2 , le corresponde un estado diferente, un *estado puro*, los cuales representamos mediante vectores unitarios o su respectiva representación matricial: $\vec{\alpha}(\uparrow) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ y $\vec{\beta}(\downarrow) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. En otras palabras según el primer postulado cada estado del sistema es representado por un objeto matemático y para ello proponemos el uso de vectores normalizados. Cualquier otro estado, por ejemplo aquel en que se halla antes de medir, lo representaremos por un

²El que se llame a esta propiedad un “momento angular intrínseco” se debe también a que los operadores con que se representa tienen propiedades de conmutación análogas a las de los operadores que permiten cuantificar el momento angular de una partícula que efectivamente realiza un movimiento de giro.

³Este es un ejemplo paradigmático de un experimento que se emplea para refutar la pretendida objetividad científica, pues el objeto cambia cuando interactuamos con él. De manera que lo que sabemos de él no es independiente de lo que le hallamos hecho ¿Qué es lo que realmente sabemos?

vector $\vec{\Psi}$ y corresponde a un *estado mezclado*, con componentes c_1 y c_2 de cada estado puro: $\vec{\Psi} = c_1\vec{\alpha} + c_2\vec{\beta} = c_1\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$.

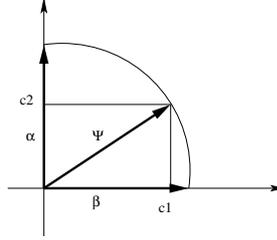


Figura 4.4: Representación vectorial del estado mezclado.

Como estamos trabajando con vectores es posible definir un producto escalar entre ellos que corresponde a la proyección del uno sobre el otro, el cual da como resultado un número, en caso de matrices es necesario considerar la traspuesta correspondiente para que la multiplicación esté bien conformada. Así:

$$\begin{aligned} \vec{\alpha} \cdot \vec{\alpha} = 1, & \quad \text{ó} \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1, \\ \vec{\beta} \cdot \vec{\beta} = 1, & \quad \text{ó} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1, \end{aligned} \quad (4.3)$$

El caso cruzado nos lleva a:

$$\begin{aligned} \vec{\alpha} \cdot \vec{\beta} = \vec{\beta} \cdot \vec{\alpha} = 0 & \quad \text{ó} \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Es decir, los vectores $\vec{\alpha}$ y $\vec{\beta}$ son ortonormales. Si hacemos el producto interno para un estado mezclado, que suponemos normalizado, tendremos:

$$\vec{\Psi} \cdot \vec{\Psi} = (c_1\vec{\alpha} + c_2\vec{\beta}) \cdot (c_1\vec{\alpha} + c_2\vec{\beta}) = c_1^2 + c_2^2 = 1, \quad (4.5)$$

o alternativamente⁴:

$$\vec{\Psi} \cdot \vec{\Psi} = \left(c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \cdot \left(c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) = \begin{pmatrix} c_1 & c_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (4.6)$$

En el experimento el observador interactúa con el sistema y las partículas en el estado mezclado, $\vec{\Psi}$, son divididas en los estados puros: $\vec{\alpha}$ y $\vec{\beta}$ como resultado de esa interacción. Aunque para una partícula en especial no podemos decir a que estado la enviará la intervención del observador. El proceso de clasificación lo podemos asociar con la proyección del estado mezclado $\vec{\Psi}$ sobre los vectores $\vec{\alpha}$ o $\vec{\beta}$. Para ello podemos definir un operador de proyección que seleccione la parte de $\vec{\alpha}$ así:

$$\hat{P}_1 \vec{\Psi} = c_1 \vec{\alpha} \quad \text{ó} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

⁴Nótese que en la representación matricial el estado mezclado corresponde al vector columna: $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$

De igual forma para la proyección sobre $\vec{\beta}$,

$$\hat{\mathcal{P}}_2 \vec{\Psi} = c_2 \vec{\beta} \quad \text{ó} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ c_2 \end{pmatrix} = c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Si tomamos el producto interno del vector que representa el estado mezclado con cada una de las proyecciones obtenemos el peso de cada proyección, es decir, el número de veces que se obtiene cada medida, p_1 y p_2 :

$$\begin{aligned} \Psi \cdot \hat{\mathcal{P}}_1 \Psi &= (c_1 \vec{\alpha} + c_2 \vec{\beta}) \cdot c_1 \vec{\alpha} = c_1^2 = p_1 \\ \Psi \cdot \hat{\mathcal{P}}_2 \Psi &= (c_1 \vec{\alpha} + c_2 \vec{\beta}) \cdot c_2 \vec{\beta} = c_2^2 = p_2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Ejercicio Reconstruya los resultados de (4.9) empleando notación matricial para los estados y los operadores de proyección definidos en (4.7) y (4.8).

Nótese que el peso relativo de cada medida es el cuadrado del coeficiente con que cada estado puro contribuye al estado mezclado. Dado que la suma de los cuadrados de estos coeficientes es igual a la unidad, ecuación (4.5), p_1 y p_2 corresponden a la probabilidad de cada estado puro. La probabilidad total es por lo tanto igual a la unidad: $p_1 + p_2 = 1$.

Si somos capaces, como en 1925, de dar el gran salto imaginativo y creador que caracterizó los desarrollos de la teoría cuántica en aquellos días, estas observaciones deberían conducirnos a asociar operadores con las propiedades que medimos; es decir, deberíamos llegar al segundo postulado, el cual tan sólo sería propuesto años después de descubierto el espín. Entonces, si hemos hecho un gran número de medidas y representamos el estado de espín como $\vec{\Psi}$, nos damos cuenta de que el valor promedio o *valor esperado* de la propiedad que llamamos S_z puede ser descrito como:

$$\langle S_z \rangle = p_1 \lambda_1 + p_2 \lambda_2 \quad (4.10)$$

como la probabilidad de cada medida está dada por la ecuación (4.9)

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= (\vec{\Psi} \cdot \hat{\mathcal{P}}_1 \vec{\Psi}) \lambda_1 + (\vec{\Psi} \cdot \hat{\mathcal{P}}_2 \vec{\Psi}) \lambda_2 \\ &= \vec{\Psi} \cdot [\lambda_1 \hat{\mathcal{P}}_1 + \lambda_2 \hat{\mathcal{P}}_2] \vec{\Psi}. \end{aligned}$$

Si reemplazamos los operadores de proyección por su expresión matricial y recordamos que las dos medidas son iguales en magnitud, pero de signo contrario tendremos:

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \vec{\Psi} \left[\lambda_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \lambda_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \vec{\Psi} \\ &= \vec{\Psi} \left[\lambda_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \vec{\Psi} \\ &= \vec{\Psi} \cdot \hat{\mathcal{S}}_z \vec{\Psi}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

donde $\hat{\mathcal{S}}_z = \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ es el operador asociado con la propiedad S_z que queremos construir. Este vector define una acción sobre la representación de cualquier estado. Lo que hace este operador es proyectar dicha representación

sobre la del estado puro con el valor λ_1 y hallar el peso de ese estado y sumarle el resultado de la misma acción, pero ahora referida al otro estado puro, el correspondiente al otro valor de la propiedad, $\lambda_2 = -\lambda_1$. Como cada estado es igualmente probable, según vimos en el experimento, el valor esperado o promedio debe ser cero.

Empleemos la nomenclatura de *bras* y *kets* propuesta por Dirac y veamos como funciona:

$$\begin{aligned}\langle S_z \rangle &= \langle \Psi | \hat{S}_z | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | (\lambda_1 \hat{\mathcal{P}}_1 + \lambda_2 \hat{\mathcal{P}}_2) | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \lambda_1 \hat{\mathcal{P}}_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \lambda_2 \hat{\mathcal{P}}_2 | \Psi \rangle\end{aligned}\quad (4.12)$$

empleando las definiciones de las ecuaciones (4.7) y (4.8) tenemos:

$$\begin{aligned}\langle S_z \rangle &= \langle \Psi | \lambda_1 c_1 \alpha \rangle + \langle \Psi | \lambda_2 c_2 \beta \rangle \\ &= \langle (c_1 \alpha + c_2 \beta) | \lambda_1 c_1 \alpha \rangle + \langle (c_1 \alpha + c_2 \beta) | \lambda_2 c_2 \beta \rangle \\ &= c_1 \lambda_1 c_1 \langle \alpha | \alpha \rangle + c_2 \lambda_1 c_1 \langle \beta | \alpha \rangle + c_1 \lambda_2 c_2 \langle \alpha | \beta \rangle + c_2 \lambda_2 c_2 \langle \beta | \beta \rangle \\ &= c_1^2 \lambda_1 + c_2^2 \lambda_2 = p_1 \lambda_1 + p_2 \lambda_2 = 0\end{aligned}\quad (4.13)$$

ya que las dos probabilidades son iguales, $p_1 = p_2$, y que las medidas a su vez satisfacen que: $\lambda_1 = -\lambda_2$.

Ejercicio Reconstruya el resultado del valor esperado del operador \hat{S}_z , pero ahora empleando su representación matricial y la correspondiente al estado mezclado: $\hat{S}_z = \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ y $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$, respectivamente.

El operador de espín \hat{S}_z al actuar sobre un vector $\vec{\Psi}$ normalmente produce un nuevo vector $\vec{\Psi}' = \begin{pmatrix} \lambda_1 c_1 \\ \lambda_2 c_2 \end{pmatrix}$. Sólo hay dos casos en que no es así y es cuando lo aplicamos a cualquiera de los estados puros; si tenemos en cuenta que para el electrón $\lambda_1 = \hbar/2$ y $\lambda_2 = -\hbar/2$, cuando $\vec{\Psi} = \vec{\alpha}$ tendremos:

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \vec{\alpha} &= \hat{S}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \lambda_1 \vec{\alpha} = \frac{\hbar}{2} \vec{\alpha},\end{aligned}\quad (4.14)$$

y cuando $\vec{\Psi} = \vec{\beta}$

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \vec{\beta} &= \hat{S}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= -\lambda_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda_2 \vec{\beta} = -\frac{\hbar}{2} \vec{\beta}.\end{aligned}\quad (4.15)$$

Únicamente para estos dos casos sabemos con certeza que la medida de S_z dará λ_1 para α y λ_2 para β . Estos dos casos corresponden a las dos soluciones de la ecuación de valores propios:

$$\hat{S}_z \Psi(\omega) = \lambda \Psi(\omega), \quad (4.16)$$

sólo que en este caso el valor propio, λ , está cuantizado únicamente en dos valores propios (eigenvalues) y por lo tanto hay sólo dos funciones o vectores propios (eigenvectors). De manera análoga esto es lo que se tiene cuando escribimos la ecuación de Schrödinger: $\hat{\mathcal{H}}\Psi = \mathcal{E}\Psi$, donde los valores y vectores propios son los estados energéticos permitidos.

Hasta aquí hemos construido una teoría coherente para la nueva propiedad con sus respectivas formas de representación de los estados y el operador para encontrar la medida. Este ejemplo muestra la esencia de la cuántica, en la medida en que la representación de un estado tiene algo de indeterminado, ya que en general se trata de una “mezcla” o “superposición” de estados puros, en los cuales ese algo si está bien definido.

4.4. Propiedades de los operadores de espín

Usualmente los operadores, así como las propiedades de los mismos no son fáciles de obtener desde primeros principios (*ab initio*), la mayoría de las veces se suele hacer uso de ideas de la física clásica como un caso límite. Sin embargo, para el espín afortunadamente podemos hacerlo de mejor manera.

Como antes nos referiremos al caso del electrón en particular, para el cual tenemos que los valores propios observados, λ_1 y λ_2 , toman –en unidades atómicas– los valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$,

$$\hat{\mathcal{S}}_z\alpha = \frac{1}{2}\alpha \quad \hat{\mathcal{S}}_z\beta = -\frac{1}{2}\beta, \quad (4.17)$$

lo cual significa que el efecto del operador es sólomente multiplicar el vector α por $+\frac{1}{2}$ (o β por $-\frac{1}{2}$) sin alterar su dirección. Por lo tanto si aplicamos el operador dos veces seguidas $\hat{\mathcal{S}}_z\hat{\mathcal{S}}_z = \hat{\mathcal{S}}_z^2$ sobre α obtendremos el mismo vector multiplicado por $\frac{1}{4}$; lo mismo ocurrirá para β . Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{S}}_z^2\alpha &= \hat{\mathcal{S}}_z\left(\frac{1}{2}\alpha\right) = \frac{1}{2}\hat{\mathcal{S}}_z\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\alpha\right) = \frac{1}{4}\alpha, \\ \hat{\mathcal{S}}_z^2\beta &= \hat{\mathcal{S}}_z\left(-\frac{1}{2}\beta\right) = -\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\beta\right) = \frac{1}{4}\beta. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Para un vector arbitrario, $\Psi = c_1\alpha + c_2\beta$, la situación será exactamente la misma, ya que sus dos componentes α y β estarán multiplicadas por $\frac{1}{4}$:

$$\hat{\mathcal{S}}_z^2\Psi = \frac{1}{4}\Psi. \quad (4.19)$$

En otras palabras $\hat{\mathcal{S}}_z^2$ es equivalente a multiplicar por un número, de manera que podríamos escribir $\hat{\mathcal{S}}_z^2 = \frac{1}{4}\hat{\mathcal{I}}$, donde el *operador identidad* $\hat{\mathcal{I}}$ deja cualquier vector del *espacio de espín* inalterado y el factor $\frac{1}{4}$ tan sólo reduce la longitud del vector.

Para encontrar otras propiedades de los operadores debemos tener en cuenta que el espacio es *isotrópico* y por lo tanto podemos decir para las direcciones x y y lo mismo que hemos dicho para la dirección z . Así, si consideramos el cuadrado del operador de espín total $\hat{\mathcal{S}}^2$ tendremos:

$$\hat{\mathcal{S}}^2\Psi = \left(\hat{\mathcal{S}}_x^2 + \hat{\mathcal{S}}_y^2 + \hat{\mathcal{S}}_z^2\right)\Psi = \hat{\mathcal{S}}_x^2\Psi + \hat{\mathcal{S}}_y^2\Psi + \hat{\mathcal{S}}_z^2\Psi = \frac{3}{4}\Psi. \quad (4.20)$$

Este resultado suele escribirse así:

$$\hat{S}^2\Psi = s(s+1)\Psi, \quad (4.21)$$

donde s es el número cuántico de espín que toma el valor $\frac{1}{2}$, además debemos notar que aunque el valor permitido para las componentes del espín es $\frac{1}{2}$, la magnitud del espín total es de la forma $[s(s+1)]^{1/2}$; el lector podrá constatar que esta es una característica particular de los operadores de momento angular en general.

Ahora, si consideramos una dirección arbitraria y denominamos a los cosenos directores que los nuevos vectores conformarán con los ejes originales como: a , b y c (con $a^2 + b^2 + c^2 = 1$), cualquier componente a lo largo de la nueva dirección – y por ende cualquier valor esperado – debe estar relacionada con las direcciones originales x , y y z así:

$$\langle \mathcal{S}'_z \rangle = a\langle \mathcal{S}_x \rangle + b\langle \mathcal{S}_y \rangle + c\langle \mathcal{S}_z \rangle. \quad (4.22)$$

El operador de espín en la nueva dirección z' estará dado por la expresión:

$$\hat{S}'_z = a\hat{S}_x + b\hat{S}_y + c\hat{S}_z. \quad (4.23)$$

Dado que el espacio es anisotrópico sus propiedades deben ser las mismas en cualquier sistema de coordenadas de referencia. No obstante, si se considera la acción de su cuadrado:

$$\begin{aligned} \hat{S}'_z{}^2 &= \left(a\hat{S}_x + b\hat{S}_y + c\hat{S}_z \right) \left(a\hat{S}_x + b\hat{S}_y + c\hat{S}_z \right) \\ &= a^2\hat{S}_x^2 + b^2\hat{S}_y^2 + c^2\hat{S}_z^2 + ab \left(\hat{S}_x\hat{S}_y + \hat{S}_y\hat{S}_x \right) + ac \left(\hat{S}_x\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_x \right) + \\ &\quad + bc \left(\hat{S}_y\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_y \right) \\ &= \frac{1}{4}\hat{I} + ab \left(\hat{S}_x\hat{S}_y + \hat{S}_y\hat{S}_x \right) + ac \left(\hat{S}_x\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_x \right) + bc \left(\hat{S}_y\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_y \right), \end{aligned} \quad (4.24)$$

que debería ser equivalente a $\frac{1}{4}\hat{I}$ para cualquier valor arbitrario de a , b y c , entonces necesariamente debe cumplirse que:

$$\left(\hat{S}_x\hat{S}_y + \hat{S}_y\hat{S}_x \right) = \left(\hat{S}_x\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_x \right) = \left(\hat{S}_y\hat{S}_z + \hat{S}_z\hat{S}_y \right) = 0 \quad (4.25)$$

De manera que si aplicamos sucesivamente los operadores $\hat{S}_y\hat{S}_x$ sobre cualquier vector que represente un estado de espín y luego los aplicamos con el orden trastocado: $\hat{S}_x\hat{S}_y$, y sumamos los dos resultados nos da cero, es decir que nos quedamos sin nada. Las parejas de operadores que tienen esa propiedad se les dice que *anticommutan*.

Para terminar de caracterizar los operadores completamente nos falta establecer que hacen todos ellos sobre los estados de espín α y β , ya que sólo sabemos que: $\hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\alpha$ y $\hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\beta$. A partir de las relaciones de anticomutación (4.25) Wolfgang Pauli propuso las siguientes expresiones para los operadores de espín en las direcciones x y y :

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

Ejercicio Verifique que al aplicar cada uno de los operadores de espín sobre los dos estados $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ y $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ se obtienen los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} \hat{S}_x \alpha &= \frac{1}{2} \beta & \hat{S}_y \alpha &= \frac{1}{2} i \beta & \hat{S}_z \alpha &= \frac{1}{2} \alpha \\ \hat{S}_x \beta &= \frac{1}{2} \alpha & \hat{S}_y \beta &= -\frac{1}{2} i \alpha & \hat{S}_z \beta &= -\frac{1}{2} \beta \end{aligned}$$

Como hemos mencionado anteriormente, no siempre los operadores conmutan, de hecho esa es la excepción, por lo que el resultado de restar el resultado de aplicar dos operadores alternando el orden recibe un símbolo especial. Así aplicar primero \hat{S}_x y luego \hat{S}_y menos el resultado de aplicar primero \hat{S}_y y luego \hat{S}_x se denota como:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x \quad (4.27)$$

Apartir de esas definiciones para cada uno de los operadores de espín es fácil encontrar las siguientes *relaciones de conmutación* que justifican los resultados del experimento de Stern-Gerlach⁵:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = i \hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = i \hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z = i \hat{S}_y. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Estas relaciones son características de todos los operadores de momento angular ($\hat{\mathcal{L}}$) y por supuesto también para el *momento angular intrínseco* del electrón, o dicho de maneja más corta para el espín. Las relaciones de conmutación son fundamentales para la teoría de espectros atómicos y otras ramas de la cuántica. Ellas muestran por ejemplo que sistemas de muchas partículas estarán caracterizados por un espín total resultante de magnitud $[s(s+1)]^{1/2}$, donde S es un semientero ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) y con la componente z tomando valores cuantizados dados por $s, s-1, s-2, \dots, -S$. De nuevo hay que recordar que las reglas que aplican a la combinación de espines son también válidas para el acoplamiento de toda clase de momentos angulares.

El espín tienen dos clases de implicaciones: aquellas que surgen de la necesidad de clasificar estados y aquellas que dependen de pequeñas interacciones que involucran el momento magnético. La primera clase la trataremos en la siguiente sección, mientras que la segunda clase está relacionada con las distintas formas técnicas de resonancia que se emplean en química. Ver por ejemplo (Piela 2007, Pag. 30 y Cap. 12) .

4.5. El espín electrónico y el principio de antisimetría.

En trabajos publicados en 1928, P. A. M. Dirac (Dirac 1928a; Dirac 1928b) realizó un desarrollo cuántico y relativista completo del átomo de hidrógeno, mediante el cual encontró un conjunto de ecuaciones diferente al que hemos visto en el tratamiento de Schrödinger no relativista. En su tratamiento Dirac encuentra de manera natural el número cuántico de espín, sus funciones y la

⁵Se invita al lector a que corrobore las relaciones de conmutación y a reflexionar sobre estos resultados y el experimento que nos planteó el problema.

necesidad de una variable para las mismas, es decir una coordenada más para el electrón. Esta coordenada, sin embargo, es independiente de las coordenadas espaciales de manera que la función de onda resultante para el átomo de hidrógeno depende de cuatro coordenadas, pero “afortunadamente” la parte de espín resulta como una de dos funciones independientes que multiplica la parte espacial que ya conocíamos ⁶:

$$\begin{aligned}\chi(x, y, z, \omega) &= \Psi(x, y, z)\alpha(\omega) \\ \chi(x, y, z, \omega) &= \Psi(x, y, z)\beta(\omega)\end{aligned}\quad (4.29)$$

Las dos funciones de espín $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$ son las funciones propias del operador de espín, que definimos en la sección anterior, que en notación actual se escribe como \hat{S}_z y que tienen como valores propios: $\frac{1}{2}\hbar$ y $-\frac{1}{2}\hbar$ respectivamente ($\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ en unidades atómicas),

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\chi(x, y, z, \omega) &= \hat{S}_z\Psi(x, y, z)\alpha(\omega) = \Psi(x, y, z)\hat{S}_z\alpha(\omega) = \frac{\hbar}{2}\Psi(x, y, z)\alpha(\omega) \\ \hat{S}_z\chi(x, y, z, \omega) &= \hat{S}_z\Psi(x, y, z)\beta(\omega) = \Psi(x, y, z)\hat{S}_z\beta(\omega) = -\frac{\hbar}{2}\Psi(x, y, z)\beta(\omega)\end{aligned}\quad (4.30)$$

Estas funciones de onda monoeléctricas que incluyen la parte de espín $\chi(x, y, z, \omega)$ se conocen con el nombre de *espín orbitales*. En el caso del hidrógeno todo lo que hace el espín es duplicar el número de estados degenerados, ya no serán n^2 , sino $2n^2$ y de esta manera dar cuenta de la estructura fina y del efecto Zeeman anómalo.

Al considerar átomos con más de un electrón el espín llevó a nuevas condiciones sobre la función de onda que es apropiada para representar esos sistemas y también a nuevos conceptos.

Ya hacia 1925 Wolfgang Pauli llamó la atención sobre la notoria analogía que ofrecían los resultados de la distribución de estados energéticos del átomo de hidrógeno con la tabla periódica. En ella hay inicialmente un grupo de dos elementos H y He, seguido de un grupo de 8: Li, Be, B, C, N, O, F y Ne. Lo mismo sucedía con las energías del hidrógeno, dos estados degenerado con $n = 1$ y ocho estados correspondientes a $n = 2$ ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ cada uno con el respectivo número cuántico de espín $\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$). Observó también que la energía para remover un electrón de Li (primer potencial de ionización) es mucho menor que la que se necesita para remover los otros dos. A partir de estas consideraciones Pauli sugirió que estas similitudes indicaba que para aproximar la función de onda de

⁶El operador de energía cinética lo hemos derivado de la relación $E_k = \frac{p^2}{2m}$ reemplazando p por su respectivo operador, sin embargo en la teoría de la relatividad la relación que debemos emplear es $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$, donde c es la velocidad de la luz. Llevar esta ecuación a la forma de operadores conduce a la ecuación de Klein-Gordon. En lugar de ella, Dirac propuso solucionar la ecuación $\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \alpha_x\frac{\partial\Psi}{\partial x} + \alpha_y\frac{\partial\Psi}{\partial y} + \alpha_z\frac{\partial\Psi}{\partial z} + \beta mc^2$, donde $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ y β son constantes, la cual es relativísticamente correcta y cuya solución también debe satisfacer la ec. de Klein-Gordon pues ésta se deriva directamente de la expresión de energía. Las constantes de Dirac resultan ser, no simples escalares sino, matrices 4×4 . De hecho la ecuación de Dirac son en realidad cuatro ecuaciones en una y por tanto tiene cuatro soluciones. En ausencia de un campo magnético las soluciones para bajas energías cinéticas se dividen en dos conjuntos doblemente degenerados, uno asociado a energías cinéticas negativas y el otro a energías cinéticas positivas; del primero sugirió la idea de antimateria, mientras que la doble degeneración condujo al número cuántico de espín, ya que la simetría se levanta al aplicar un campo magnético

un átomo sólo podía emplearse cada función orbital para un único electrón y enunció así el famoso principio de exclusión que lleva su nombre:

En un átomo no puede haber dos electrones con el mismo valor para los cuatro números cuánticos.

Principio que le permitió dar una explicación a la tabla de Mendeleiev a partir de una cierta estructura electrónica.

Después de la consolidación de la nueva teoría cuántica, el mismo Pauli pudo demostrar que su principio era una manifestación particular de una ley mucho más general. A manera de ejemplo consideremos un sistema con dos electrones (He), los estados del sistema en conjunto están representados por funciones que dependen de las coordenadas totales⁷ –espaciales y de espín– de cada electrón: $\Psi(1, 2)$. El principio de indeterminación de Heisenberg nos asegura que no podemos distinguir un electrón de otro, no podemos seguir sus trayectorias individuales como es lo usual con los objetos a escala humana, de manera que la probabilidad de encontrar el electrón 1 en un elemento de volumen alrededor del punto A y el 2 alrededor del punto B es igual a encontrar el electrón dos alrededor de A y el uno alrededor de B, es decir:

$$\Psi^2(1, 2)d\tau_A d\tau_B = \Psi^2(2, 1)d\tau_A d\tau_B, \quad (4.31)$$

lo cual implica que:

$$\Psi(1, 2) = \Psi(2, 1) \quad \text{o} \quad \Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (4.32)$$

De manera que podemos tener dos posibles soluciones. En general podemos definir el operador de permutación de las coordenadas totales de dos electrones i y j , $\hat{\mathcal{P}}_{ij}$ y preguntarnos por sus valores propios. Nótese que la aplicación del operador dos veces no tiene ningún efecto:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{P}}_{ij}\hat{\mathcal{P}}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) &= \hat{\mathcal{P}}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \\ &= \Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N), \end{aligned} \quad (4.33)$$

de manera que el operador de permutación al cuadrado es equivalente al operador identidad, $\hat{\mathcal{P}}_{ij}^2 = \hat{I}$. Si las funciones y valores propios del operador de permutación son Ψ_k y c_k tendremos que:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{P}}_{ij}\Psi_k &= c_k\Psi_k && \text{si volvemos a aplicar el operador tendremos :} \\ \hat{\mathcal{P}}_{ij}^2\Psi_k &= c_k\hat{\mathcal{P}}_{ij}\Psi_k = c^2_k\Psi_k. && \text{Como el operador al cuadrado es la identidad :} \\ \Psi_k &= c^2_k\Psi_k, && \text{o sea que } c^2_k = 1 \rightarrow c_k = \pm 1. \end{aligned} \quad (4.34)$$

De manera que los valores propios del operador de permutación de las coordenadas totales de dos partículas son 1 y -1 . En el primer caso decimos que

⁷En lo que sigue del texto y del curso cada vez que nos reframos a las coordenadas totales de un electrón emplearemos en lugar de la n-tupla (x, y, z, ω) , en coordenadas cartesianas, o $(r, \theta, \phi, \omega)$ en coordenadas esféricas, un número o letra correspondiente al cardinal con que enumeramos los electrones del sistema. Por eso en lugar de escribir: $\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, \omega_1, r_2, \theta_2, \phi_2, \omega_2)$ escribimos simplemente $\Psi(1, 2)$.

En esta supuesta explicación, que la mayoría de los libros de texto de generalidades de la química repite sin crítica alguna, supone sin prueba que la función de onda del sistema polielectrónico es factorizable o más aún que la ecuación de Schrödinger correspondiente al átomo polielectrónico se puede resolver mediante la separación de variables lo cual NO es cierto. Invitamos al lector a reflexionar sobre la “verdadera” explicación a la tabla periódica, es decir por una más rigurosa.

la función es *simétrica* y en el segundo que la función es *antisimétrica* ante el intercambio de las coordenadas totales de cada electrón.

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) &= \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n) \\ \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n) &= \Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n)\end{aligned}\quad (4.35a)$$

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) &= \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n) \\ \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n) &= -\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n)\end{aligned}\quad (4.35b)$$

Con las funciones simétricas, (4.35a), aplicar el operador de permutación no tiene ninguna consecuencia, mientras que en el caso de las funciones antisimétricas, (4.35b), el resultado neto es el cambio de signo de la función original.

En la naturaleza, como dijimos antes, se han identificado dos grandes conjuntos de partículas: aquellas que tienen espín semientero, es decir: $\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}, \dots$ que son conocidas con el nombre de *fermiones*, es el caso de los electrones y los núcleos de masa impar entre otros, y los que tienen espín entero o cero, $0, \pm 1, \pm 2, \dots$, conocidas como *bosones*, tales como los fotones y los núcleos de masa par.

Así podemos proponer un nuevo postulado:

Quinto Postulado

Los estados de los sistemas compuestos por fermiones son representados por funciones antisimétricas ante el intercambio de las coordenadas totales de cualquier par de partículas. Mientras que los sistemas compuestos por bosones, son representados por funciones simétricas ante la permutación de las coordenadas de cualquier par de partículas.

En el caso de las funciones electrónicas de átomos y moléculas es común trabajar en primera instancia sin tener en cuenta el espín y luego agregarlo a la función. Esta simplificación y otras que veremos más adelante permiten escribir las funciones de onda electrónicas como productos de funciones mono-electrónicas: espín-orbitales, atómicos o moleculares; estos productos son luego modificados de manera que cumplan con la condición de que sean antisimétricos. Desafortunadamente muchos textos olvidan esto, y emplean una notación y un lenguaje que dan a entender que efectivamente es posible diferenciar los electrones y que las funciones de onda correspondientes no deben ser antisimétricas, ni siquiera simétricas. Simplemente estos requerimientos son olvidados por completo, a pesar de que emplean la propiedad de espín para explicar uno u otro comportamiento.

Capítulo 5

El Átomo de Hidrógeno

5.1. Preámbulo

Estudiaremos con bastante detalle el ejemplo del átomo de hidrógeno dentro del marco de la teoría cuántica. La justificación para hacerlo con tanto detalle proviene de muchas razones, entre las cuales podemos citar:

- En primer lugar, porque es el sistema más sencillo que puede empezar a llamarse de interés químico, al cual se pueda aplicar la metodología de la teoría cuántica, sin que el trabajo se oscurezca por aproximaciones.
- En segundo lugar, porque es uno de los muy pocos casos de interés en química para el cuales es posible obtener una solución analítica exacta de la Ecuación de Schrödinger.¹
- En tercer lugar, porque gran cantidad de la teoría desarrollada sobre átomos y moléculas desde 1930 hasta nuestros días se fundamenta en las soluciones a la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno².
- En cuarto lugar, porque en el proceso de generación de lenguaje sobre átomos y moléculas, que se ha basado en el átomo de hidrógeno y en la difusión de los resultados de este proceso en los libros de texto, se ha generado una enorme cantidad de torpezas, de fábulas, de ideas imprecisas, de pseudoconceptos, etc., que plagan la química contemporánea.

Es importante por lo tanto que el estudiante se familiarice desde el principio con las soluciones completas del átomo de hidrógeno, vea cómo surgen los números cuánticos, qué son los orbitales, cuál es su simetría, sus valores de energía, etc.

¹Esto es una consecuencia directa del problema de separación de variables. Son pocos casos de interés químico en que se pueden separar las coordenadas de los distintos componentes del sistema. En el caso del átomo de hidrógeno, debido a su simetría y a tener un solo electrón, esto es relativamente fácil.

²Ya que es relativamente fácil obtener las soluciones exactas para el átomo de hidrógeno, un método razonablemente común para aproximarse a las soluciones de un problema complejo es buscar uno fácil al cual se parezca y construir las soluciones del difícil a partir de las del fácil, modificando lo necesario. Así, el método de buscar soluciones aproximadas a un átomo con N electrones es buscar las soluciones para un átomo con 1 electrón y tratar de ensamblarlas N veces. La mayor parte de las ideas de la química en el Siglo XX parten de este tipo de aproximación, que los jóvenes aprenden en el bachillerato, como la técnica de “llenar orbitales” para representar átomos de N electrones como ensamblajes de N átomos monoeléctricos.

Vamos a desarrollar la solución cuántica de este átomo en varias versiones, de creciente nivel de complejidad y detalle, a la manera en que se dibujan los mapas de un territorio: primero un vistazo muy de lejos, a una escala pequeña, en que sólo se vean los aspectos más sobresalientes y generales; luego un vistazo a una escala mayor en la cual se vean algunos detalles más y, así sucesivamente, hasta llegar a la escala más detallada, en la cual se perciban todos los detalles, aunque sea más difícil ver en ella las relaciones globales. Nuestra primera versión será como la vista de un territorio desde un satélite, la segunda desde un globo a gran altura y finalmente descenderemos del globo, para recorrer a pie el territorio, viendo todos sus detalles y accidentes geográficos.

No debemos engañarnos. El tratamiento cuántico del átomo de hidrógeno es un tratamiento matemático. De hecho, se trata simplemente de escribir el hamiltoniano para este átomo, y de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para él, encontrando así las funciones de onda y los valores de la energía compatibles con ella. Es decir, consiste en resolver una ecuación diferencial y analizar las soluciones. Esto sólo puede hacerse bien en el ámbito de la matemática. Y sólo haciendo el tratamiento matemático completo y analizando sus detalles podremos entender lo que pasa. Las sucesivas aproximaciones pueden ayudar a entender de qué se trata, pero nada nos exime de ver el tratamiento completo. Un químico que no lo entienda permanecerá científicamente antes del siglo XX. Uno que reemplace el tratamiento matemático por generalidades, por metáforas o simples analogías, corre el peligro de quedarse en la fábula y no en el conocimiento. Iniciar la lectura de este capítulo exige estar dispuesto a llegar hasta el final.

5.2. Un Vistazo desde el satélite

A manera de mapa presentaremos en esta sección un vistazo rápido y global de lo que es necesario hacer y lo que se obtiene al hacerlo.

La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno.

El mejor conocimiento teórico que podemos tener de un átomo de hidrógeno proviene de plantear su ecuación de Schrödinger, para el caso independiente del tiempo:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_i = \mathcal{E}_i\Psi_i. \quad (5.1)$$

y de resolverla, para obtener las funciones propias Ψ_i , y los valores propios \mathcal{E}_i . Estas funciones propias tendrán toda la información que podamos manejar teóricamente sobre el sistema. Para resolver la ecuación de Schrödinger se sigue un procedimiento estándar de separación de variables que, en coordenadas esféricas, es fácil dado que los átomos son sistemas de simetría esférica.

La función de onda para el átomo de hidrógeno.

La función $\Psi(r, \theta, \phi)$ depende de las tres coordenadas (polares) del electrón y se separa en tres factores, cada uno de los cuales depende de una sola de ellas:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (5.2)$$

Hay una infinidad de funciones que son solución de la ecuación de Schrödinger. En realidad, hay una infinidad de ellas para cada uno de los tres factores: la

función radial $R(r)$, y las dos funciones angulares, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\varphi)$. Cada una de estas funciones se identifica por un número entero, de manera que requerimos tres números enteros para saber a qué función de onda particular y, por consiguiente, a que estado específico del sistema nos referimos. Estos tres enteros se denominan números cuánticos, se indican por las letras n , l y m y están asociados con las funciones, $R(r)$, $\Theta(\theta)$ $\Phi(\varphi)$ respectivamente. El número cuántico n puede tomar valores positivos desde 1 hasta $+\infty$, l valores positivos desde 0 hasta $+\infty$, y m valores positivos o negativos (de $-\infty$ a $+\infty$) y cero. Sin embargo, los tres números cuánticos están interrelacionados, para una función de onda dada —es decir para un estado dado— los números l y m deben tener valor absoluto menor que n . Todas estas condiciones resultan del proceso de resolución de la ecuación de Schrödinger, como veremos más adelante en detalle. De acuerdo con esto, las primeras funciones de onda para el átomo de hidrógeno son:

$$\begin{aligned}\Psi_{1,0,0} &= R_{1,0}(r)\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) = \frac{1}{\pi^{1/2}a_0^3}e^{-\sigma} \\ \Psi_{2,0,0} &= R_{2,0}(r)\Theta_{0,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}a_0^3}(2-\sigma)e^{-\sigma/2} \\ \Psi_{2,1,0} &= R_{2,1}(r)\Theta_{1,0}(\theta)\Phi_0(\varphi) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}a_0^3}\sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta\end{aligned}\quad (5.3)$$

donde $\sigma = r/a_0$ y a_0 es un constante que definiremos en la ecuación (5.5).

Las funciones de onda del átomo de hidrógeno son bastante sencillas. La parte angular comienza por ser una constante para los números cuánticos pequeños y luego es una función trigonométrica sencilla elevada a la primera potencia, a la segunda, etc., a medida que van creciendo los números cuánticos l y m correspondientes. La parte radial es una exponencial en r multiplicada por un polinomio de orden cero, de orden uno, de orden dos y así sucesivamente; el orden crece a medida que aumenta el valor de n .

La energía del átomo de hidrógeno.

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, ecuación (5.1), se encuentra que la energía está dada por la expresión:

$$\mathcal{E}_n = \frac{-ke^2}{2a_0} \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (5.4)$$

donde e es la carga del núcleo, $-e$ es la carga del electrón, k es la constante adecuada para ajustar las unidades y n es el número cuántico principal³. a_0 es una constante que tiene unidades de longitud y está dada por:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 ke^2 m_e} = \frac{\hbar^2}{ke^2 m_e} = 5,292 \times 10^{-11} \text{m} = 0,5292 \text{Å} \quad (5.5)$$

Cabe observar con atención que:

³Esta expresión para la energía no es difícil de memorizar. La energía corresponde a la mitad de la energía potencial eléctrica de atracción entre el núcleo y el electrón, puesto que es el producto de las cargas dividido por la “distancia” entre ellas, $n^2 a_0$. Según el teorema del virial asegura que: $E = V/2$. Cabe recordar que en el viejo modelo de Bohr, el radio de cada órbita es, precisamente, $n^2 a_0$

1. La energía es inversamente proporcional al cuadrado del número entero n
2. La energía depende de uno sólo de los tres números cuánticos, el n , o número cuántico principal, que aparece durante la solución de la parte radial de Ψ .
3. La energía es negativa, por lo que existen estados del sistema que son estables.

En resumen tenemos que:

- Lo principal es resolver la ecuación de Schrödinger.
- Como el potencial tiene simetría esférica, es natural usar coordenadas esféricas.
- La solución es una función de onda separable en coordenadas esféricas.
- Como la función se factoriza en tres factores, depende de tres números cuánticos.
- Los números cuánticos toman valores en rangos distintos y están interrelacionados.
- La función de onda es el producto de una exponencial en r , unos polinomios en r y unas funciones trigonométricas en los dos ángulos θ y ϕ .
- La energía sólo depende del número cuántico principal

Esto completa el primer vistazo.

5.3. Vistazo desde el globo

Ahora descenderemos para ver un poco más de cerca el terreno.

La ecuación de Schrödinger

Examinaremos ahora la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_i(r, \theta, \varphi) = \mathcal{E}_i\Psi_i(r, \theta, \varphi). \quad (5.6)$$

concentrándonos en la forma del operador hamiltoniano y la solución de la ecuación electrónica por separación de variables en coordenadas polares.

El operador hamiltoniano

Si tenemos un átomo aislado el operador de energía estará dado por la energía cinética de cada uno de los componentes del sistema y la energía de interacción entre ellos. Es decir tendremos la energía del núcleo, del electrón y su interacción. Por lo tanto podemos escribir el hamiltoniano como la suma de tres partes:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{K}}_n + \hat{\mathcal{K}}_e + \hat{\mathcal{V}} \quad (5.7)$$

La expresión explícita de los operadores de energía cinética puede hallarse a partir de la expresión clásica de la misma y aplicar las reglas de construcción de

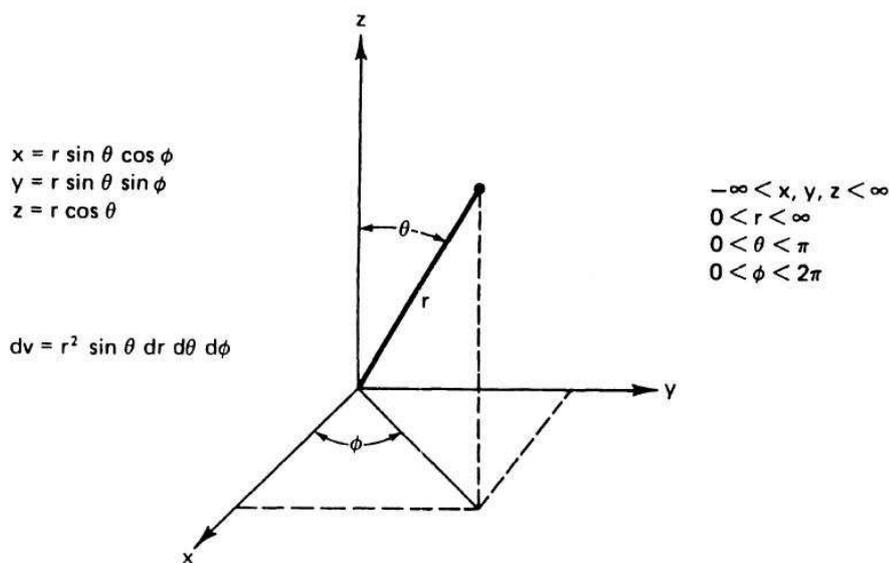


Figura 5.1: Definición de coordenadas polares esféricas

operadores propuestas por Schrödinger⁴, mientras que para construir el operador de interacción debemos tener en cuenta que el sistema comprende dos especies cargadas de manera opuesta y cuya interacción es de tipo coulombico; es decir, la energía de interacción es un potencial electrostático. Explícitamente el operador tendrá la siguiente forma.

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{ke^2}{|\vec{r}_e - \vec{R}_n|} \right\} \quad (5.8)$$

Como puede verse el Hamiltoniano involucra las coordenadas de las dos partículas, es decir seis coordenadas espaciales, las del núcleo: $\vec{R}_n = (x_n, y_n, z_n)$, las del electrón: $\vec{r}_e = (x_e, y_e, z_e)$, la masa del núcleo M y del electrón m_e y la carga del núcleo: $+e$ y del electrón: $-e$.

Solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno.

A partir del hamiltoniano (5.8) reconocemos que la función de onda no depende sólo de tres variables, como afirmamos anteriormente Ec.(5.6), sino que en realidad depende de seis. De manera que, ahora podemos escribir más explícitamente la ecuación de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{R}_n|} \right\} \Psi_i(\vec{R}_n, \vec{r}_e) = \mathcal{E}_i \Psi_i(\vec{R}_n, \vec{r}_e) \quad (5.9)$$

Dado que cada operador Laplaciano es un operador diferencial de segundo orden en tres coordenadas, el primero en las tres coordenadas del núcleo y el segundo en las tres coordenadas del electrón, esta es una ecuación diferencial con derivadas parciales en seis coordenadas. Las mismas seis coordenadas que

⁴Para ello puede consultar el Capítulo de los Postulados de la Teoría Cuántica

están presentes en el denominador del término de energía potencial, dado que este es un vector en tres dimensiones⁵

El procedimiento más utilizado para resolver este tipo de ecuaciones, como hemos visto, consiste en tratar de separar las coordenadas.

Separación de coordenadas nucleares y electrónicas –Primera aproximación–

Un primer paso consiste en separar las coordenadas del núcleo de las coordenadas del electrón⁶. Estrictamente esto no es posible. Lo que puede hacerse es separar las tres coordenadas del centro de masa y otras tres, que se pueden denominar “internas”. Como el núcleo tiene una masa mucho mayor que el electrón, las coordenadas del centro de masa prácticamente coinciden con las coordenadas del núcleo, y las otras tres coordenadas, las internas, serán casi iguales a las del electrón. Si las dos masas fueran casi similares, este no sería un procedimiento apropiado.

Dada esta diferencia entre las masas, puede verse todo el desarrollo de una manera fácil, suponiendo que fijamos el origen de coordenadas en el centro del núcleo. Si hacemos esto, las coordenadas del núcleo permanecerán constantes, el radio vector del núcleo \vec{R}_n , será \vec{O} , con $r = 0$ y los ángulos polares θ y ϕ tendrán un valor indeterminado (o bien todas sus coordenadas cartesianas iguales a cero). Como son constantes, sus derivadas se anularán y el Laplaciano nuclear desaparecerá del hamiltoniano, lo mismo que de la función de onda, con lo cual la ecuación queda:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_e|} \right\} \Psi_i(r_e, \theta_e, \varphi_e) = E_{ei} \Psi_i(r_e, \theta_e, \varphi_e) \quad (5.10)$$

Ahora tenemos sólo tres variables independientes: x_e, y_e, z_e o r_e, θ_e, ϕ_e , que son las tres coordenadas esféricas para el electrón con el núcleo como origen. Por simplicidad, omitiremos el subíndice e en las coordenadas polares. También hemos cambiado \mathcal{E} por E_e para indicar que nos referimos a la energía en esta ecuación restringida. La función de onda ahora es representada por la letra itálica Ψ , en lugar de la mayúscula Ψ para enfatizar que es la solución bajo esta aproximación.

⁵Si utilizamos el Teorema de Pitágoras para expresar el denominador del término de energía potencial en coordenadas cartesianas, es más clara la presencia de las seis coordenadas:

$$|\vec{R}_n - \vec{r}_e| = \sqrt{(x_e - x_n)^2 + (y_e - y_n)^2 + (z_e - z_n)^2}.$$

Al mismo tiempo, el lector puede ensayar la separación de esta expresión en coordenadas cartesianas y ver por qué en este sistema es imposible hacer lo que es tan fácil en coordenadas esféricas. Esto le permitirá sentir un poco más el papel de la simetría en el tratamiento de este tipo de problemas.

⁶Decimos que es una primera aproximación y por lo tanto esto será “un poco incorrecto” ya que se considera que el centro de masas del sistema núcleo-electrón coincide con el núcleo. Esto es inexacto, y por lo tanto incorrecto, pero la aproximación es suficientemente buena (de hecho en varios textos la hacen sin comentarle nada al lector) y nos permite el cálculo del espectro de los isótopos del hidrógeno con suficiente precisión.

Separación de coordenadas electrónicas polares –Primera aproximación–

El paso siguiente consiste en ensayar a factorizar esta función en tres factores, cada uno de ellos dependiente de una sola de las tres coordenadas polares y ver si de esta manera se puede separar⁷ la ecuación (5.10):

$$\Psi_i(r_e, \theta_e, \varphi_e) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (5.11)$$

donde $R(r)$ es una función que depende sólo de r , $\Theta(\theta)$ es una función que depende sólo de θ , y $\Phi(\varphi)$ es una función que depende sólo de φ .

Al reemplazar esta función factorizada en la ecuación de Schrödinger, ecuación (5.10), ésta se separa en tres ecuaciones, cada una de las cuales depende de una sola de las variables. Más adelante veremos con detalle el procedimiento. Por el momento queremos hacer énfasis en que esto es fácil y el resultado son las siguientes tres ecuaciones:

Ecuación radial.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{\beta}{r^2} R(r) + \frac{8\pi^2 m_e}{\hbar^2} \{ \mathcal{E}_e - V(r) \} R(r) = 0 \quad (5.12)$$

Ecuación en θ .

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) + \beta \Theta(\theta) = 0 \quad (5.13)$$

Ecuación en φ .

$$\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi(\varphi) \quad (5.14)$$

donde β y m son dos constantes que aparecen durante el proceso de separación de variables. Las funciones que resulten como soluciones de estas ecuaciones deben satisfacer los requisitos del primer postulado, es decir, deben ser continuas y cuadrado integrables. La cuantización y los valores permitidos para los números cuánticos n , l y m surgen al resolver las ecuaciones (5.12) - (5.14) teniendo en cuenta dichos requisitos.

5.4. El viaje a pie

Vamos ahora a ver la solución detallada de la ecuación de valores propios de la energía para el átomo de hidrógeno, el análisis de los valores de energía y las funciones de onda⁸

5.4.1. El operador hamiltoniano

Para plantear la ecuación que corresponde al átomo de hidrógeno, lo que debemos es escribir el hamiltoniano para este sistema. ¿Qué sabemos de un átomo de hidrógeno que pueda ayudarnos al escribir este hamiltoniano?

⁷En este caso, y en coordenadas esféricas, el procedimiento será exitoso, dado que el Laplaciano puede escribirse como una suma de tres términos que dependen cada uno de ellos de una sola de las variables y el operador de energía potencial depende solamente de la coordenada radial, es decir, el Hamiltoniano puede escribirse como una suma de términos unioordenados

⁸El contenido de esta parte del texto está estrechamente basado en el Capítulo V del libro *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*, Linus Pauling and E. Bright Wilson, (Reimpresión de la edición de 1935, McGraw Hill, Singapur).

1. El átomo de hidrógeno es un sistema compuesto por dos partes bien distinguibles. A una de ellas la denominamos electrón y tiene una masa m_e y una carga $-e$. A la otra la llamamos núcleo y tiene una masa M y una carga $+e$.
2. No hay ninguna evidencia experimental que indique que el átomo tiene propiedades (físicas y químicas) distintas en una u otra dirección⁹. Es por lo tanto, razonable suponer que tiene una simetría esférica.¹⁰ Dicho de otra manera, el átomo es espacialmente isotrópico.
3. Entre las dos cargas eléctricas existe una atracción que sigue la Ley de Coulomb
4. La energía total es la suma de las energías cinética y potencial: $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{K}} + \hat{\mathcal{V}}$.
5. La atracción electrostática entre las dos cargas genera una fuerza de tipo coulombiano. "Clásicamente", esta fuerza está dada por la Ley de Coulomb:

$$\vec{F} = k \frac{(+e)(-e)}{|\vec{r}_e - \vec{R}_n|^2} \quad (5.15)$$

6. La atracción entre las dos cargas genera una energía potencial que equivale a la integral negativa de la fuerza que se ejerce entre ellas. Es la energía que tienen las dos partículas debido a su interacción.

$$V = - \int_{\infty}^{r_e} \vec{F} dr = k \frac{(+e)(-e)}{|\vec{r}_e - \vec{R}_n|} = k \frac{-e^2}{|\vec{r}_e - \vec{R}_n|} \quad (5.16)$$

7. El operador de energía potencial será, por consiguiente, el operador que indica "multiplique por el producto de las cargas y por el inverso de la coordenada radial relativa de una partícula con respecto a la otra".

$$\hat{\mathcal{V}} = k \frac{-e^2}{|\vec{r}_e - \vec{R}_n|} \quad (5.17)$$

8. En esta forma del operador de energía potencial se ve la simetría esférica del potencial. Si imaginamos el átomo en un sistema de coordenadas esféricas polares con su origen en el centro de masa, entonces r será un

Nótese que no es adecuado hablar de "dividir por la distancia". Aquí se trata del operador que representa a esta magnitud, que es multiplicar por una coordenada. La distancia sería el resultado de una medida experimental, o el valor propio o esperado correspondiente a tal propiedad, pero estamos interesados en funciones que sean funciones propias del operador de energía que, por lo general, no lo son del operador de distancia. Por lo tanto, las más de las veces, no tendremos valores bien definidos para la distancia

⁹La simetría esférica es el caso en todos los átomos aislados, en ausencia de campos magnéticos y eléctricos, pero no el de las moléculas. Por ejemplo, una muestra de metano a las condiciones de Bogotá tiene propiedades físicas (densidad, conductividad eléctrica, ...) independientes de la dirección del espacio en la que se tome la medida, sin embargo, el comportamiento químico de dicha sustancia concuerda con la hipótesis de una simetría espacial tetraédrica para sus moléculas y no con la de una simetría esférica planar o de otro tipo. En general, a partir de la consideración de propiedades químicas y espectroscópicas se evidencian simetrías espaciales esféricas para los átomos y simetrías diversas (planas, lineales, trigonales, tetraédricas, ...) diferentes de la esférica para las moléculas

¹⁰Decir que tiene simetría esférica no equivale a decir que sea una esfera. No hay ninguna evidencia experimental que indique que el átomo tiene una superficie tal que, dentro de ella hay átomo y fuera no lo hay. Esto es cierto al menos para el caso de un átomo aislado, que es el que estamos tratando. De un átomo en una molécula se puede decir, con algún abuso de lenguaje, que tiene un tamaño que está definido por sus vecinos. Dicho de una manera un poco ligera, un átomo en una molécula o en un cristal llega hasta donde empiezan sus vecinos. El tamaño del átomo es entonces algo así como el tamaño de la libertad de un ser humano, de la cual también se dice que llega hasta donde empieza la del prójimo.

vector que parte de núcleo y termina en las coordenadas del electrón. El potencial adoptará la forma:

$$\hat{V} = k \frac{-e^2}{|\vec{r}|} \quad (5.18)$$

Es notorio que de las tres coordenadas, r , θ y ϕ , sólo r está presente en el potencial, es decir, el potencial no depende del ángulo desde el cual “miremos” el átomo. La atracción será la misma, cualquiera que sea la dirección desde la cual se analice. Lo único que interesa es la magnitud del vector, dado un valor cualquiera para r , el potencial es el mismo en todas las direcciones. Esto es lo que se entiende por simetría esférica.

9. La energía cinética podrá expresarse como la suma de dos términos, uno por cada una de las dos partes: $\hat{K} = \hat{K}_N + \hat{K}_e$, donde \hat{K}_N representa la energía cinética del núcleo y \hat{K}_e la del electrón.

$$\hat{K}_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 \quad \hat{K}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \quad (5.19)$$

A través de todos estos pasos llegamos a que el hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \hat{K}_n + \hat{K}_e + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - k \frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{R}_n|} \quad (5.20)$$

5.4.2. Solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno

Imaginemos el átomo de hidrógeno como un sistema de dos partículas¹¹, la interacción entre ellas es la debida a la atracción coulombica de cargas eléctricas. Para propósitos de generalidad asignemos al núcleo y al electrón cargas de valor $+Ze$ y $-e$, respectivamente, lo cual nos permitirá extrapolar los resultados que obtengamos a cualquier átomo conformado por un núcleo de número atómico Z y un solo electrón. La expresión de la energía potencial del sistema, en ausencia de campos externos, es $-kZe^2/r$, donde r es la coordenada relativa entre las partes, que por abuso del lenguaje se suele llamar la “distancia” entre el electrón y el núcleo. Si damos a las coordenadas del núcleo y el electrón y a sus masas las etiquetas $x_n, y_n, z_n, x_e, y_e, z_e, M$ y m_e , respectivamente, la ecuación de onda (5.1) tiene la forma:

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial z_n^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial z_e^2} \right) + \hat{V} \Psi_T = \mathcal{E}_T \Psi_T \quad (5.21)$$

en la cual hemos omitido, por brevedad, las variables de la función de onda $\Psi_T(x_n, y_n, z_n, x_e, y_e, z_e)$. El operador de potencial como ya vimos tiene la forma:

$$\hat{V} = \frac{-kZe^2}{\sqrt{(x_n - x_e)^2 + (y_n - y_e)^2 + (z_n - z_e)^2}} \quad (5.22)$$

¹¹Las palabras: partícula, posición, distancia, movimiento, ecuación de onda, aparecen en la referencia original de Wilson y Pauling. Sin embargo, debemos recordar que estas palabras *no* tienen el mismo sentido de la mecánica clásica y que en esa referencia algunos de los términos se usan para establecer un paralelo entre los resultados de la teoría cuántica moderna y los de la teoría cuántica vieja.

Escribimos aquí \mathcal{E}_T y Ψ_T con el subíndice T, para indicar que esas cantidades se refieren al sistema completo con seis coordenadas y por ende son totales.

Para resolver analíticamente la ecuación (5.21) deben separarse las variables. Sin embargo, en este caso no puede hacerse la separación de variables en el sistema original de coordenadas cartesianas, por lo que es necesario primero realizar una transformación de coordenadas (o cambio de variable). En primera instancia haremos un cambio de coordenadas que nos permitirá encontrar dos ecuaciones una que representa al átomo como un todo (como una sola partícula libre en el espacio tridimensional) y otra que representa la interacción entre núcleo y electrón. Podemos llevar a cabo esta separación así porque el operador de energía potencial está dado por una función que sólo depende de las coordenadas de posición relativas de las dos partículas, o sea: $\hat{V} = V(x_n - x_e, y_n - y_e, z_n - z_e)$.

Para efectuar la separación en la ecuación (5.21) definimos las variables x, y, z , que son las coordenadas cartesianas del centro de masas del sistema, y las variables x_i, y_i y z_i , que son las coordenadas cartesianas relativas entre la primera partícula y la segunda. Estas coordenadas están relacionadas con las coordenadas cartesianas de las dos partículas mediante las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{Para las del centro de masa} \quad & \begin{cases} x = \frac{M_n x_n + m_e x_e}{M_n + m_e} \\ y = \frac{M_n y_n + m_e y_e}{M_n + m_e} \\ z = \frac{M_n z_n + m_e z_e}{M_n + m_e} \end{cases} \\ \text{Para las internas cartesianas} \quad & \begin{cases} x_i = x_n - x_e \\ y_i = y_n - y_e \\ z_i = z_n - z_e \end{cases} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Al realizar la transformación $(x_n, y_e, z_e, z_n, y_n, z_n) \rightarrow (x, y, z, x_i, y_i, z_i)$ con base en las ecuaciones que acabamos de definir, (5.23), la ecuación de Schrödinger se transforma en:¹²

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_T} \left[\frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial z^2} \right] + \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial z_i^2} \right) + \\ + \frac{2}{\hbar^2} (\mathcal{E} - \hat{V}) \Psi_T = 0, \end{aligned} \quad (5.24)$$

donde $M_n + m_e = M_T$ es la masa total del sistema, también aparece en esta ecuación el símbolo μ para representar la cantidad

$$\mu = \frac{M_n m_e}{M_n + m_e} = \frac{M_n m_e}{M_T} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_n} + \frac{1}{m_e}, \quad (5.25)$$

que surge del proceso de separación de variables y corresponde a la masa reducida del electrón. –El lector puede consultar los detalles matemáticos de esta

¹²Nótese que hemos escrito la ecuación, no en la forma que había aparecido hasta ahora. $\hat{K}\Psi + \hat{V}\Psi = \mathcal{E}\Psi$, sino en la forma $\hat{K}\Psi + (\mathcal{E} - \hat{V})\Psi = 0$, además se ha dividido a ambos lados por la constante del operador de energía cinética. $\hbar^2/2$

Cuando cambiamos de variable en un problema de cálculo, cambian también los elementos de integración, los límites de integración y las formas de los operadores.

transformación de variables en la primera sección del apéndice A–

En la ecuación (5.24) el operador de energía potencial, \hat{V} , por la definición de las coordenadas internas resulta ser:

$$\hat{V} = \frac{-kZe^2}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}}. \quad (5.26)$$

Como las coordenadas cartesianas internas no tienen la simetría esférica, que es la apropiada, este término impedirá separar ahora cada una de las variables internas. Para solucionar este problema, ahora pasaremos de coordenadas internas cartesianas a coordenadas polares esféricas, $(x_i, y_i, z_i) \rightarrow (r, \theta, \phi)$, definidas por las siguientes relaciones:

$$\text{Para las internas polares} \quad \begin{cases} r \cos \theta \cos \phi = x_i = x_n - x_e \\ r \cos \theta \sin \phi = y_i = y_n - y_e \\ r \sin \theta = z_i = z_n - z_e \end{cases} \quad (5.27)$$

Al cambiar de coordenadas la ecuación (5.24) pasa a ser:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_T} \left[\frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial z^2} \right] + \frac{1}{\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi_T}{\partial r} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial \Psi_T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial \phi^2} \right] + \frac{2}{\hbar^2} (\mathcal{E} - \hat{V}) \Psi_T = 0 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Donde \hat{V} ahora es $\frac{-kZe^2}{r}$, con lo que hemos eliminado el cruce de variables. –El lector puede consultar los detalles matemáticos de esta transformación de variables en la segunda sección del apéndice A–

Notemos que entre el primer paréntesis de la ecuación (5.28) aparece el Laplaciano de Ψ_T en las coordenadas cartesianas x, y y z del centro de masa y que la cantidad encerrada en el segundo juego de paréntesis recto es el Laplaciano de Ψ_T en las coordenadas polares. Ahora intentaremos separar esta ecuación expresando Ψ_T como producto de una función de las variables x, y y z por una función de las variables r, θ y ϕ escribiendo¹³

$$\Psi_T(x, y, z, r, \theta, \phi) = \Omega(x, y, z) \psi(r, \theta, \phi) \quad (5.29)$$

Reemplazando esta ecuación en (5.28) y dividiendo a ambos lados por $\Psi = \Omega \psi$ encontramos una ecuación que es la suma de dos partes, la primera depende solamente de x, y y z y la segunda depende solamente de r, θ y ϕ ; por consiguiente, cada parte debe ser igual a una constante. Las ecuaciones que resultan son:

$$\left[\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2} \right] + \frac{2M_T}{\hbar^2} E_{tr} \Omega(x, y, z) = 0 \quad (5.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_i - \hat{V}) \psi = 0 \end{aligned} \quad (5.31)$$

donde

$$E_{tr} + E_i = \mathcal{E} \quad (5.32)$$

¹³Aquí no escribimos de una vez la función como producto de seis funciones, cada una dependiente de una variable distinta sino que hacemos la separación en dos etapas.

La ecuación (5.30) es idéntica a la ecuación de Schrödinger de una partícula libre, por consiguiente, la energía translacional de movimiento de un sistema es la misma que la de una partícula libre¹⁴ de masa M_T , igual a la suma de masas de las dos partículas, $M_T = M_n + m_e$. En muchos problemas no es importante considerar el estado de movimiento translacional y tampoco se requiere conocer la energía translacional. Por lo que centraremos nuestra atención en la segunda ecuación, la que representa las relaciones internas, (5.31).

En nuestra discusión posterior nos referiremos a E_i , que es la energía del sistema sin la componente translacional, es decir la energía interna, como la energía electrónica, E_e , en acuerdo con la práctica general. Sin embargo, debe recordarse que se trata de la energía de un sistema de dos cargas interactuando mediante un potencial que tiene la forma de una función $V(r, \theta, \phi)$. Ya que el potencial coulombico es función de r solamente¹⁵, podemos escribir $\mathcal{V} = V(r)$.

Para resolver la ecuación (5.31) debemos separar cada una de las variables. Así, si suponemos la factorización de la función interna en coordenadas esféricas.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi), \quad (5.33)$$

y reemplazamos esto en la ecuación (5.31) y dividimos por $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2 R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \Theta(\theta) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{1}{r^2 \Phi(\varphi) \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_e - \hat{\mathcal{V}}) = 0. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Si multiplicamos la ecuación anterior por $r^2 \sin^2 \theta$, obtenemos como tercer sumando un término que es una función que depende solamente de ϕ , el cual es igual al negativo de la suma de los términos restantes, que son independientes de ϕ . Por consiguiente, el tercer sumando debe ser igual a una constante a la que llamaremos $-m^2$;

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m^2. \quad (5.35)$$

La ecuación para θ y r puede reescribirse, si reemplazamos (5.35) en (5.34) y dividimos por $\sin^2 \theta$, así:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{\Theta(\theta) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) \\ - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E_e - \hat{\mathcal{V}}) = 0 \end{aligned} \quad (5.36)$$

La parte de esta ecuación que corresponde a los términos segundo y tercero es independiente de r y el resto de la ecuación es independiente de θ , de modo que podemos igualar cada una de dichas partes a una constante. Si hacemos que los términos dependientes de θ sean iguales a una constante $-\beta$ y los dependientes

¹⁴La ecuación de la partícula libre es como la de la partícula en una caja tridimensional de caras rectangulares, pero suponiendo que los lados de la caja tienen longitud infinita.

¹⁵Se dice que el potencial coulombico es esféricamente simétrico porque la función $V(r, \theta, \phi) = -Ze^2/r$ toma el mismo valor en todos los puntos (r, θ, ϕ) que tienen el mismo radio.

de r iguales a $+\beta$, obtenemos las siguientes ecuaciones después de multiplicar por $\Theta(\theta)$ y por $R(r)/r^2$, respectivamente:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) + \beta \Theta(\theta) = 0 \quad (5.37)$$

y

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{\beta}{r^2} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_e - \hat{V}) R(r) = 0 \quad (5.38)$$

Ahora se resuelven las ecuaciones (5.35), (5.37) y (5.38) con el fin de determinar cada una de las partes de la función de onda y los valores permitidos de la energía.

El orden que seguiremos es el siguiente: Primero encontramos que la ecuación (5.35) sólo tiene soluciones aceptables para ciertos valores del parámetro m . Introduciendo esos parámetros en la ecuación (5.37) encontramos que ella tiene soluciones aceptables sólo para ciertos valores de β . Finalmente, introducimos esos valores de β en la ecuación (5.38) y entonces encontramos que esta ecuación tiene soluciones aceptables sólo para ciertos valores de E_e . Estos son los valores de la energía de los estados estacionarios del sistema.

Soluciones de la ecuación en φ .

Las soluciones de la ecuación (5.35), que depende de la coordenada angular φ , son de la forma:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (5.39)$$

Para que esta función sea aceptable, debe cumplirse la condición $\Phi_m(\varphi) = \Phi_m(\varphi + 2\pi)$. Eso sólo sucede cuando el parámetro m es igual a un número entero. Por consiguiente. Las soluciones independientes aceptables de la ecuación de φ están dadas por la ecuación (5.39) para $m = 0, +1, +2, \dots, -1, -2, \dots$; se acostumbra escribir estos valores como $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, entendiéndose que los números positivos y negativos corresponden a soluciones distintas. La constante m recibe el nombre de número cuántico magnético.

Para normalizar las funciones $\Phi_m(\varphi)$ se introduce el factor $1/\sqrt{2\pi}$, con lo cual satisfacen la ecuación

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_m(\varphi) d\varphi = 1 \quad (5.40)$$

Podemos anotar que para un valor dado de $|m|$ (el valor absoluto de m), las dos funciones $\Phi_{|m|}(\varphi)$ y $\Phi_{-|m|}(\varphi)$ satisfacen la misma ecuación diferencial (5.35) y que, cualquier combinación lineal de ellas también satisface la ecuación. En particular las siguientes combinaciones de estas dos funciones dan las funciones coseno y seno¹⁶ que algunas veces se usan, por conveniencia, en lugar de las funciones exponenciales complejas como soluciones independientes de la ecuación de onda.

$$\begin{aligned} \Phi_{|m|}^a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{|m|} + \Phi_{-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m|\varphi, \\ \Phi_{|m|}^b &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\Phi_{|m|} - \Phi_{-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m|\varphi. \end{aligned}$$

¹⁶Podemos ver esto si tenemos en cuenta la relación de Euler: $e^{im\varphi} = \cos m\varphi + i \sin m\varphi$. Combinando esta relación y su conjugada obtenemos las formulas: $\cos m\varphi = (e^{im\varphi} + e^{-im\varphi})/2$ y $\sin m\varphi = (e^{im\varphi} - e^{-im\varphi})/2i$ respectivamente.

Las soluciones normalizadas, en su forma real, que se obtienen mediante esta forma son:

$$\begin{aligned} \Phi_0(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \\ \Phi_{|m|}(\varphi) &= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m|\varphi, \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen} |m|\varphi, \end{cases} & |m| = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (5.41)$$

Todas estas funciones, dijimos, están normalizadas y son mutuamente ortogonales. Además, para $|m| = 0$ hay solamente una solución, que es una constante.

Soluciones de la ecuación de θ .

La ecuación de θ se puede transformar, mediante un par de sustituciones de variable¹⁷, en una ecuación diferencial especial, cuyas soluciones se conocen como las funciones asociadas de Legendre. Para que tales funciones cumplan la condición de ser finitas (y las demás exigidas en los postulados de la teoría cuántica) es necesario que la constante β sólo tome valores enteros dados por la expresión:

$$\beta = l(l+1), \quad \text{con } l = |m|, |m|+1, \dots, \quad (5.42)$$

donde l se conoce como *número cuántico azimutal*. Notemos que el número cuántico m estaba contenido en la ecuación para θ , (5.37), y que los valores de l permitidos están determinados por los valores de m . Esta situación es nueva, hasta ahora los sistemas estudiados presentaban números cuánticos independientes unos de otros, en este caso la forma como separamos variables nos ha dejado con relaciones entre las constantes de separación que heredan relaciones entre los números cuánticos que nos surgen.

Así, para cada valor del número cuántico l se obtiene una o más soluciones distintas de la ecuación de θ , (5.37). A continuación presentamos una lista de algunas de estas funciones, es decir, de funciones asociadas de Legendre normalizadas a la unidad, $\Theta_{l,m}(\theta)$, para diferentes valores del l y m .

$$\begin{aligned} l = 0 &\rightarrow \text{funciones } s : \\ \Theta_{0,0}(\theta) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \\ l = 1 &\rightarrow \text{funciones } p : \\ \Theta_{1,0}(\theta) &= \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta \\ \Theta_{1,\pm 1}(\theta) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \operatorname{sen} \theta \\ l = 2 &\rightarrow \text{funciones } d : \\ \Theta_{2,0}(\theta) &= \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos \theta - 1) \\ \Theta_{2,\pm 1}(\theta) &= \frac{\sqrt{15}}{2} \operatorname{sen} \theta \cos \theta \\ \Theta_{2,\pm 2}(\theta) &= \frac{\sqrt{15}}{4} \operatorname{sen}^2 \theta \end{aligned} \quad (5.43)$$

¹⁷Para detalles ver Pauling y Wilson, pag 118

La forma general de estas funciones es:

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|!)}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad (5.44)$$

donde $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ corresponde al polinomio asociado de Legendre:

$$P_l^{|m|}(Z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (Z^2 - 1)^l}{dZ^l} \quad \text{con } l = 1, 2, \dots \quad \text{y } P_0(Z) = 1, \quad (5.45)$$

donde hemos cambiado la variable $(\cos \theta)$ por (Z) .

Remplazando en la expresión general los números cuánticos m y l se obtienen las funciones solución de la ecuación (5.37).

Soluciones de la ecuación de r.

Sabiendo que β debe ser igual a $l(l+1)$ (ver la ecuación (5.42)), la ecuación (5.38) se convierte en:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_e - \hat{V}) R(r) = 0 \quad (5.46)$$

donde $\hat{V} = V(r) = -kZe^2/r$, siendo $Z = 1$ en el caso del hidrógeno.

Los valores negativos de E_e , aquellos en que $E_e - \langle \hat{V} \rangle < 0$, corresponden a energías que no son suficientes para ionizar el átomo, por lo que los estados correspondientes reciben el nombre de estados enlazantes. Para el caso de los estados enlazantes la ecuación (5.46) se puede transformar en otra ecuación diferencial especial cuyas soluciones se conocen como las funciones asociadas de Laguerre.

Estas funciones satisfacen la condición de ser finitas (y las demás exigidas en los postulados de la teoría cuántica) sólo cuando:

$$-\frac{k^2 \mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 E_e} = n^2, \quad n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots \quad (5.47)$$

El número n , toma valores dentro del conjunto de los naturales y recibe el nombre de *número cuántico total (o principal)*. Podemos despejar la ecuación (5.47) para E_e con lo cual obtenemos:

$$E_e = \frac{-\mu k^2 Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = \frac{-2\pi^2 \mu k^2 Z^2 e^4}{h^2 n^2} = \frac{-Z^2 e^2}{2a_0 n^2} \quad (5.48)$$

Para obtener la última igualdad hemos reemplazado por a_0 el conjunto de constantes definidas en la ecuación (5.5). Esta ecuación nos da los valores de la energía de los estados enlazantes (que es la misma de la fórmula (5.4)). Esta expresión es idéntica a la obtenida por Bohr aplicando la teoría cuántica vieja al átomo de hidrógeno. Vemos que la energía de cada estado enlazante de un átomo hidrogenoide, representado por los números cuánticos n , l y m no depende sino del número cuántico principal n , aunque los valores de éste están determinados por los de l y estos a la vez por los de m .

El potencial Coulómbico $V(r)$ es una función creciente que tiende asintóticamente a cero (cero es el límite superior para $r \rightarrow \infty$). Entonces, si la energía interna del sistema supera ese valor máximo, $E_e \leq 0$, el electrón superaría la "barreira" que establece el potencial y que lo mantiene unido al núcleo; en ese caso el átomo se rompe, es decir se ioniza y el electrón sale de él como una partícula libre. Situación que conduce a *estados no enlazados*

A continuación presentamos una lista de algunas funciones asociadas de Laguerre, normalizadas a la unidad, para diferentes valores de n y l

$$\begin{aligned}
 n = 1 : \quad & l = 0, \quad R_{1,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}} \\
 n = 2 : \quad & \begin{cases} l = 0, & R_{2,0}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\ l = 1, & R_{2,1}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \end{cases} \\
 n = 3 : \quad & \begin{cases} l = 0, & R_{3,0}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \left(\frac{2Zr}{3a_0}\right)^2\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \\ l = 1, & R_{3,1}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{6}} \left(4 - \frac{2Zr}{a_0}\right) \frac{2Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \\ l = 2, & R_{3,2}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{30}} \left(\frac{2Zr}{3a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \end{cases}
 \end{aligned} \tag{5.49}$$

La expresión general para las soluciones de la ecuación radial es:

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \tag{5.50}$$

donde ρ y el polinomio asociado de Laguerre $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ son:

$$\rho = \frac{2z}{na_0} r \quad \text{y} \quad L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+1)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k. \tag{5.51}$$

Dando valores a n y l hallamos las funciones solución de la ecuación (5.46).

Funciones de Onda y “niveles de energía”

Todos los valores de energía de los estados enlazantes son degenerados, excepto para el estado basal; es decir cuando $n = 1$. Por lo tanto, a cada valor permitido de energía le corresponde más de una solución independiente de la ecuación de onda, es decir más de un estado estacionario. Para enfatizar que las funciones de onda, que son soluciones aceptables de la ecuación (5.31) del átomo de hidrógeno, dependen de los números cuánticos ellas se pueden escribirse de la siguiente manera:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi) \tag{5.52}$$

donde cada factor corresponde con una de las funciones mencionadas en las tres secciones anteriores. Las funciones de onda para los distintos conjuntos de valores de n , l y m , son independientes y los valores permitidos para los números cuánticos son:

- número cuántico principal: $n = 1, 2, 3, \dots$
- número cuántico azimutal: $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

- número cuántico magnético: $m = -l, l - 1, \dots, -1, 0, +1, +2, \dots, +l - 1, +l$

Entonces, hay $2l + 1$ funciones de onda independientes que tienen los mismos valores de n y l , y hay n^2 funciones de onda independientes que tienen el mismo valor de n y, por consiguiente, el mismo valor de energía. Un valor dado de energía se suele llamar un nivel, decimos que cada nivel de energía del átomo de hidrógeno es degenerado, con grado de degeneración igual a n^2 , y que las funciones propias correspondientes representan n^2 estados degenerados.

Las funciones de onda de la ecuación (5.52) están normalizadas a la unidad, es decir:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1 \quad (5.53)$$

y son mutuamente ortogonales, lo que significa que la integral:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n',l',m'}^*(r, \theta, \phi) \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 0, \quad (5.54)$$

es decir, ella se anula si se cumple una cualquiera (o varias) de las condiciones: $n \neq n', l \neq l'$ ó $m \neq m'$. Además, cada uno de los factores de $R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ está normalizado a la unidad.

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi)\Phi_m(\varphi) d\phi &= 1 \\ \int_0^\pi \Theta_{l,m}^*(\theta)\Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta d\theta &= 1 \\ \int_0^\infty R_{n,l}^*(r)R_{n,l}(r)r^2 dr &= 1 \end{aligned} \quad (5.55)$$

Siguiendo a Mulliken, nos referiremos a una función de onda monoeléctronica, como las del átomo hidrogenoide, usando el término *función orbital* o de manera más condensada como *orbital*. También utilizaremos los símbolos de la espectroscopía s, p, d, f, g, \dots para referirnos a estados caracterizados por los valores $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ del número cuántico azimutal l , o sea, cuando hablemos de un orbital s significará que se trata de una función monoeléctronica con $l = 0$.

A veces se trabaja con orbitales en los que la parte dependiente de ϕ tiene forma real, esta forma es alguna de las de la ecuación (5.41) y se obtiene mediante la combinación de las soluciones $\Phi_{|m|}$ y $\Phi_{-|m|}$ que se describió en la página 65. El uso de dichas formas reales se indica por los símbolos $p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} . Las funciones ψ_{np_x}, ψ_{np_y} y ψ_{np_z} sólo difieren por su orientación en el espacio, pues están relacionadas con los ejes x, y, z , respectivamente. Algo semejante ocurre con las funciones: $\psi_{nd_{xy}}, \psi_{nd_{yz}}, \psi_{nd_{xz}}, \psi_{nd_{x^2-y^2}}$ y $\psi_{nd_{z^2}}$.

A continuación presentamos las expresiones de los orbitales hidrogenoides, en unidades atómicas,¹⁸ correspondientes a funciones con número cuántico principal $n < 4$. Las orbitales para $2 < n < 4$ y $l \neq 0$ se encuentran en su forma real, es decir son combinaciones lineales de las correspondientes a valores de $|m| \neq 0$.

¹⁸Las unidades atómicas son un sistema de unidades independiente del valor de las constantes fundamentales, que simplifica considerablemente la nomenclatura y hace los resultados independientes de cualquier revisión que se haga de los valores de tales constantes. En el capítulo 6 tenemos un apartado dedicado a ellas, de momento diremos que en ese sistema $a_0 = 1$, y $\hbar/m_e = 1$.

$$\Psi_{100} = 1s = \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} e^{-Zr} = N_1 e^{-Zr}$$

$$\Psi_{200} = 2s = \frac{Z^{3/2}}{4(2\pi^{1/2})} (2 - Zr) e^{-Zr/2} = N_2 (2 - Zr) e^{-Zr/2}$$

$$\Psi_{21 \cos \varphi} = 2p_x = \frac{Z^{5/2}}{4(2\pi^{1/2})} r e^{-Zr/2} \sin \theta \cos \varphi = N_2 r e^{-Zr/2} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\Psi_{21 \sin \varphi} = 2p_y = \frac{Z^{5/2}}{4(2\pi^{1/2})} r e^{-Zr/2} \sin \theta \sin \varphi = N_2 r e^{-Zr/2} \sin \theta \sin \varphi$$

$$\Psi_{210} = 2p_z = \frac{Z^{5/2}}{4(2\pi^{1/2})} r e^{-Zr/2} \cos \theta = N_2 r e^{-Zr/2} \cos \theta$$

$$\Psi_{300} = 3s = \frac{Z^{3/2}}{81(3\pi^{1/2})} (27 - 18Zr + 2Z^2 r^2) e^{-Zr/3} =$$

$$N_3 (27 - 18Zr + 2Z^2 r^2) e^{-Zr/3}$$

$$\Psi_{31 \cos \varphi} = 3p_x = 2^{1/2} \frac{Z^{5/2}}{81(\pi^{1/2})} (6 - Zr) r e^{-Zr/3} \sin \theta \cos \varphi =$$

$$N_3 (6 - Zr) r e^{-Zr/3} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\Psi_{31 \sin \varphi} = 3p_y = 2^{1/2} \frac{Z^{5/2}}{81(\pi^{1/2})} (6 - Zr) r e^{-Zr/3} \sin \theta \sin \varphi =$$

$$N_3 (6 - Zr) r e^{-Zr/3} \sin \theta \sin \varphi$$

$$\Psi_{310} = 3p_z = 2^{1/2} \frac{Z^{5/2}}{81(\pi^{1/2})} (6 - Zr) r e^{-Zr/3} \cos \theta =$$

$$N_3 (6 - Zr) r e^{-Zr/3} \cos \theta$$

$$\Psi_{320} = 3d_z^2 = 2^{1/2} \frac{Z^{7/2}}{81(6\pi^{1/2})} r^2 e^{-Zr/3} (3 \cos^2 \theta - 1) =$$

$$N_4 r^2 e^{-Zr/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Psi_{32 \cos \varphi} = 3d_{xz} = 2^{1/2} \frac{Z^{7/2}}{81(6\pi^{1/2})} r^2 e^{-Zr/3} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi =$$

$$N_5 r^2 e^{-Zr/3} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$$

$$\Psi_{32 \sin \varphi} = 3d_{yz} = 2^{1/2} \frac{Z^{7/2}}{81(6\pi^{1/2})} r^2 e^{-Zr/3} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi =$$

$$N_5 r^2 e^{-Zr/3} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$$

$$\Psi_{32 \cos 2\varphi} = 3d_{x^2-y^2} = 2^{1/2} \frac{Z^{7/2}}{81(6\pi^{1/2})} r^2 e^{-Zr/3} \sin^2 \theta \cos 2\varphi =$$

$$N_6 r^2 e^{-Zr/3} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$$

$$\Psi_{32 \sin 2\varphi} = 3d_{xy} = 2^{1/2} \frac{Z^{7/2}}{81(6\pi^{1/2})} r^2 e^{-Zr/3} \sin^2 \theta \sin 2\varphi = N_6 r^2 e^{-Zr/3} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$$

El estado basal o normal del átomo de hidrógeno.

Las propiedades del átomo de hidrógeno en su estado basal están determinadas por la función:

$$1s = \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \tag{5.56}$$

Esta función puede graficarse de distintas maneras, dependiendo del sistema de coordenadas escogido. Por ejemplo, si en lugar de la variable polar r empleamos su equivalente cartesiano $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, y fijamos el valor de una de estas coordenadas, digamos la z , podemos ver como es el comportamiento de la función en un plano. Ahora, si empleamos coordenadas polares, por inspección podemos ver que la función no cambia con θ o φ , es decir sólo depende de r , de manera que si queremos ver como varía la función para un r dado, veremos que tiene una simetría esférica. Estos casos se ilustran a continuación:

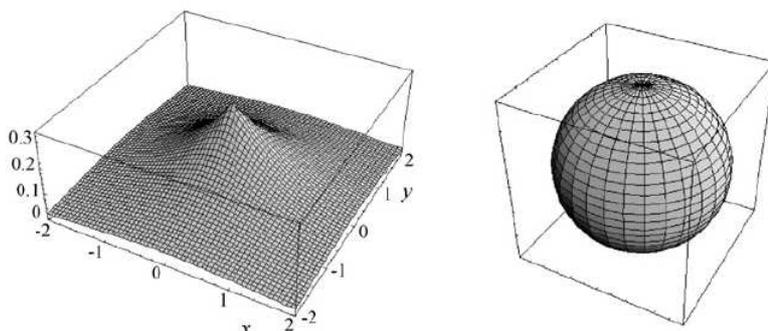


Figura 5.2: Gráfica de la función de onda del estado basal del átomo de hidrógeno, 1s. En coordenadas cartesianas izquierda y polares derecha.

Según la interpretación que Schrödinger dió a la función de onda, el producto $\psi^* \psi = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$ es una función de distribución de la carga, es decir la densidad de carga¹⁹ para el electrón en relación con el núcleo. Puesto que esta expresión es independiente de θ y ϕ , el átomo de hidrógeno en su estado basal tiene una simetría esférica. La probabilidad de que una medida de posición del electrón caiga en el elemento de volumen $r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ es $\psi^* \psi r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$, o lo que es lo mismo: $= \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ que, como se ve, es independiente de θ y ϕ para un tamaño dado del elemento de volumen. La simetría esférica es una propiedad que no poseía el átomo de Bohr, puesto que las primeras órbitas propuestas por Bohr estaban restringidas a un plano.

¹⁹Recordemos que de acuerdo con la interpretación probabilista: $|\psi|^2$ corresponde a una distribución de probabilidad o densidad de probabilidad para el electrón, que $|\psi|^2 d\tau$ corresponde a la probabilidad de encontrar al electrón en el elemento de volumen $d\tau$ y que $\int_{TE} |\psi|^2 d\tau$ corresponde a la probabilidad de encontrar al electrón en todo el espacio (que por convención toma el valor de 1).

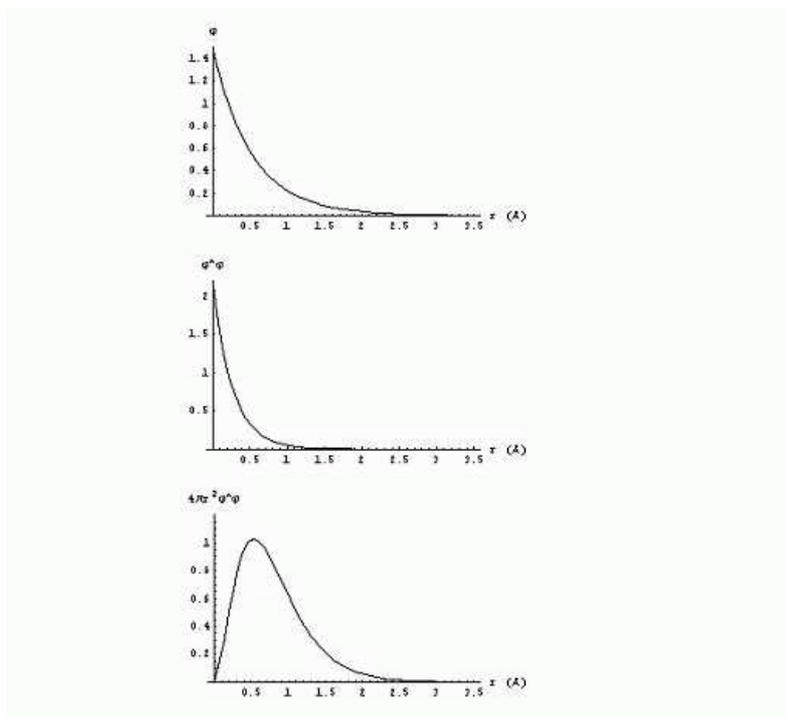


Figura 5.3: Gráficas de las partes radiales de la función de onda del estado basal del átomo de hidrógeno, su cuadrado y la función de distribución radial correspondiente.

Integrando la distribución de probabilidad con respecto a θ y ϕ (es decir, sobre la superficie de la esfera) obtenemos la *función de distribución radial*:

$$D(r) dr = \frac{4}{a_0^3} e^{\frac{-2r}{a_0}} r^2 dr \quad (5.57)$$

que es la probabilidad de que una medida de posición del electrón caiga en el intervalo $[r-r+dr]$, con respecto al origen (núcleo). Las gráficas de la figura 2 muestran la variación con r de la función de distribución radial $D_{1,0,0}$, de $\psi_{1,0,0}$ y $\psi_{1,0,0}^2$

De acuerdo con estas gráficas, al hacer medidas de la posición del electrón se obtendrán valores que, con alta probabilidad, están dentro de la esfera de radio igual a 1Å , es decir, el tamaño atómico promedio del átomo de hidrógeno es de magnitud semejante al que se obtuvo con la teoría de Bohr. Además, la curva de distribución de probabilidad radial para el electrón tiene un máximo en $r = 0,529\text{Å}$, valor que corresponde al radio a_0 de la primera órbita de Bohr para el hidrógeno. Sin embargo, debemos resaltar que la función de distribución radial que surge en la teoría cuántica moderna no es la misma de una órbita de Bohr, pues ésta es nula en todas partes excepto en una circunferencia de radio $r = a_0$.

Puesto que ψ no es función propia de \hat{r} , un conjunto de medidas del radio del electrón en su estado basal dará una tabla de valores de r distintos, cada uno con una frecuencia proporcional a $\psi_{1,0,0}^2$. De este modo, el valor promedio del radio electrónico para el átomo de hidrógeno en el estado basal está dado

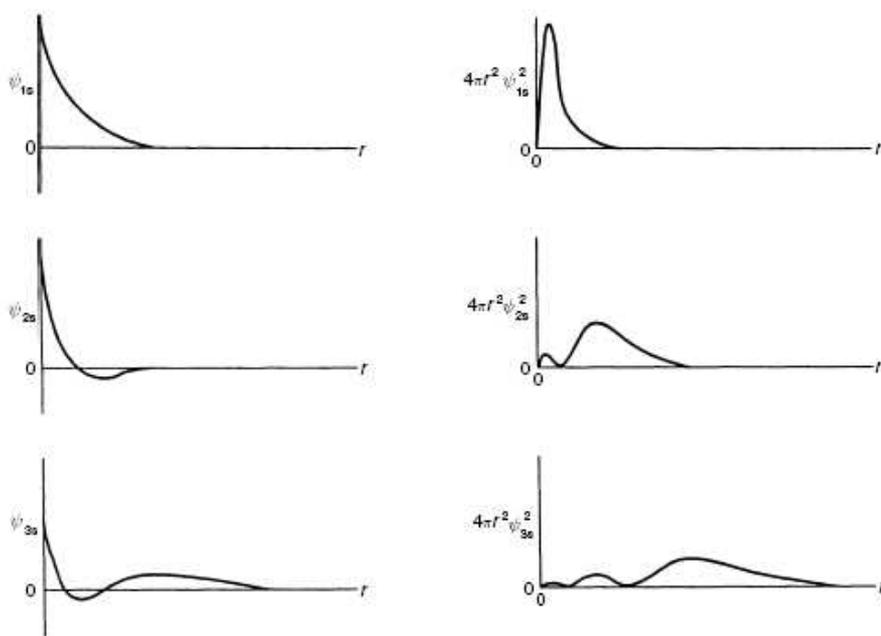


Figura 5.4: Gráficas de las partes radiales de la función de onda de los estados 1s, 2s y 3s del átomo de hidrógeno y la función de densidad electrónica ponderada por el volumen.

por la expresión

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1,0,0}^*(r, \theta, \phi) \hat{r} \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^3 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = \frac{3a_0}{2} \end{aligned} \quad (5.58)$$

Por otro lado, el promedio de la energía potencial electrónica del átomo de hidrógeno en estado basal está dado por

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1,0,0}^*(r, \theta, \phi) \hat{V} \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1,0,0}^*(r, \theta, \phi) \frac{e^2}{r} \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^2}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = \frac{-e^2}{a_0} \end{aligned} \quad (5.59)$$

y como el promedio de la energía total es igual a la suma de los promedios de la energía cinética y la potencial, el valor promedio de la energía cinética es

$$\langle T \rangle = \frac{e^2}{2a_0} \quad (5.60)$$

entonces se satisface la relación

$$\langle V \rangle = -2\langle T \rangle \quad (5.61)$$

conocida como el teorema virial, que también es válida en la mecánica clásica.

5.4.3. Ejercicios

A continuación proponemos ocho ejercicios sobre los resultados del estudio cuántico de los estados estacionarios del átomo de hidrógeno.

1. Averigüe las expresiones deducidas a partir de los postulados de Bohr para calcular la energía y el radio de la orbita electrónica del átomo de hidrógeno en su estado basal y de los estados excitados con $n = 2$ y $n = 3$. Use las expresiones de la energía de Bohr en términos de la masa reducida del sistema para calcular la constante de Rydberg de los tres isótopos del hidrógeno: protio, deuterio y tritio.
2. Emplee las soluciones que hallamos para el problema de valores propios del átomo de hidrógeno –en el contexto de la química cuántica moderna– para:
 - a) Calcular la energía interna del átomo en su estado basal y en todos los estados excitados con $n = 2$ y $n = 3$.
 - b) Calcular la constante de Rydberg para el protio, deuterio y tritio.
 - c) Calcular la “posición radial” del electrón en el estado basal y en los dos estados excitados mencionados.
3. Discuta ampliamente el sentido y las implicaciones de las predicciones teóricas (cálculos) hechas en los puntos 1 y 2. Examine si hay alguna compatibilidad entre la imagen del átomo de hidrógeno según Bohr y las predicciones que la teoría cuántica moderna proporciona para ese sistema.
4. Construya paso a paso las funciones orbitales reales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ a partir de las funciones $2p_1$, $2p_{-1}$ y $2p_0$ que surgen al solucionar la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno. Explique en qué consiste el procedimiento matemático general que utilizó en estas construcciones. ¿Cuáles de estas seis funciones (o cortes de las mismas) se pueden graficar en el espacio ordinario “real”.
5. Construya las formas explícitas de las *densidades electrónicas* del átomo de hidrógeno en el estado basal y en todos los estados excitados con $n = 2$ y $n = 3$:
 - a) Grafique la parte radial de las funciones orbitales y de las densidades electrónicas de cada uno de los estados.
 - b) Sobre papel polar, grafique las partes angulares de los mismos orbitales, también grafique el valor absoluto de las partes angulares y, finalmente, las partes angulares de las densidades electrónicas del estado basal y estados excitados.
6. Discuta críticamente sobre la interpretación y la utilidad de estas gráficas. tenga en cuenta para su reflexión aspectos como: ¿qué información proporcionan esas gráficas sobre los estados del sistema? ¿dan esas gráficas alguna imagen del átomo o del electrón o de los cortes del átomo? ¿qué es exactamente y qué no es un (una) orbital? ¿qué sentido tienen entonces expresiones de uso común en los textos elementales de química tales como “llenado de orbitales”, “orbital ocupado (desocupado)”, “radio atómico”, entre otros? ¿qué interpretación se puede dar a una función Ψ que surge de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y que en algunos casos puede ser una función compleja?

7. ¿Qué otros aspectos de la estructura atómica estudiados en el bachillerato y en otros cursos básicos de química se aclaran o complementan con estos ejercicios?
8. Haga una gráfica de la escala de niveles de energía interna para el átomo de hidrógeno y deduzca la expresión para el grado de degeneración de cada nivel a partir de las relaciones entre los números cuánticos n , l y m .

Capítulo 6

Introducción al Estudio Cuántico de Sistemas Polieletrónicos

6.1. Preámbulo

En este capítulo vamos a hacer una breve introducción al estudio de sistemas polieletrónicos. En particular queremos resaltar que a diferencia de los sistemas que hemos estudiado hasta ahora, para los cuales siempre fue posible separar variables y por lo tanto hallar de manera directa y analítica las soluciones de la ecuación de Schrödinger, esta clase de sistemas incluyen términos en su Hamiltoniano que no permiten la separación de variables. Por este motivo, será necesario presentar nuevos métodos para enfrentar el trabajo de resolver, así sea de forma muy aproximada, la ecuación de Schrödinger¹.

Para iniciar el estudio de los sistemas polieletrónicos primero consideraremos el caso de los átomos y luego el de las moléculas. En particular, teniendo en cuenta que los núcleos son miles de veces más masivos que los electrones plantearemos la idea de que es plausible aproximar el problema suponiendo el movimiento de los electrones en un campo creado por los núcleos inmóviles y así centrarnos en el planteamiento de las respectivas ecuaciones electrónicas. No obstante, esto no significa que los electrones y los núcleos se muevan independientemente, por lo cual presentaremos una discusión sobre la separación de coordenadas nucleares y electrónicas, que en el caso de los átomos nos lleva a la *aproximación de campo central* y en el caso molecular nos llevará a la *aproximación de Born y Oppenheimer*.

Presentaremos en cada caso un primer y muy elemental método para “resolver” las ecuaciones electrónicas que se conoce como *el método del electrón libre*. Ilustrándolo con una aplicación al átomo polieletrónico más sencillo, el átomo de Helio ($Z=2$) y luego presentaremos una formulación general de este método para átomos y moléculas con N electrones, todo dentro de una aproximación que se conoce como la *aproximación orbital*.

¹A pesar de esta limitación, la simplicidad de la propuesta contrasta con los intrincados artificios conceptuales y matemáticos que requirió la formulación del modelo de Bohr-Sommerfeld-Wilson que se formuló durante el período conocido como de la *Vieja Mecánica Cuántica* 1913-1925.

En capítulos posteriores veremos como se mejoran estas soluciones. Pero antes de iniciar propiamente la presentación de sistemas polielectrónicos vamos a presentar el sistema de unidades que usualmente se emplea en química cuántica en lugar del sistema internacional de unidades.

6.2. Unidades Atómicas

La escritura de los Hamiltonianos, las funciones de onda, el cálculo de distintas cantidades físicas y químicas y, en general, de las diferentes expresiones que empleamos para el estudio cuántico de sistemas atómicos y moleculares se puede simplificar considerablemente si empleamos un sistema de unidades adimensional, conocido como sistema de *unidades atómicas*. Este sistema también tiene como ventaja que la comparación de los resultados obtenidos por diferentes grupos de investigación puede hacerse directamente, evitando las dificultades que implicaría el uso de diferentes unidades o el empleo de valores distintos (por unidades o fuentes) de las constantes físicas fundamentales. De hecho, si éstas últimas se cambiasen en un momento dado, las cantidades calculadas no cambiarían si tuviese que modificarse el valor de alguna constante.

Para definir las nos referiremos a la ecuación de Schrödinger para átomos hidrogenoides en unidades SI:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (6.1)$$

$$\hat{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi, \quad (6.2)$$

en la cual hemos supuesto que la masa del núcleo es prácticamente infinita; de suerte que el centro de masas coincide en muy buena aproximación con el núcleo atómico; o más rigurosamente, si consideramos que estamos estudiando la ecuación correspondiente a las relaciones internas entre los dos componentes del átomo, una vez hemos separado el movimiento del sistema como un todo.

Masa: Como unidad de *masa*² se considera la masa del electrón:

$$m_e \mapsto 1 \text{ unidad atómica de masa} = 9,109534 \times 10^{-31} \text{ kg}. \quad (6.3)$$

Carga: La unidad de *carga* electrostática³ es la carga del protón:

$$e \mapsto 1 \text{ unidad atómica de carga} = 1,6021892 \times 10^{-19} \text{ C}. \quad (6.4)$$

Longitud: La unidad atómica de *longitud* es el radio de Bohr.

$$a_o \mapsto 1 \text{ unidad atómica de longitud (Bohr)} = 5,2917706 \times 10^{-11} \text{ m}. \quad (6.5)$$

Esta unidad está relacionada con las constantes que aparecen al resolver el átomo de hidrógeno así:

$$a_o = \frac{\hbar}{4\pi\epsilon_0 m_e e^2} \quad (6.6)$$

²No debe confundirse la unidad atómica de masa con la que se conoce bajo la sigla u.m.a. que es un doceavo de la masa del átomo de carbono ¹²C

³Nótese que si se emplean las antiguas unidades de carga electrostática statcoulombs, en el denominador de la ecuación no aparece la permitividad eléctrica del vacío ϵ_o , ni el factor de proporcionalidad 4π . En el sistema adimensional que estamos definiendo toda esta constante se hace uno, $1/4\pi\epsilon_0 = 1$.

Energía: La unidad atómica de energía es dos veces la energía del estado basal del átomo de hidrógeno⁴ ($n=1$) calculada a partir de la ecuación (6.2) .

$$2 \frac{e^2}{8\pi\epsilon n^2 a_0} = 1 \text{ unidad atómica de energía (hartree)} = 4,3598144 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (6.7)$$

Momento Angular: La unidad de *momento angular* es precisamente \hbar .

$$\hbar \mapsto 1 \text{ unidad atómica de momento angular} = 1,0546 \times 10^{-24} \text{ Js} \quad (6.8)$$

De manera que en lugar de las unidades del sistema internacional SI, para la masa, la carga y el momento angular: kg, Columb y kgm^2/s respectivamente, tendremos: la masa del electrón m_e , la carga del protón e , y \hbar ($h/2\pi$)

Con estas unidades las constantes de la ecuación (6.2) se hacen todas iguales a uno: $e = m_e = \hbar = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$, con lo que el hamiltoniano toma una forma más simple:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (6.9)$$

y los valores propios pueden ser expresados por una ecuación muy simple:

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2n^2} \quad (6.10)$$

Como puede verse el uso de estas unidades simplifica notablemente la notación.

Algunas equivalencias con otras unidades son las siguientes:

$$1 \text{ Bohr} = 5,2917706 \times 10^{-11} \text{ m} = 0,5217706 \text{ \AA} \quad (6.11)$$

$$1 \text{ hartree} = 4,3598144 \times 10^{-18} \text{ J} = 27,2114 \text{ eV} = 627,510 \text{ kcal/mol} \quad (6.12)$$

6.3. Separación de Coordenadas Nucleares y Electrónicas

6.3.1. El caso atómico, ejemplo el He($Z=2$)

Para comenzar debemos definir precisamente el sistema que deseamos estudiar. Por descomposición, podemos saber que el átomo de helio consta de varias partes, una de carga positiva (+2) y masa (M) que llamamos el núcleo, y otras dos partes, ambas con carga negativa (-1) e igual masa (m), que llamamos electrones. De manera que, desde el supuesto de la continuidad de la naturaleza, consideraremos el sistema como compuesto por tres partes.

Para este primer acercamiento al estudio químico cuántico del helio, es decir, para energías no muy altas —ni por excitación térmica, ni electromagnética— y en ausencia de campos externos, seguiremos sistemáticamente los postulados de la Teoría Cuántica para plantear la correspondiente ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Esta ecuación de Schrödinger planteada con un

⁴Debe tenerse cuidado cuando se revisan escritos de los primeros días de la Teoría Cuántica (antes de los 50) pues en muchos de ellos se toma como referencia para la energía la del átomo de hidrógeno, que se conoce como antiguo Hartree, en contraposición con el actual.

Hamiltoniano no relativista da cuenta de la mayor parte de la energía total del sistema, en su estado estacionario basal, por lo que resulta útil para la discusión de muchos aspectos químicos de la estructura atómica.

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi.$$

Veamos por partes cómo es explícitamente cada uno de los términos de la anterior ecuación. La función que representa el estado del sistema, será una función de las coordenadas de los distintos componentes (referidas a un sistema de referencia arbitrario; por ejemplo, unas coordenadas cartesianas en el laboratorio):

$$\Psi(X_N, Y_N, Z_N, X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2). \quad (6.13)$$

Teniendo en cuenta la disparidad de las masas del núcleo y los electrones podría fijarse, de manera aproximada, el origen de coordenadas en el núcleo atómico y limitar así el estudio a las relaciones entre los electrones y entre éstos y el núcleo. Esta aproximación hace caso omiso del movimiento del sistema como un todo. Para hacerlo más formalmente deberíamos hacer una transformación de coordenadas que nos lleve, de una parte, a separar el movimiento del átomo como un todo —descrito por las coordenadas del centro de masa— y, de otra, a estudiar independientemente las relaciones internas. Sin embargo, para este sistema, esto no es tan sencillo de hacer como lo fué para el átomo hidrogenoide ya que en la transformación del Laplaciano aparecen segundas derivadas cruzadas que involucran las coordenadas internas, de hecho el operador hamiltoniano en coordenadas internas para un átomo polieletrónico resulta ser:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{int} = & -\frac{\hbar}{2\mu} \sum_1^n \nabla_i^2 + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i>k}^n \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial}{\partial x_i \partial x_k} + \frac{\partial}{\partial y_i \partial y_k} + \frac{\partial}{\partial z_i \partial z_k} \right) \\ & - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}} + \sum_{k>i}^n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{(x_i^2 - x_k^2) + (y_i^2 - y_k^2) + (z_i^2 - z_k^2)}}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Así, la inclusión del movimiento nuclear afecta la ecuación de Schrödinger de dos maneras: primero incluyendo la masa reducida del electrón, $\mu = \frac{mM}{M+m}$ en lugar de la masa del electrón en los términos de energía cinética, lo cuál produce una diferencia de $1 - m/M$ en unidades atómicas para la energía, independientemente del estado del átomo; lo mismo sucede para las frecuencias de las líneas espectrales, todas las cuales se reducen en la relación $1 - \frac{m}{M}$. El término de las derivadas cruzadas cambia la energía en $+\frac{m}{M} \sum_{i<k} \int (\nabla_i \Psi \cdot \nabla_k \Psi) d\tau$, este valor varía según el estado Ψ y se puede asociar a la correlación del movimiento de los electrones⁵. Más detalles al respecto pueden verse en (Pilar 1990) y (Bethe and Salpeter 1957).

Como de todas maneras la masa del núcleo crece rápidamente con el número atómico, y es por lo tanto cuatro o más ordenes de magnitud mayor que la masa del electrón, la aproximación que se introduce al considerar como origen el núcleo atómico es muy pequeña.

En el caso en que la masa nuclear se supone infinita, no habría inconveniente en utilizar como origen del sistema de coordenadas el núcleo. La ecuación de

⁵Note la diferencia de notación para la función de onda general y la interna: Ψ y ψ , respectivamente. Así como el empleo de letras minúsculas para las variables internas.

Schrödinger, empleando este origen de coordenadas, se simplifica al desaparecer el término de energía cinética nuclear y la función que hallemos de esta manera dará cuenta de los estados determinados por las relaciones internas. Para el caso del Helio tendremos la función:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (6.15)$$

Definido el sistema y las coordenadas, y teniendo en cuenta que nos restringiremos a estados estacionarios, podemos emplear el segundo y tercer postulados para plantear la ecuación de Schrödinger independiente de tiempo que corresponde al problema interno:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = E_e\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2), \quad (6.16)$$

donde el operador hamiltoniano, para este caso, presenta cinco términos: dos que representan los términos de energía cinética de cada electrón, un tercero y un cuarto correspondientes a la energía potencial de atracción entre el núcleo y cada uno de los dos electrones y un quinto término que corresponde a la repulsión entre los dos electrones:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{K}}_1 + \hat{\mathcal{K}}_2 + \hat{\mathcal{V}}_{N1} + \hat{\mathcal{V}}_{N2} + \hat{\mathcal{V}}_{12}. \quad (6.17)$$

Si empleamos el sistema de unidades atómicas y coordenadas cartesianas internas el hamiltoniano electrónico, que es el nombre que usualmente recibe este hamiltoniano interno, no relativista se escribe explícitamente como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}} - \frac{2}{\sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x_1^2 - x_2^2) + (y_1^2 - y_2^2) + (z_1^2 - z_2^2)}}. \quad (6.18)$$

Antes de tratar de resolver la ecuación de Schrödinger, podemos aprovechar nuestra experiencia y, como en el caso del átomo de hidrógeno, cambiar una vez más de sistema de coordenadas, ahora de cartesianas internas a coordenadas polares internas:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \equiv \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2). \quad (6.19)$$

Para simplificar la notación de la función de onda y del hamiltoniano, de ahora en adelante, vamos a representar –en un sólo símbolo– todas las coordenadas de cada electrón mediante un radiovector: \vec{r}_i , correspondiente al vector que parte del origen y termina en las coordenadas internadas de la i -ésima partícula (x_i, y_i, z_i) , de manera que: $(x_i, y_i, z_i) = (r_i, \theta_i, \phi_i) = \vec{r}_i$.

De esta manera podemos escribir de manera más compacta tanto la función de onda, como el hamiltoniano:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (6.20)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (6.21)$$

donde r_{12} es el valor absoluto de la diferencia vectorial entre los radiovectores correspondientes a cada electrón, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

El siguiente paso es resolver la ecuación de Schrödinger –una ecuación diferencial lineal parcial– $\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_e\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Para ello debemos encontrar un sistema de coordenadas que nos permita separar variables.

Desafortunadamente la separación de variables no es posible, pues el término de repulsiones en el Hamiltoniano cruza las coordenadas de los electrones, ya sea en coordenadas cartesianas internas o en polares internas. De hecho, no se conoce ningún sistema de coordenadas en el cual podamos separar las variables de este sistema. Esta dificultad matemática, es conocida desde hace mucho tiempo y se le llama como el *problema de muchos cuerpos*.

Ejercicio 1. Argumente porque el término r_{ij}^{-1} es efectivamente el que impide la separación de variables, ya sea empleando coordenadas cartesianas o polares esféricas.

Para sobrepasar esta dificultad se han desarrollado métodos que permiten resolver de manera aproximada las ecuaciones diferenciales parciales que presentan este problema; son métodos que emplean técnicas iterativas basadas en métodos de aproximaciones sucesivas. En el caso de la ecuación de Schrödinger de sistemas de muchos cuerpos, estas aproximaciones se complican debido a las propiedades no clásicas del electrón, e.g., el momento angular de espín. Antes de ver esta clase de métodos de solución abierta presentaremos un método muy sencillo para establecer una primera aproximación.

Un método de obtener una primera función de onda aproximada para la ecuación de Schrödinger es, por simplista que parezca, ignorar el término de repulsión interelectrónica en el hamiltoniano (6.18). Esto da lugar a una metodología que se conoce como *método del electrón libre*. Naturalmente no se puede esperar que mediante este procedimiento se obtengan muy buenos resultados. Sin embargo, veremos cómo a partir de él encontramos resultados sumamente interesantes y luego, en un capítulo posterior, sugeriremos ciertos refinamientos que llevan a resultados mucho más satisfactorios.

Así, si el término de repulsión inter-electrónica, r_{12}^{-1} , es despreciado, quedamos con un hamiltoniano, que llamaremos hamiltoniano aproximado, \hat{H} , el cual puede escribirse de manera compacta como la suma de los términos de energía cinética y de energía potencial de atracción electrón núcleo, correspondientes a cada electrón:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2), & \text{donde,} & & (6.22) \\ \hat{h}(\vec{r}_i) &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{\vec{r}_i}.\end{aligned}$$

De esta forma obtenemos una ecuación de Schrödinger aproximada:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = W\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (6.23)$$

Esta ecuación resulta separable en principio, en las coordenadas de cada electrón, basta con suponer que la función aproximada⁶ es: $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)$, el suponer como función aproximada un producto de funciones monoeléctricas,

⁶Note, la diferencia de los símbolos empleados para la función general Ψ , la función interna exacta Ψ y la función interna aproximada ψ

es decir, un producto de orbitales, es lo que da el nombre a la aproximación: *aproximación orbital*.

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= W\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2), \\ \left[\hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2)\right]\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) &= W\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2), \end{aligned} \quad (6.24)$$

$$\begin{aligned} \hat{h}(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_1) &= \epsilon_1\phi_1(\vec{r}_1), \\ \hat{h}(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_2) &= \epsilon_2\phi_2(\vec{r}_2), \end{aligned} \quad (6.25)$$

$$W = \epsilon_1 + \epsilon_2. \quad (6.26)$$

Así logramos obtener dos ecuaciones, cada una en las coordenadas de un solo electrón.

Ejercicio 2: Realice explícitamente este proceso de separación de variables.

Cada una de las dos ecuaciones resultantes (6.25) de este proceso es, con excepción del parámetro correspondiente a la carga nuclear $Z = 2$, formalmente idéntica a la ecuación de Schrödinger correspondiente al átomo de hidrógeno. De manera que, al despreciar el término de repulsiones interelectrónicas y suponer como función de onda aproximada un producto de funciones monoeléctricas hemos convertido el problema original en un problema que ya sabemos solucionar: el átomo hidrogenoide. Como las soluciones de este último sistema ya las hemos hallado, entonces podemos afirmar que:

$$\phi_i(\vec{r}_i) \in \{1s(\vec{r}_i), 2s(\vec{r}_i), 2p_x(\vec{r}_i), 2p_y(\vec{r}_i), 2p_z(\vec{r}_i), 3s(\vec{r}_i), \dots\}. \quad (6.27)$$

De manera que ya estamos en disposición de escribir explícitamente algunas posibles soluciones aproximadas para el átomo de helio. Teniendo en cuenta que las funciones que hemos hallado pertenecen al conjunto infinito de las funciones hidrogenoides, la escogencia del par de funciones a emplear queda determinada en principio por el estado que queremos aproximar. Si queremos una función aproximada para el estado basal del átomo de helio, debemos escoger dos funciones hidrogenoides que den lugar a la más baja energía para el sistema, es decir, dos funciones orbitales $1s(\vec{r}_i)$, cada una de ellas dependiendo de las coordenadas de uno de los electrones:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) = 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2). \quad (6.28)$$

De la misma solución general del átomo de hidrógeno sabemos que cada una de las constantes de separación ϵ_i corresponde a la expresión de la energía que viene dada por:

$$\epsilon_i = \frac{-Z^2}{2n^2}, \quad \text{en unidades atómicas,} \quad (6.29)$$

donde cada uno de los ϵ_i ha sido asociado con la energía de cada electrón. No obstante, antes de aceptar tal afirmación debe tenerse en cuenta la naturaleza de la aproximación que estamos empleando. Con mucha cautela debe tomarse por ende la validez del significado adscrito a los ϵ_i , ya que ellos son un producto de la aproximación y del método matemático empleado para resolver la ecuación aproximada. Estos ϵ_i son constantes de separación, de manera que el dotarlas de significado natural (físico o químico) ha de hacerse con el cuidado correspondiente; recordemos que el sistema es el átomo de helio completo y no cada electrón interactuando por separado con un núcleo. Además, qué clase de electrones son aquellos que no se repelen entre sí, pero que sí son atraídos por el núcleo positivo.

Ejercicio 3: Discuta en ese mismo sentido el significado de cada una de las funciones orbitales $\phi_i(\vec{r}_i)$.

Siguiendo con esta discusión, podríamos pensar que la energía del sistema sería la suma de las dos constantes de separación, $W = \epsilon_1 + \epsilon_2 = -4$ hartrees, si las dos funciones orbitales que escogemos para armar la función aproximada son del tipo $1s(\vec{r}_i)$. Pero debemos recordar que no estamos utilizando el hamiltoniano del sistema, sino una burda aproximación, $\hat{\mathcal{H}} \neq \hat{H}$. De manera que si queremos saber la energía del sistema debemos utilizar el operador correcto, es decir el operador de energía completo. Como es de esperarse, la función aproximada que encontramos no es una función propia del operador de energía exacto y es necesario que empleemos la expresión que aparece en el cuarto postulado para el valor esperado de una propiedad.

Ejercicio 4: Muestre explícitamente que la función aproximada no es propia del operador hamiltoniano del átomo de helio.

Si la función aproximada, $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, es el producto de funciones hidrogenoides $\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)$ entonces el valor esperado para la energía es:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \int_{te} \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2}{\int \int_{te} \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2} \quad (6.30)$$

Para evaluar el valor esperado de la energía, en particular para el estado basal $1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2)$ debemos comenzar por calcular el valor del denominador en la expresión anterior. Al remplazar $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ por su valor –recuérdese que las funciones orbitales hidrogenoides que empleamos son reales– tendremos:

$$\int \int_{te} 1s_1^2(\vec{r}_1)1s_2^2(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \int_{te} |1s_1(\vec{r}_1)|^2 d\tau_1 \int_{te} |1s_2(\vec{r}_2)|^2 d\tau_2 \equiv 1, \quad (6.31)$$

para lo cual hemos tenido en cuenta que los orbitales hidrogenoides son funciones normalizadas. Como el denominador es igual a la unidad podemos afirmar que la función propuesta está normalizada⁷. Podemos extender el argumento y afirmar, que en general, el producto de funciones normalizadas es normalizado.

Ahora retomemos el cálculo del numerador.

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int \int_{te} 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2) \hat{\mathcal{H}} 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \int_{te} 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2) \left[\hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) + r_{12}^{-1} \right] 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Si recordamos las propiedades de linealidad de los operadores, la anterior integral

⁷Note que hemos empleado un solo símbolo de integración por cada conjunto de coordenadas electrónicas $d\tau_i = r_i^2 \sin\theta_i d\phi_i d\theta_i dr_i$

se transforma en tres integrales:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \iint_{te} 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2)\hat{h}(\vec{r}_1)1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 + \\ & \iint_{te} 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2)\hat{h}(\vec{r}_2)1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 + \\ & \iint_{te} 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (6.33)$$

Ahora, al tener en cuenta que cada operador actúa sólo sobre las funciones cuyas variables son las mismas que las presentes en el operador, las integrales que dependen de los operadores monoeléctricos, llamadas *integrales monoeléctricas*, se pueden integrar fácilmente, así:

$$\begin{aligned} & \iint_{te} 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2)\hat{h}(\vec{r}_1)1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 = \\ & \int_{te} 1s_2^2(\vec{r}_2) d\tau_2 \int_{te} 1s_1(\vec{r}_1)\hat{h}(\vec{r}_1)1s_1(\vec{r}_1)d\tau_1 = \\ & \int_{te} 1s_1(\vec{r}_1)\epsilon_1 1s_1(\vec{r}_1)d\tau_1 = \epsilon_1 \int_{te} 1s_1^2(\vec{r}_1)d\tau_1 = \epsilon_1 \end{aligned} \quad (6.34)$$

La integral monoeléctrica en las coordenadas del electrón 2, es formalmente idéntica y, por lo tanto, su valor es ϵ_2 . La tercera integral es algo más difícil pues el operador involucra las coordenadas de los dos electrones⁸, por lo que se le conoce como integral *bielectrónica*; al evaluarla se obtiene un valor de $\frac{5}{8}Z$. Sumando los valores de las tres integrales obtenemos:

$$\langle E \rangle = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \frac{5}{8}Z = -2 - 2 + 5/4 = -2,75 \quad \text{hartrees.} \quad (6.35)$$

Vale la pena destacar que las integrales correspondientes a los hamiltonianos monoeléctricos son negativas y por lo tanto contribuyen a la estabilización del sistema, mientras que la de repulsión interelectrónica (llamada *integral de Coulomb*) es positiva y tiene el efecto contrario.

El resultado que hemos obtenido para el valor esperado de la energía, a pesar de la cruda aproximación que empleamos, es significativo ya que el valor es negativo y por lo tanto estamos prediciendo que el átomo es estable, toda vez que si las partes estuviesen infinitamente separadas la energía de interacción sería cero. En otras palabras, el valor aproximado de la energía que hemos obtenido es la energía de formación. El valor experimental para esta energía es -2.905 hartrees ¿Cuál es el porcentaje de error?

Ejercicio 5: Calcule la energía de ionización (PI) del Helio. Es decir el ΔE para el proceso: $He \rightarrow He^+ + e^-$. Compárela con el valor experimental: 0.903 hartrees. Tenga en cuenta que la energía interna para una partícula libre se asume igual cero.

⁸Su solución requiere de una transformación de coordenadas y doble integración por partes. Detalles de la misma pueden verse en (Pilar 1969, pag. 179)

6.4. Átomos Polieletrónicos –Formulación General–

Vamos ahora a presentar la forma como pueden estudiarse átomos con más de dos electrones. El tratamiento será general, es decir abordaremos desde el principio un sistema con N electrones, donde N es un número natural que en principio corresponde al número atómico Z , $N=Z$, para átomos neutros. Al igual que para el Helio, lo primero que tenemos que hacer es separar el movimiento del sistema como un todo, por lo que suponemos el origen del sistema de coordenadas en el núcleo y nos limitamos a las relaciones internas, es decir nos enfocaremos en la energía interna. Como el origen del sistema de coordenadas se halla en el núcleo no tendremos en cuenta la energía translacional total. En este caso la función de onda interna dependerá de $3N$ coordenadas referidas al núcleo; un juego de tres para cada electrón que designaremos como \vec{r}_i . La función de onda electrónica o interna, como suele llamarse, la denotaremos como:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (6.36)$$

Para hallar esta función emplearemos el segundo y tercer postulados, pues estamos interesados en los estados estacionarios de estos sistemas. El hamiltoniano para las interacciones internas de un átomo de N electrones será:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.37)$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger correspondiente:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_e\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (6.38)$$

no es factible analíticamente, por las mismas razones expuestas en el caso particular del átomo de helio. De manera que es necesario buscar un método alternativo de solución. Hasta ahora hemos ilustrado un procedimiento sencillo para la obtención de funciones de onda electrónicas para el átomo de helio, el mismo procedimiento, método del electrón libre y aproximación orbital, puede seguirse para átomos con mayor número de electrones. Necesariamente los resultados serán cada vez más pobres al aumentar Z , en la medida en que la aproximación se hace más drástica, pues para el helio eliminamos un único término de repulsiones, mientras que para un átomo de N electrones el número de términos que eliminamos es $\frac{N(N-1)}{2}$.

Ejercicio 6: Deduzca la expresión anterior. Grafique la forma como aumenta el número de términos del hamiltoniano que se desprecian en el método del electrón libre a medida que aumenta el número de electrones.

En el método del electrón libre el operador hamiltoniano aproximado \hat{H} es una suma de N operadores monoeléctricos,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i), \quad \text{donde,} \quad \hat{h}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}; \quad (6.39)$$

de manera que la separación de variables se puede realizar de manera directa, si suponemos que la función de onda aproximada, $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ es un producto

de funciones de onda monoeléctricas, es decir si empleamos una aproximación orbital:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3) \dots \phi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (6.40)$$

El proceso de separación de variables nos lleva a un conjunto de N ecuaciones:

$$\left\{ \hat{h}(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}_i) \right\}_{i=1}^N \quad (6.41)$$

Ejercicio 7: Realice paso a paso la separación de variables para el átomo de litio ($Z=3$).

Cada una de las N ecuaciones resultantes es de nuevo formalmente idéntica a la del átomo de hidrógeno, por lo que cada una de las funciones que estamos buscando, $\phi_i(\vec{r}_i)$, puede ser cualquiera de las respuestas al átomo hidrogenoide. Para poder construir la función de onda, $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, que aproxime el estado basal del sistema debemos escoger apropiadamente cuáles de los orbitales hidrogenoides emplear.

En principio podríamos hacer $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2) \dots 1s_N(\vec{r}_N)$, es decir el producto de las N funciones hidrogenoides que conducen al menor valor de energía; sin embargo, esa no es la función apropiada ya que las funciones que necesitamos deben satisfacer la condición derivada del principio de antisimetría⁹ y ésta no lo hace. Para continuar con la construcción de las funciones de onda aproximadas para átomos polieletrónicos debemos entender en que consiste esta condición y para ello consideraremos algunos detalles del desarrollo histórico y el papel desempeñado por una nueva propiedad de los electrones que se descubrió algo más tarde que la masa y la carga: el espín.

No obstante, antes de que fuese claro el papel del espín, Stoner mostró —empleando un modelo tipo Bohr-Sommerfeld— que los resultados de estudios de Rx de diferentes elementos se interpretaban satisfactoriamente si en el modelo se aceptaba únicamente la existencia de dos electrones en las orbitas K , 8 en las L y 18 en las M . Si bien, *órbitas* y *orbitales* corresponden a conceptos muy distintos, podríamos hacer corresponder las órbitas del modelo atómico de Bohr a las funciones orbitales solución de la ecuación de Schrödinger del átomo hidrogenoide, y decir que si en el modelo de Bohr había 2 electrones en la primera orbita, nosotros emplearemos la primera función con número cuántico principal igual a uno, $n = 1$, dos veces, que si había 8 en la segunda orbita, nosotros emplearemos dos veces cada una de las cuatro funciones con $n = 2$ (las funciones orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$) y así sucesivamente. Provisionalmente emplearemos este criterio para escoger las funciones que emplearemos para construir las funciones aproximadas de los átomos polieletrónicos, aunque debe tenerse presente que no es esta la razón fundamental y correcta para esa escogencia.

Según lo anterior la función de onda apropiada, aunque aproximada por derivarse del método del electrón libre, para el átomo de litio ($Z=3$) se escribiría como: $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = 1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)2s(\vec{r}_3)$.

⁹El principio de antisimetría es la forma general y rigurosa de otro resultado descubierto por W. Pauli que se conoce como el principio de exclusión y que afirma que “dos electrones no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales”. Sobre la aplicación de estos dos principios a sistemas polieletrónicos volveremos en la siguiente sección.

Es común simplificar la nomenclatura de estas funciones de onda de los átomos, omitiendo las coordenadas electrónicas de las que dependen cada orbital, agrupándolos por tipo y señalando con un superíndice el número de veces que se usan. Las dos funciones mencionadas para el berilio tomarían la siguiente forma: $1s^22s^2$ y $1s^22p^2$, respectivamente. Notará el lector que estas corresponden a la *configuración electrónica* de los átomos que se menciona en múltiples libros como la distribución de los electrones dentro del átomo. Eso sería medianamente cierto si la analogía entre *órbita* y *orbital* fuese correcta, pero una cosa es un orbita —la trayectoria que sigue un cuerpo en movimiento circular o elíptico— y otra una función matemática que es solución de la ecuación de Schrödinger de un átomo hidrogenoide, es decir una función que depende de las coordenadas de un solo electrón. Además no hay que olvidar que la aparición de orbitales en el estudio cuántico de átomos polieletrónicos se debe a la aproximación que empleamos.

Ejercicio 8: Calcule la energía del átomo de litio con la función de onda propuesta y el valor de su primer y segundo potencial de ionización. Para el primer P.I. emplee la expresión derivada para un átomo con dos electrones, ecuación (6.35).

Sin embargo, esta idea no está exenta de problemas, pues podría pensarse que en el caso del Berilio ($Z = 4$) las funciones aproximadas $1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)2s(\vec{r}_3)2s(\vec{r}_4)$ y $1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)2p(\vec{r}_3)2p(\vec{r}_4)$ dan un mismo valor esperado para la energía, toda vez que las funciones $2s$ y $2p$ del átomo hidrogenoide dan un mismo valor para ϵ_i ; sin embargo, el valor calculado con la primera es menor, ya que las integrales bielectrónicas son distintas. Se puede constatar que las integrales de repulsión interelectrónica o integrales Coulombicas, tienen el efecto de remover este tipo de degeneraciones. De manera que, para obtener una función de onda aproximada (configuración electrónica) que lleve al valor más bajo de energía, es decir una aproximación a la función que representa el estado basal, el orden según el cual debemos escoger las funciones orbitales pasa de:

$$1s(\vec{r}) < 2s(\vec{r}) = 2p(\vec{r}) < 3s(\vec{r}) = 3p(\vec{r}) = 3d(\vec{r}) < 4s(\vec{r}) \dots \quad (6.42)$$

a

$$1s(\vec{r}) < 2s(\vec{r}) < 2p(\vec{r}) < 3s(\vec{r}) < 3p(\vec{r}) < 3d(\vec{r}) < 4s(\vec{r}) \dots \quad (6.43)$$

Sin embargo, hay otra clase de efectos que modifican el orden propuesto, por ejemplo, para el estado basal del potasio ($Z=19$) la función de onda según el método del electrón libre, no es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ sino $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Existe una regla empírica, bien conocida, que permite seleccionar los orbitales apropiadamente para construir la función de onda aproximada correspondiente al estado basal propuesta por Jaime Keller de la Universidad Autónoma de México, UNAM:

$$\begin{aligned} &1s^2 \\ &2s^2 2p^6 \\ &2s^2 3p^6 3d^{10} \\ &4s^2 2p^6 \\ &5s^2 \end{aligned} \quad (6.44)$$

No obstante, existen excepciones a la regla como en el caso de los átomos de Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au y La. En general, la regla lleva a funciones relativamente buenas para los átomos de los dos primeros períodos de la tabla periódica, mas debe tenerse cuidado con interpretar de manera simplista este diagrama, pues no se trata de “llenar con electrones” un átomo, ni saber a priori las contribuciones energéticas de cada electrón o cada orbital. La contribución energética de cada función orbital suele asociarse erróneamente a una propiedad, es decir un observable del sistema. En rigor, lo que se hace es comparar dos o más sistemas distintos; por ejemplo, las funciones de onda aproximadas que corresponden al estado basal del Cu y Cu^+ son $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^9$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ por lo que se dice que el electrón que se ionizó fué el $4s$, aunque el potencial de ionización cuando se calcula se hace como la diferencia del valor esperado de la energía de los respectivos sistemas, que si bien difieren en un sólo termino mono-electrónico (ver más adelante), también difieren en 27 integrales bielectrónicas de repulsión, por lo que no resulta tan afortunado decir que la energía correspondiente al orbital $4s$ es el potencial de ionización. Más ejemplos de este tipo pueden verse en (Slater 1955).

Esta regla cuyo mejor fundamento es la aproximación orbital, a pesar de las limitaciones que tiene ha sido ampliamente empleada para dar una “explicación” a la periodicidad de los elementos químicos manifiesta en la tabla de Mendeleive. Dada la naturaleza de la aproximación que la justifica no debería tomarse muy en serio el que la configuración electrónica sea la explicación fundamental a la periodicidad química. De hecho, cabe afirmar que esta es una propiedad que aún no tiene una explicación suficientemente rigurosa.

Ejercicio 9 Explique de donde se obtiene el número 27 y averigüe en que consiste el Teorema de Koopmans. Discuta la relación entre los dos resultados.

Una vez que tenemos una guía para la selección de los orbitales que intervendrán como factores en la función de onda aproximada, dentro del método del electrón libre, podemos construir explícitamente la correspondiente al estado basal del átomo y luego podemos proceder a calcular la energía respectiva. La energía aproximada para un átomo polieletrónico la calcularemos mediante la expresión del valor esperado¹⁰. Como el producto de funciones normalizadas es una función normalizada, la expresión para el valor esperado queda de la siguiente manera¹¹:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\mathcal{H}} | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\
 &= \langle \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \phi_3(\vec{r}_3) \dots, \phi_N(\vec{r}_N) | \hat{\mathcal{H}} | \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \phi_3(\vec{r}_3) \dots, \phi_N(\vec{r}_N) \rangle \\
 &= \left\langle \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \right| \hat{\mathcal{H}} \left| \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{6.45}$$

reemplazando el Hamiltoniano por su expresión explícita (6.37), teniendo en cuenta la linealidad de dicho operador, y el hecho de que los orbitales hidrogenoides son ortonormales la expresión para la energía se transforma en:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\vec{r}_i) | \hat{h}(\vec{r}_i) | \phi_i(\vec{r}_i) \rangle + \sum_{i>j}^N \sum_{i=1}^{N-1} \langle \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) \rangle \tag{6.46}$$

donde,

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{\vec{r}_i}$$

El valor de las primeras N integrales se obtiene de la expresión para la energía de átomos hidrogenoides, teniendo en cuenta el valor del número cuántico principal correspondiente, mientras que las integrales bielectrónicas de Coulomb requieren tener en cuenta la expresión explícita de las funciones $\phi_i(\vec{r}_i)$ y $\phi_j(\vec{r}_j)$. Algunos ejemplo de sus valores y los nombre que reciben son:

$$\begin{aligned}
 J_{1s1s} &= \langle 1s(\vec{r}_i) 1s(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 1s(\vec{r}_i) 1s(\vec{r}_j) \rangle = \frac{5}{8} Z \\
 J_{1s2s} &= \langle 1s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 1s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) \rangle = \frac{17}{81} Z \\
 J_{2s2s} &= \langle 2s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 2s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) \rangle = \frac{37}{83} Z \\
 J_{1s2p} &= \langle 1s(\vec{r}_i) 2p(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 1s(\vec{r}_i) 2p(\vec{r}_j) \rangle = \frac{59}{243} Z
 \end{aligned} \tag{6.47}$$

¹⁰Recuerde que si quiere conocer el valor de una propiedad debe emplear el operador correspondiente, por lo tanto, debemos usar el hamiltoniano completo $\hat{\mathcal{H}}$ y no el aproximado \hat{H} .

¹¹Aquí, y de ahora en adelante, emplearemos la notación de $\langle bras |$ y $| kets \rangle$, de Dirac, en lugar de la forma explícita de las integrales para simplificar la notación. Debe entenderse entonces que la operación a realizar es una integración múltiple sobre las tres coordenadas espaciales de cada uno de los electrones.

Ejercicio 10: Calcule la energía del átomo de berilio para las funciones de onda: $1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)2s(\vec{r}_3)2s(\vec{r}_4)$ y $1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)2p(\vec{r}_3)2p(\vec{r}_4)$, y para la de menor energía el valor de su primer y segundo potencial de ionización.

Con estas funciones aproximadas ya podemos hacer el ejercicio de calcular algunas propiedades que son de interés químico: Potenciales de Ionización, Afinidades Electrónicas, Electronegatividad y Radio Atómico. Se invita al lector para que emplee la definición de electronegatividad de Mülliken para calcular la de un átomo, por ejemplo litio, empleando estas funciones aproximadas y la compararla con la experimental.

6.5. El Caso Molecular

En primera instancia es necesario que nos pongamos de acuerdo en que es lo que entendemos por *sistema molecular*, en otras palabras tendremos que proponer una definición operativa de lo que consideraremos como una *molécula*. Para este efecto, nos remitiremos a las partes que químicamente reconocemos como constitutivas de las moléculas, de manera que en lo que sigue entenderemos como *sistema molecular* un conjunto de cargas: positivas –los núcleos– y negativas –los electrones– que coexisten en alguna disposición de equilibrio a pesar de los efectos repulsivos que se presentan.

Dentro del esquema general que hemos venido siguiendo en este curso, comenzaremos por la aplicación sistemática de los postulados para plantear la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Como definimos anteriormente, el sistema que estudiaremos será una colección de M núcleos y N electrones, también conocido como *supermolécula*. Según el primer postulado los estados de este sistema estarán representados por funciones de onda que dependen de las coordenadas totales, espaciales y de espín, de núcleos y electrones. Sin embargo, en vista de la naturaleza especial de las coordenadas de espín vamos a trabajar inicialmente sólo con coordenadas espaciales y postergaremos la inclusión de las coordenadas de espín hasta tanto no tengamos la función que depende de las coordenadas espaciales. De manera que escribiremos la función de onda molecular independiente de espín como:

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (6.48)$$

Definimos un sistema de coordenadas cartesianas de referencia cuyo origen se mueve acoplado al centro de masa del sistema, en este sistema cada una de las partes estará representada por un radiovector que desde el origen finaliza en las coordenadas (x_i, y_i, z_i) de la i -ésima partícula. Por simplicidad recopilaremos todas los radiovectores de los núcleos bajo el símbolo \mathbf{R} y los de los electrones como \mathbf{r} . De manera que la función de onda global la escribiremos como: $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Si estamos interesados en los estados estacionarios del sistema, necesitamos conocer el operador Hamiltoniano. En ausencia de campos eléctricos y magnéticos externos el Hamiltoniano no relativista tendrá los términos correspondientes a la energía cinética de núcleos y electrones, el potencial de atracción de cada uno de los electrones con todos los núcleos y los potenciales de repulsión entre núcleos y entre electrones, así:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{K}}_N + \hat{\mathcal{K}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{Ne} + \hat{\mathcal{V}}_{ee} + \hat{\mathcal{V}}_{NN}, \quad (6.49)$$

explícitamente, y empleando unidades atómicas, el Hamiltoniano será:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \\ & + \sum_{J>I}^M \sum_{I=1}^{M-1} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \end{aligned} \quad (6.50)$$

Como la energía en el estado estacionario no varía con el tiempo, el tercer postulado nos permite afirmar que la ecuación a resolver es:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}_{mol}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (6.51)$$

Donde \mathcal{E}_{mol} corresponde a la energía molecular interna, siempre y cuando empleemos un Hamiltoniano interno. Es decir, esta energía no incluye la energía traslacional y rotacional del sistema como un todo. Resolver de forma analítica esta ecuación es imposible ya que hay más de un término en el operador que nos cruza las coordenadas (los tres potenciales electrostáticos); de manera que hay que buscar argumentos que nos permitan aproximar una solución separando conjuntos de coordenadas.

La escogencia de un sistema de coordenadas apropiado es clave para poder proponer soluciones aproximadas a este problema. Así, una opción apropiada para el caso de las moléculas diatómicas es emplear: las tres coordenadas del centro de masa, la coordenada relativa entre los núcleos ($\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$) y para los n electrones coordenadas cartesianas referidas al centro geométrico de la molécula. Si para este caso se emplease el centro de masa en lugar del centro geométrico el término de potencial electrón núcleo resultaría dependiente de la masa, lo cual introduciría una dificultad más que queremos evitar. Una discusión y tratamiento más detallado de esto puede verse en (Piela 2007).

Dada la disparidad de las masas nucleares y electrónicas parece plausible intentar primero separar esos dos conjuntos. De hecho, los primeros estudios cuánticos de un sistema molecular se concentraron en el problema electrónico dejando las coordenadas nucleares como parámetros (Burrau 1927; Heitler and London 1927). A finales de 1927 apareció una justificación a ese proceder y es la que hoy conocemos como la aproximación de Born-Oppenheimer (Born and Oppenheimer 1927; A., J.L., and E. 1998). Sobre esta aproximación descansa prácticamente toda la química cuántica que se ha hecho hasta hoy día.

6.5.1. La Aproximación de Born Oppenheimer

El procedimiento que es justificado por la aproximación de Born y Oppenheimer, parte de reconocer que la masa de cualquiera de los núcleos es por lo menos 1837 veces mayor que la del electrón (1837 es la masa del núcleo de hidrógeno -protio- en términos de la masa del electrón; para otros núcleos será aún mayor). Entonces, dada esa diferencia, los términos de energía cinética de los núcleos serán cuatro o más ordenes de magnitud menores que los correspondientes a los electrones ($M_n \gg m_e$). Por lo que, en gracia de discusión, podríamos eliminarlos

del Hamiltoniano, quedándonos un operador aproximado así:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^{BO} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \\ & + \sum_{J>I}^M \sum_{I=1}^{M-1} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \end{aligned} \quad (6.52)$$

Al eliminar del operador los términos de energía cinética de los núcleos estamos despreciando las variaciones en las coordenadas de cada uno de los núcleos $\nabla_I^2 = (\frac{\partial^2}{\partial x_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_I^2})$, por lo tanto en los operadores: $\hat{\mathcal{V}}_{Ne}$ y $\hat{\mathcal{V}}_{NN}$ las coordenadas de los núcleos no varían, son alguna constante. Es decir, $\hat{\mathcal{H}}^{BO}$ es un operador que depende únicamente de las coordenadas de los electrones. Si al operador $\hat{\mathcal{H}}^{BO}$ le suprimimos el término de repulsiones nucleares, toda vez que éste es apenas una constante arbitraria, podemos definir un nuevo operador que llamaremos *Hamiltoniano Electrónico*, $\hat{\mathcal{H}}_e$.

$$\hat{\mathcal{H}}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (6.53)$$

A su vez, a este operador le podemos hacer corresponder una función puramente electrónica, $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ y proponer la siguiente ecuación de valores propios:

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \quad (6.54)$$

Como para definir el Hamiltoniano electrónico $-\hat{\mathcal{H}}_e-$ es necesario incluir, de todas maneras, algún valor fijo para las coordenadas nucleares las funciones electrónicas, que son solución de la anterior ecuación (6.54), también dependerán indirectamente de los valores escogidos¹². Lo mismo ocurre con los valores propios que se obtienen. Esa dependencia paramétrica la hemos indicado simbólicamente al escribir la función con el vector de coordenadas nucleares como subíndice y la *energía electrónica* como función de las coordenadas nucleares.

Los Hamiltonianos de Born-Oppenheimer y el electrónico se relacionan así:

$$\hat{\mathcal{H}}_e = [\hat{\mathcal{K}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{Ne} + \hat{\mathcal{V}}_{ee}] = \hat{\mathcal{H}}^{BO} - \hat{\mathcal{V}}_{NN}. \quad (6.55)$$

A partir de la diferencia de masas entre núcleos y electrones hemos inferido la posibilidad de plantear una ecuación que depende exclusivamente de las coordenadas electrónicas. Entonces, resulta justificado proponer que la función de onda molecular $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ se puede factorizar aproximadamente en dos funciones, una función que tiene como variables las coordenadas nucleares *-función nuclear-* y otra de las coordenadas de los electrones *-función electrónica-*:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \cong \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \quad (6.56)$$

Si eso es así, podemos intentar la separación de variables en la ecuación (6.51), por simplicidad escribiremos el Hamiltoniano molecular como en la ecuación (6.49),

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= E_{mol} \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ \left\{ \hat{\mathcal{K}}_N + \hat{\mathcal{K}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{Ne} + \hat{\mathcal{V}}_{ee} + \hat{\mathcal{V}}_{NN} \right\} \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= E_{mol} \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (6.57)$$

¹²La escogencia de un conjunto apropiado de coordenadas para los núcleos, es decir, una geometría nuclear, ha marcado el que hacer de la química cuántica molecular hecha bajo esta aproximación y debe tenerse muy en cuenta por las implicaciones que tiene.

al hacer actuar el operador sobre el producto tendremos:

$$\left\{ \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{K}}_N \Omega(\mathbf{R}) + \Omega(\mathbf{R}) \hat{\mathcal{K}}_e \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathcal{V}}_{Ne} \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathcal{V}}_{ee} \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \hat{\mathcal{V}}_{NN} \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \right\} = E_{mol} \Omega(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (6.58)$$

donde hemos supuesto que el operador de energía cinética no actúa¹³ sobre la función $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$; al dividir a ambos lados de la ecuación por el producto de funciones y al tener en cuenta que los operadores de potencial son multiplicativos obtendremos:

$$\left\{ \frac{1}{\Omega(\mathbf{R})} \hat{\mathcal{K}}_N \Omega(\mathbf{R}) + \frac{1}{\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})} \hat{\mathcal{K}}_e \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})} \hat{\mathcal{V}}_{Ne} \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})} \hat{\mathcal{V}}_{ee} \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\Omega(\mathbf{R})} \hat{\mathcal{V}}_{NN} \Omega(\mathbf{R}) \right\} = E_{mol}. \quad (6.59)$$

Agrupando todos los términos que involucran la función electrónica podemos escribir la expresión anterior como:

$$\frac{1}{\Omega(\mathbf{R})} \hat{\mathcal{K}}_N \Omega(\mathbf{R}) + \frac{1}{\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})} \left[\hat{\mathcal{K}}_e + \hat{\mathcal{V}}_{Ne} + \hat{\mathcal{V}}_{ee} \right] \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\Omega(\mathbf{R})} \hat{\mathcal{V}}_{NN} \Omega(\mathbf{R}) = E_{mol}. \quad (6.60)$$

El término entre paréntesis es el Hamiltoniano electrónico $\hat{\mathcal{H}}_e$, de manera que la ecuación podemos escribirla como:

$$\frac{1}{\Omega(\mathbf{R})} \hat{\mathcal{K}}_N \Omega(\mathbf{R}) + \frac{1}{\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})} \hat{\mathcal{H}}_e \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\Omega(\mathbf{R})} \hat{\mathcal{V}}_{NN} \Omega(\mathbf{R}) = E_{mol}. \quad (6.61)$$

El primer y tercer términos de la ecuación dependen explícitamente de las coordenadas nucleares, mientras que el segundo lo hace de las electrónicas, de manera que hemos separado variables. Si tenemos en cuenta la ecuación (6.54), podemos reemplazar el segundo término por $E_e(\mathbf{R})$ para escribir la ecuación como:

$$\frac{1}{\Omega(\mathbf{R})} \hat{\mathcal{K}}_N \Omega(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) + \frac{1}{\Omega(\mathbf{R})} \hat{\mathcal{V}}_{NN} \Omega(\mathbf{R}) = E_{mol} \quad (6.62)$$

Multiplicando ambos lados de la igualdad por $\Omega(\mathbf{R})$ tendremos

$$\hat{\mathcal{K}}_N \Omega(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) \Omega(\mathbf{R}) + \hat{\mathcal{V}}_{NN} \Omega(\mathbf{R}) = E_{mol} \Omega(\mathbf{R}) \quad (6.63)$$

$$\left\{ \hat{\mathcal{K}}_N + E_e(\mathbf{R}) + \hat{\mathcal{V}}_{NN} \right\} \Omega(\mathbf{R}) = E_{mol} \Omega(\mathbf{R})$$

Esta última ecuación se suele llamar *Ecuación Nuclear*. En ella, la suma de la energía electrónica y el potencial de repulsiones internucleares hace el papel de potencial para el movimiento de los núcleos, por lo que recibe el nombre de energía potencial o energía de Born-Oppenheimer.

$$U(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + \sum_{J>I}^M \sum_{I=1}^{M-1} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (6.64)$$

¹³En esta suposición se halla implícita una aproximación, pues de todas maneras la función electrónica depende, así sea paraméricamente, de la disposición de los núcleos. Por está razón en las últimas ecuaciones hemos cambiado el símbolo empleado para la energía molecular, $\mathcal{E}_{mol} \mapsto E_{mol}$, pues la que halleemos será de todas forma aproximada.

Ejercicio 11. Realice el procedimiento de separación explícitamente para la molécula de hidrógeno H_2 y escriba las ecuaciones electrónica y nuclear respectivas.

En resumen, hemos logrado transformar la ecuación original, (6.51):

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}_{mol}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (6.65)$$

mediante el uso de la aproximación *B-O*, en dos ecuaciones, una electrónica y otra nuclear:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_e\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= E_e(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \text{ y} \\ \left\{ \hat{\mathcal{K}}_N + E_e(\mathbf{R}) + \hat{\mathcal{V}}_{NN} \right\} \Omega(\mathbf{R}) &= E_{mol}\Omega(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (6.66)$$

El producto de las funciones electrónica y molecular que obtenemos al resolver el par de ecuaciones (6.66) será una aproximación a la función de onda molecular total que representa los estados de la molécula $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \Omega(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, mientras que los valores propios de la ecuación nuclear es una aproximación a la energía interna del sistema molecular: $\mathcal{E}_{mol} \approx E_{mol}$.

Ahora debemos concentrarnos en la resolución de cada una de ellas. Comenzaremos por la función de onda electrónica toda vez que su conocimiento es prerequisite para resolver la ecuación nuclear. En una sección posterior discutiremos la solución de la ecuación nuclear.

6.6. La Ecuación Electrónica Molecular

Como la ecuación nuclear requiere de la energía electrónica para construir el operador de energía potencial, iniciaremos primero con la resolución de la ecuación electrónica. Para un sistema con N electrones y M núcleos la ecuación electrónica es:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_e\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= E_e(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{i>j}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= E_e(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (6.67)$$

De nuevo nos enfrentamos a un sistema polielectrónico para el cual los términos de repulsión interelectrónica son un impedimento para la separación de variables. De manera que será necesario recurrir a alguna aproximación para encontrar una solución aproximada.

Lo usual es reemplazar el término de repulsiones interelectrónicas por una suma de potenciales efectivos monoeléctricos ($\sum_{i>j}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \mapsto \sum_i^N V^{ef}(\vec{r}_i)$, como veremos en un capítulo más adelante) o eliminar estos términos, tal como lo hicimos para los átomos, y considerar la función de onda electrónica para la molécula como un producto de funciones monoeléctricas –orbitales moleculares– y reducir así el problema a una serie de problemas monoeléctri-

cos. Simbólicamente tendremos:

$$\sum_{i>j}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = 0$$

$$\psi_{\mathbf{R}}^{approx}(\mathbf{r}) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)\dots\varphi(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi(\vec{r}_i),$$

$$\left\{ \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) \right\} \prod_{i=1}^N \varphi(\vec{r}_i) = E_e \prod_{i=1}^N \varphi(\vec{r}_i), \quad (6.68)$$

$$h(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$$

$$\left\{ h(\vec{r}_i)\varphi(\vec{r}_i) = \epsilon_i \varphi(\vec{r}_i) \right\}_{i=1}^N.$$

Lo que nos resta es resolver cada una de las n ecuaciones monoeléctricas al final de (6.68). Sin embargo, vamos a postergar los detalles de esta resolución hasta el siguiente capítulo. De momento no debe olvidarse que para llegar hasta acá hemos escogido alguna disposición de núcleos y que por lo tanto nuestro resultado dependerá de ella y en ese sentido el resultado es parcial. Aún nos falta resolver la ecuación nuclear para tener la función de onda molecular dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Como se infiere de este esquema, el tratamiento cuántico del problema electrónico molecular es muy similar al de los átomos polielectrónicos que vimos anteriormente.

6.7. Funciones Polielectrónicas Antisimétricas

Una vez hallados los orbitales atómicos o moleculares y sus correspondientes “energías” debemos volver a pensar en el espín. Recordemos que es posible incluir las funciones de espín para sistemas monoeléctricos simplemente como una función multiplicativa (4.29). Así, con un mismo orbital espacial, atómico o molecular, podemos generar dos espín orbitales¹⁴:

$$\chi_{2k-1}(i) = \varphi_k(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i),$$

$$\chi_{2k}(i) = \varphi_k(\vec{r}_i)\beta(\omega_i). \quad (6.69)$$

En el caso en que tengamos dos electrones (átomo de Helio o molécula de H₂) o más, debemos garantizar que como se trata de funciones que representan estados de fermiones, estas deben ser funciones antisimétricas(4.35b), es decir que satisfacen:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n)$$

$$\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n) = -\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n).$$

En el caso del átomo de Helio propusimos como una posible función aproximada el producto de orbitales atómicos:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) = 1s_1(\vec{r}_1)1s_2(\vec{r}_2), \quad (6.70)$$

¹⁴Recordemos de nuevo, que cada vez que nos refiramos a las coordenadas *totales* de un electrón emplearemos en lugar de la n-tupla $(x_i, y_i, z_i, \omega_i)$ –en coordenadas cartesianas– o $(r_i, \theta_i, \phi_i, \omega_i)$ –en polares–, el cardinal o letra correspondiente; en este caso i

aunque también hubiésemos podido escoger como función aproximada la configuración, $1s_1(\vec{r}_1)2s_2(\vec{r}_2)$. Si incluimos el espín electrónico tendremos los espín orbitales:

$$1s(\vec{r})\alpha(\omega), \quad 1s(\vec{r})\beta(\omega), \quad 2s(\vec{r})\alpha(\omega), \quad 2s(\vec{r})\beta(\omega), \quad \dots \quad (6.71)$$

Para la configuración $1s^2$ podemos tener las siguientes escogencias de espín-orbitales:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1(1, 2) &= 1s(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)1s(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2) \\ \Phi_2(1, 2) &= 1s(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)1s(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) \\ \Phi_3(1, 2) &= 1s(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)1s(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2) \\ \Phi_4(1, 2) &= 1s(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)1s(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) \end{aligned} \right\} \quad (6.72)$$

Si se aplica el operador de permutación \hat{P}_{12} puede verse que las funciones Φ_1 y Φ_4 son simétricas ante el intercambio de las coordenadas totales de los electrones y por ende parecerían apropiadas en la medida en que no distinguen electrones, mientras que las funciones Φ_2 y Φ_3 no son simétricas y además fallan porque distinguen los electrones. Todas estas funciones son funciones propias del hamiltoniano aproximado (6.22) con valor propio $W = 2\epsilon_{1s}$. Como la ecuación de valores propios es una ecuación lineal sus soluciones degeneradas pueden ser combinadas para dar otra solución con el mismo valor propio, pero en las cuales la parte espacial y de espín sean tratadas en los mismos términos de manera que no se distingan los electrones¹⁵:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1^a(1, 2) &= 2^{-1/2}[\Phi_2(1, 2) - \Phi_3(1, 2)] \\ &= 2^{-1/2}1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)], \\ \Psi_1^s(1, 2) &= \Phi_1(1, 2) = 1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2), \\ \Psi_2^s(1, 2) &= 2^{-1/2}[\Phi_2(1, 2) + \Phi_3(1, 2)] \\ &= 2^{-1/2}1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)], \\ \Psi_3^s(1, 2) &= \Phi_4(1, 2) = 1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)\beta(\omega_1)\beta(\omega_2). \end{aligned} \right\} \quad (6.73)$$

En todos los casos la parte espacial es simétrica ante el intercambio de coordenadas, mientras que la de espín es simétrica en tres casos y antisimétrica en uno. El superíndice indica la simetría global de la función.

Ejercicio 12. Constate la simetría de cada combinación aplicando en cada caso el operador de permutación \hat{P}_{12} .

Para la configuración $1s2s$, la cual distingue los electrones en su parte espacial, cuando se usan los espín orbitales: $1s(\vec{r})\alpha(\omega)$, $1s(\vec{r})\beta(\omega)$, $2s(\vec{r})\alpha(\omega)$ y $2s(\vec{r})\beta(\omega)$, un razonamiento similar al presentado para la configuración anterior

¹⁵El factor $2^{-1/2}$ es la constante de normalización

nos lleva al siguiente conjunto de funciones que no distinguen electrones:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{2,3,4}^a(1,2) &= 2^{-1/2} [1s(\vec{r}_1)2s(\vec{r}_2) - 2s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)] \\
 &\times \begin{cases} \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ 2^{-1/2}[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \\ \beta(\omega_1)\beta(\omega_2) \end{cases} \quad (\text{antisimétricas}), \\
 \Psi_4^s(1,2) &= 2^{-1/2} [1s(\vec{r}_1)2s(\vec{r}_2) - 2s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)] \\
 &\times 2^{-1/2}[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \quad (\text{simétricas}), \\
 \Psi_5^a(1,2) &= 2^{-1/2} [1s(\vec{r}_1)2s(\vec{r}_2) + 2s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)] \\
 &\times 2^{-1/2}[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \quad (\text{antisimétrica}), \\
 \Psi_{5,6,7}^s(1,2) &= 2^{-1/2} [1s(\vec{r}_1)2s(\vec{r}_2) + 2s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)] \\
 &\times \begin{cases} \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ 2^{-1/2}[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \\ \beta(\omega_1)\beta(\omega_2) \end{cases} \quad (\text{simétricas}),
 \end{aligned} \tag{6.74}$$

En el caso del método del electrón libre, los estados correspondientes a una misma configuración son estrictamente degenerados. Sin embargo, si se calcula la energía para el átomo de Helio, es decir, si se calcula el valor esperado con el Hamiltoniano correcto $\hat{\mathcal{H}}$, (6.21), el término de repulsiones r_{12}^{-1} levanta la degeneración entre los estados que difieren en la parte espacial, de manera que el valor esperado de la energía para los estados $\Psi_{2,3,4}^a$ y Ψ_4^s será diferente del correspondiente a los estados Ψ_5^a y $\Psi_{5,6,7}^s$, de hecho la energía de los primeros será menor que la de los segundos. La siguiente figura ilustra la situación:

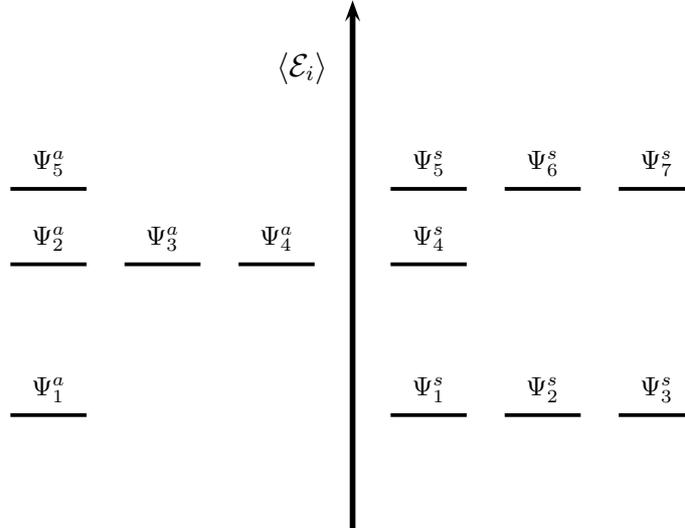


Figura 6.1: Posibles estados energéticos para el átomo de Helio en relación con la simetría de la función.

Al aplicar un campo magnético, los diferentes estados degenerados se doblarán, porque la simetría se pierde; de manera que el grado de degeneración de los respectivos estados se puede identificar espectroscópicamente. Así, experimentalmente se puede corroborar que sólo existen los estados descritos por la situación ilustrada en la parte izquierda de la gráfica anterior, la correspondiente a las funciones antisimétricas. Mientras que los representados a la derecha no existen. Estos resultados experimentales implican que la escogencia de las funciones simétricas o antisimétricas no es cosa de gusto, sino que esta está determinada siempre por el hecho de que se trata de electrones (fermiones) y que por lo tanto sólo las funciones de onda antisimétricas son apropiadas.

Lo que hemos ilustrado arriba no es más que la generalización cuántica del principio de exclusión de Pauli, que más formalmente se ha denominado como principio de antisimetría.

La construcción de las funciones de onda antisimétricas se facilita si reconocemos que el conjunto de todas las posibles permutaciones y sus respectivas paridades se resume de manera operativa en las propiedades de los determinantes. Así, por ejemplo la función del estado basal del átomo de helio Ψ_1^a puede escribirse en términos de espín orbitales de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\Psi_1^a(1, 2) &= 2^{-1/2} 1s(\vec{r}_1) 1s(\vec{r}_2) [\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)] \\ &= 2^{-1/2} [1s(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)1s(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) - 1s(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)1s(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)] \quad (6.75) \\ &= 2^{-1/2} [\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_2(1)\chi_1(2)]\end{aligned}$$

La expresión en el paréntesis cuadrado no es más que el determinante de una matriz:

$$\text{Det} \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{pmatrix} = [\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_2(1)\chi_1(2)]. \quad (6.76)$$

De esta manera, el modelo de *aproximación orbital*, que hemos venido empleando para estudiar sistemas polielectrónicos, se puede dotar de la parte de espín mediante la definición, a partir del conjunto de los distintos orbitales atómicos o moleculares,¹⁶ de un conjunto de espín orbitales que se obtiene al multiplicar los orbitales espaciales alternativamente por las funciones de espín $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$:

$$\{\varphi_k(\vec{r}_i)\} \quad \begin{cases} \cdot \alpha(\omega_i) \rightarrow \{\chi_{2k-1}(i)\}, \\ \cdot \beta(\omega_i) \rightarrow \{\chi_{2k}(i)\}. \end{cases} \quad (6.77)$$

Así, el modelo incorpora algunos aspectos de la naturaleza relativista del electrón, sin emplear un algebra excesivamente compleja.

En resumen, lo que se hace es tomar el operador Hamiltoniano en la forma libre de espín, calcular los orbitales espaciales y a partir de ellos construir la función de onda como un producto antisimetrizado, es decir como un determinante, de espínorbitales. Este determinante se construye, fila a fila, empleando todos los N espín-orbitales en las coordenadas totales del primer electrón, luego

¹⁶En lo que sigue de este texto trataremos de distinguir los orbitales atómicos de los moleculares empleando dos caligrafías distintas de la letra griega *fi* así: $\phi_k(\vec{r}_i)$ para los primeros y $\varphi_k(\vec{r}_i)$ para los segundos.

en las del segundo y así sucesivamente:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (6.78)$$

El factor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ es la constante de normalización. La función de onda presentada en esta forma se conoce como *Determinante de Slater* (Slater 1929).

Los determinantes de Slater son quizá la forma más simple de obtener una función de onda antisimétrica, ya que por las propiedades de los determinantes sabemos que si se intercambian dos filas (es decir si intercambiamos las coordenadas totales de un par de fermiones) el determinante cambia de signo. Además, dado que cualquier electrón asociado con el i -ésimo espín-orbital es permutado con todos los otros espín-orbitales en el determinante, esta forma matemática para la función de onda garantiza la indistinguibilidad de cada uno de los electrones.

En el caso atómico, en que cada espín-orbital este determinado por los cuatro números cuánticos: n, l, m_l y M_s el determinante se hará cero si empleamos dos veces el mismo espín-orbital, es decir los mismos cuatro números cuánticos, ya que en ese caso dos de las columnas del determinante serán idénticas y eso implica, de nuevo por propiedades de los determinantes, que éste se anule. He aquí otra versión del famoso principio de exclusión de Pauli.

Ejercicio 13. Constate la propiedad de antisimetría de los determinantes sobre el determinante de la izquierda intercambiando dos filas cualesquiera y que el segundo se hace efectivamente cero:

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} a & b & c \\ d & b & f \\ g & b & i \end{vmatrix}$$

El número total de determinantes que se pueden construir con M orbitales está dado por el coeficiente binomial:

$$\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}, \quad (6.79)$$

de manera que si partimos de k orbitales espaciales y tenemos N electrones tendremos.

$$\binom{2k}{N} = \frac{2k!}{N!(2k-N)!}. \quad (6.80)$$

Para simplificar la notación a veces haremos referencia sólo a la diagonal del determinante, así por ejemplo para el átomo de helio tendremos:

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} = |\chi_1 \chi_2| \quad (6.81)$$

Nótese que al usar esta notación, implícitamente se lleva el factor de normalización y que las coordenadas no se hacen explícitas, toda vez que cada espín

orbital se empleará finalmente en las coordenadas de todos los electrones. También es costumbre hacer explícitos los orbitales espaciales e indicar la función de espín mediante la ausencia o presencia de una barra sobre el orbital espacial (α y β , respectivamente) así:

$$\psi(1, 2) = |\chi_1\chi_2| = |1s\alpha 1s\beta| = |1s\bar{1}s| \quad (6.82)$$

Ejercicio 14. Constate que $\frac{1}{\sqrt{2i}}$ es efectivamente el valor de la constante de normalización para el caso el Helio.

Ejercicio 15. Calcule la energía para el primer estado excitado singulete Ψ_2^g y muestre que tiene la forma: $\mathcal{E}_a = \epsilon_{1s} + \epsilon_{1s} + J_{1s2s} - K_{1s2s}$ compárela con la energía del estado basal.

Ejercicio 16. use la función $\psi(1, 2, 3) = |1s\bar{1}s2s|$ para representar el estado basal del átomo de litio ($Z = 3$) y muestre que la energía tiene la forma: $\mathcal{E}_5 = 2\epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} + J_{1s1s} + 2J_{1s2s} - 2K_{1s2s}$ compárela con la energía del estado basal (tenga en cuenta la ortonormalidad de los espín orbitales).

Ejercicio 17. Calcule el Potencial de Ionización de los átomos de Helio y Litio referidos a la función del estado basal.

Ejercicio 18 Apoyándose en los resultados del cálculo de la energía para el átomo de Litio, calcule la electroafinidad del átomo de Helio referida a la función del estado basal. Con este resultado y el del potencial de ionización calcule la electronegatividad del He.

Ejercicio 19 Compare la electronegatividad del He con la del hidrógeno y discuta como se ve afectada por tener en algunos casos una energía aproximada.

Capítulo 7

Funciones de Onda Mejoradas

7.1. Preámbulo

Hasta el momento hemos desarrollado un método que nos permite obtener funciones de onda aproximadas para los átomos polieletrónicos, el cual también podría emplearse para aproximar la función de onda electrónica de moléculas¹. No obstante, la aproximación orbital en su forma más cruda, es decir: *el método del electrón libre o independiente*, implica despreciar completamente las repulsiones interelectrónicas, lo que redundará en funciones de onda deficientes que se empobrecen a medida que el número de electrones aumenta. Recuerde que el número de términos de repulsión en el hamiltoniano está dado por $N(N - 1)/2$. De manera que, ante una aproximación tan burda, sería bueno poder contar con un procedimiento para mejorar estas funciones.

Afortunadamente contamos con una guía segura para hacerlo. Se trata del *teorema variacional*. Este teorema sostiene que la energía de un sistema calculada con una función de onda aproximada, que se comporte bien², será mayor o igual que la energía *exacta* del estado basal del sistema. La existencia de ese teorema sugirió una meta a conseguir: modificar la función de onda aproximada de manera tal que la energía calculada con ella disminuya. Para alcanzar esta meta se han propuesto múltiples formas de mejorar las funciones aproximadas, pues bastaba con proponer alguna modificación a la función aproximada original de manera que la energía calculada con ella disminuya, para pensar que esa nueva función modificada es mejor que la original. Los métodos que mejoran la función de onda con base en esta idea se conocen en la literatura como *métodos variacionales*. En este capítulo ilustraremos algunos de ellos, en particular veremos el empleo de parámetros variacionales sobre orbitales atómicos, la prueba del teorema variacional, la inclusión de parámetros variacionales lineales y una introducción a los métodos de campo autoconsistente Hartree y Hartree-Fock.

¹Como podrá verse en un capítulo posterior la aproximación orbital también ha jugado un papel central para el estudio de los sistemas moleculares.

²El que la función se comporte bien puede entenderse de manera más formal como que la función pertenezca al espacio de hilbert \mathcal{L}^2 y satisfaga las condiciones de frontera del problema.

7.2. Parámetros Variacionales en Orbitales —La Carga Nuclear Efectiva—

Para presentar este procedimiento volveremos una vez más al caso del átomo de helio. La función correspondiente al estado basal que hallamos mediante el método del electrón libre, independientemente del espín³, fue:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (7.1)$$

y el valor esperado de la energía:

$$\langle E \rangle = 2\epsilon_{1s} + J_{1s1s} = 2\frac{-Z^2}{2} + \frac{5Z}{8} = 2,75 \text{ Hartres} \quad (7.2)$$

Dada esta función, nos podemos preguntar qué podríamos modificarle con el fin de mejorar el valor de la energía que calculamos con ella. Evidentemente no tiene ningún sentido modificar el valor de la constante de normalización $\frac{Z^3}{\pi}$, ya que ella se simplifica durante el cálculo de la energía. De manera que, si queremos mantener la forma de una exponencial para la función, lo único que podemos variar es el exponente. Veamos uno a uno los términos del exponente: r_1 y r_2 son las variables que naturalmente varían ($r_i \in (0, +\infty)$), a su vez Z es el número atómico que corresponde al número de protones en el núcleo del átomo, una constante fundamental para saber de que sistema estamos hablando. De modo que tenemos variables o constantes fundamentales, así que lo que único que podemos hacer es multiplicar el exponente por un parámetro, digamos γ , con lo que obtendremos una nueva constante que multiplica a las variables.

$$\begin{aligned} \psi^{\text{modificada}} = \psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \gamma) &= \frac{(\gamma Z)^3}{\pi} e^{-\gamma Z(r_1+r_2)} = \\ &= K' e^{-Z^*(r_1+r_2)} = 1s'(\vec{r}_1)1s'(\vec{r}_2), \end{aligned} \quad (7.3)$$

donde hemos llamado $1s'$ a los orbitales espaciales que tienen el nuevo exponente $Z^* = \gamma Z$. Al calcular el valor esperado de la energía con esta nueva función obtenemos la siguiente expresión:

$$E(Z^*) = \frac{\langle \psi^{\text{mod}} | \mathcal{H} | \psi^{\text{mod}} \rangle}{\langle \psi^{\text{mod}} | \psi^{\text{mod}} \rangle} = Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8}Z^* \quad (7.4)$$

Ejercicio 1.: Calcule la anterior expresión para la energía con la función modificada. Tenga en cuenta que los operadores monoeléctricos $h(\vec{r}_i)$ ya no son propios de las nuevas funciones monoeléctricas $1s'(\vec{r}_i)$, es decir aquellas que en lugar de Z tienen Z^* .

[Ayuda: Para evitar tener que hacer explícita la acción del hamiltoniano sobre la nueva función, es decir derivar dos veces y multiplicar por los términos de potencial, y luego integrar es conveniente sumar dos ceros al hamiltoniano, $\frac{Z^* - Z^*}{r_i}$ con $i = 1, 2$. Al hacer esto se pueden “armar” operadores monoeléctricos propios de $1s'(\vec{r}_i)$, $h'(i)1s'(\vec{r}_i) = \epsilon'_i 1s'(\vec{r}_i)$. Con esa transformación las integrales son de fácil solución]

³Recuerde que en este caso particular, para el estado basal y algunos otros estados de sistemas de dos electrones, la energía del sistema no se ve modificada por la inclusión del espín y la antisimetrización de la función.

Como, según el teorema variacional, la energía aproximada del estado basal es mayor que la exacta, debemos determinar el valor de Z^* , que minimiza el valor esperado de la energía. Para hacerlo analíticamente derivamos la expresión de la energía, ecuación (7.4), respecto a Z^* e igualamos a cero:

$$\frac{dE}{dZ^*} = 2Z^* - 2Z + \frac{5}{8} = 0. \quad (7.5)$$

El valor óptimo es $Z^* = Z - \frac{5}{16}$, cuando reemplaza Z^* en (7.4), obtenemos una energía de -2,8477 hartrees, menor que la calculada con la función original: -2,75 hartrees.

La función de onda mejorada será:

$$\begin{aligned} \psi^{mejorada} = \psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \gamma) &= \frac{(\gamma Z)^3}{\pi} e^{-\gamma Z(r_1+r_2)} = \\ &= K' e^{-\frac{27}{32}Z(r_1+r_2)} = K' e^{-\frac{27}{16}(r_1+r_2)}. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Ejercicio 2. Compare el valor de la energía calculada con esta función, con el hallado mediante el método del electrón libre y con el experimental ($E_{exp} = -2,9037$ hartrees). Calcule el valor del potencial de ionización (P.I.) y compárelo con el valor experimental y con el hallado teniendo como referencia la función del método del electrón libre.

La diferencia entre el valor original (real) de Z (2, para el átomo de helio) y el valor obtenido para Z^* en este proceso de mejora de la función de onda, $\sigma = Z - Z^*$, suele llamarse *constante de apantallamiento* y el valor de Z^* la *carga nuclear efectiva*. Un procedimiento análogo fue realizado por J.C. Slater para otros átomos, los resultados que encontró le permitieron formular una serie de reglas para mejorar funciones de onda aproximadas de otros átomos sin tener que realizar todo el procedimiento que hemos descrito anteriormente (Slater 1930).

Hubiésemos podido calcular el valor esperado de la energía para distintos valores del exponente Z^* y, en un procedimiento de ensayo y error, compararlo sistemáticamente con el valor experimental hasta alcanzar un valor óptimo que nos lleve al mínimo de la energía, como se ilustra en la *Figura 1*. Un procedimiento así, que emplea resultados experimentales como referencia, es la base de los métodos que se conocen como *métodos semiempíricos*. No obstante, aquí hemos preferido hacerlo sin aludir a ningún valor experimental; es decir, hacerlo en forma *ab initio*⁴, ya que la forma en que lo hemos hecho para el átomo de helio descansa en uno de los teoremas más importantes de la teoría cuántica, el *teorema variacional*, y por lo tanto es independientemente de cualquier resultado experimental.

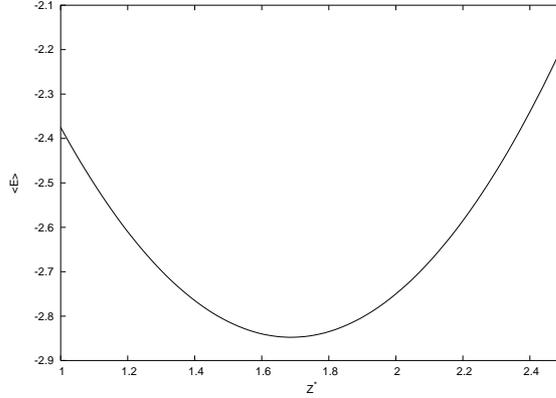
La energía calculada para el átomo de helio puede ser notoriamente mejorada dando mayor flexibilidad a los parámetros variacionales, una forma puede ser utilizar una función con dos parámetros, e.g.:

$$\psi_{ss}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N[1s'(1)1s''(2) + 1s''(1)1s'(2)] \quad (7.7)$$

donde $1s'$ y $1s''$ son, como antes, orbitales hidrogenoides pero cada uno de ellos con un parámetro diferente en el exponente, Z^* y Z^{**} . La razón para tener dos

Este procedimiento ha dado lugar a uno de los ejemplos más sobresalientes de lo que podríamos llamar mala ciencia ficción, pues lo que se obtuvo como resultado de un procedimiento matemático al introducir un parámetro variacional, $Z^* \gamma = Z^*$, para mejorar una función aproximada, se dotó de un *sentido físico*, dando origen a una triste ficción de electrones que se esconden los unos tras los otros y que ocultan el núcleo. Todo en un claro intento por reinterpretar un resultado, lógico a la luz de la teoría cuántica, bajo la óptica de una visión del mundo semiclásica y antropogénica con la consecuente deformación de la realidad tanto física como conceptual.

⁴La expresión *ab initio*, es muy común en la literatura de la química cuántica y quiere decir: *desde primeros principios*

Figura 7.1: Variación de la energía esperada con Z^*

sumandos en la función anterior es evitar distinguir los electrones ya que, como dijimos anteriormente, todos los electrones son indistinguibles. N es un factor de normalización adecuado. Este tipo de funciones fue propuesto por primera vez por Eckart (Eckart 1930) y suelen llamarse funciones de capa dividida (split shell functions (Pilar 1990)). Los valores de los parámetros se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones simultáneas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial Z^*} &= 0 \\ \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial Z^{**}} &= 0 \end{aligned} \quad (7.8)$$

Los valores óptimos de estos dos parámetros variacionales son: $Z^* = 1,19$ y $Z^{**} = 2,18$. Estos conducen a una energía de -2.8757 hartress —una mejora de dos centésimas respecto al cálculo con un sólo parámetro—.

Es posible seguir aumentando el número de parámetros de manera que el valor de la energía siga disminuyendo y, en principio, mejorando la función de onda aproximada. Hylleraas (Hylleraas 1930; ?) propuso otras formas para la función que incluían explícitamente el término que se omite en la aproximación orbital: r_{ij}^{-1} , y varios parámetros variacionales, con ellas obtuvo excelentes resultados:

$$\psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1 + c_1 u) e^{-\eta s}$$

$$\psi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(e^{-\eta s} + c_1 u e^{-\eta s} + c_2 t^2 e^{-\eta s} + c_3 s e^{-\eta s} + c_4 s^2 e^{-\eta s} + c_5 u^2 e^{-\eta s})$$

donde $u = r_{12}$, $s = r_1 + r_2$, $t = r_1 - r_2$ y los coeficientes c_i y η son los parámetros variacionales. La siguiente tabla resume las energías, en hartress, calculadas con las funciones propuestas hasta ahora.

Función	Parámetro	Energía
ψ_{FEM}	$Z^* = Z$	-2.75
ψ_{Z^*}	$Z^* = 17/32$	-2.8477
ψ_{ss}	$Z^* = 1,19, Z^{**} = 2,18$	-2.8757
ψ_a	$\eta = 1,849, c_1 = 0,364$	-2.8911
ψ_b	$\eta = 1,818, c_1 = 0,353, \dots$	-2.90324
ψ^\dagger	1078 términos	-2.903724375 ± 1
Experimental		-2.90372

†Propuesta por Pekeris en 1959 (Pekeris 1959)

Ejercicio 4. Convierta estos valores de energía de Hartrees a kJ/mol para hacerse una mejor idea del cambio energético que significa cada mejora.

El procedimiento que hemos presentado para mejorar la función de onda del átomo de helio es poco sistemático si lo que queremos extender para proponer funciones que den mejores resultados para átomos con más electrones. Pues además de proponer parámetros que multipliquen la carga nuclear en cada tipo de función orbital empleada, no parece fácil introducir otra clase de mejora para las funciones. Aún más difícil resulta proponer sistemáticamente funciones alternativas como las empleadas por Hylleraas. Antes de presentar un procedimiento sistemático para construir y mejorar funciones de onda para átomos mayores vamos a mostrar la prueba del teorema variacional.

7.3. El Teorema Variacional

Como hemos mencionado en reiteradas oportunidades el teorema variacional es uno de los más útiles de la teoría cuántica. Su enunciado puede hacerse como sigue (Eckart 1930):

Teorema: El valor esperado para la energía de un sistema calculado con una función de onda aproximada, que se comporte bien y cumpla las condiciones de frontera para el sistema, es mayor o en el mejor de los casos igual a la energía EXACTA del estado basal

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle \geq \mathcal{E}_{EXACTA}^0. \quad (7.9)$$

De manera que el teorema variacional nos asegura que con funciones aproximadas lo que calculamos son cotas superiores de la energía exacta del estado basal del sistema.

Supongamos un sistema cualquiera, para el cual conocemos las infinitas soluciones de su correspondiente ecuación de Schrödinger, es decir, que hemos podido hallar las infinitas funciones de estado estacionarias que son solución de la ecuación:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_k = \mathcal{E}\Psi_k. \quad (7.10)$$

Las funciones propias de \mathcal{H} , conforman un conjunto ortonormal completo⁵. Este conjunto a su vez es una base $\{\Psi_k\}$ para el espacio de Hilbert \mathcal{L}^2 . De manera que cualquier función perteneciente al espacio se puede expresar como una combinación lineal de estas funciones base. Para probar el teorema, ecuación (7.9), vamos a hacer uso de esa base. Así, una función cualquiera del espacio, que llamaremos función aproximada ψ , es expresable en términos de la base. En particular ψ puede escribirse como:

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k. \quad (7.11)$$

reemplazando la ecuación (7.11) en la expresión para el valor esperado de la energía calculado con la función aproximada:

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle, \quad (7.12)$$

⁵La prueba de esta afirmación no es trivial, y si bien puede intuirse a partir de ejemplos sencillos requiere del estudio de las propiedades analíticas de espacios lineales infinitos con cuerpos complejos, lo cual está por fuera del alcance de este curso introductorio.

obtenemos⁶:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k | \hat{\mathcal{H}} | \sum_{l=1}^{\infty} c_l \Psi_l \right\rangle. \quad (7.13)$$

Ahora, si aprovechamos las propiedades de linealidad del operador Hamiltoniano y usamos la ecuación de valores propios (7.10) llegamos a:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k | \sum_{l=1}^{\infty} \hat{\mathcal{H}} c_l \Psi_l \right\rangle = \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k | \sum_{l=1}^{\infty} \mathcal{E}_l c_l \Psi_l \right\rangle. \quad (7.14)$$

Si aprovechamos la propiedad de linealidad de las integrales podemos intercambiarlas con las sumatorias:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \langle c_k \Psi_k | \mathcal{E}_l c_l \Psi_l \rangle. \quad (7.15)$$

Si pasamos esta última expresión a su forma integral tendremos:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \int_{TE} c_k^* \Psi_k^* \mathcal{E}_l c_l \Psi_l d\tau. \quad (7.16)$$

Al llevar fuera de la integral todas las constantes y recordar que el conjunto de funciones Ψ_k es ortonormal $\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl}$ obtenemos:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} c_k^* c_l \mathcal{E}_l \int_{TE} \Psi_k^* \Psi_l d\tau = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} c_k^* c_l \mathcal{E}_l \delta_{kl}. \quad (7.17)$$

Como el delta de Kronecker hace cero todos los términos en que $k \neq l$ la anterior expresión se simplifica a:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} c_k^* c_k \mathcal{E}_k = \sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 \mathcal{E}_k. \quad (7.18)$$

Ahora, si suponemos que la función aproximada está normalizada, lo cual siempre es posible de hacer, podemos de nuevo emplear la expansión (7.11) para escribir:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k | \sum_{l=1}^{\infty} c_l \Psi_l \right\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \langle c_k \Psi_k | c_l \Psi_l \rangle \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \int_{TE} c_k^* \Psi_k^* c_l \Psi_l d\tau = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} c_k^* c_l \int_{TE} \Psi_k^* \Psi_l d\tau \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} c_k^* c_l \delta_{kl} = \sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 = 1. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Para comparar la energía calculada con la función aproximada y la energía exacta, podemos restar del valor esperado de la energía, (7.18), la energía del estado basal exacta \mathcal{E}_1 –multiplicada por uno– (el uno de la ecuación (7.19)), así obtenemos:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle - 1\mathcal{E}_1 = \sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 \mathcal{E}_k - \sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 \mathcal{E}_1, \quad (7.20)$$

⁶Nótese que empleamos un índice diferente para los $|kets\rangle$ y los $\langle bras|$, mas éste tan solo es un contador.

factorizando los términos comunes

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle - 1\mathcal{E}_1 = \sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 (\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_1) \geq 0, \quad (7.21)$$

la diferencia es mayor que cero toda vez que tenemos el producto de dos números positivos, el primero es un número al cuadrado y el segundo es la diferencia entre la energía de todos los estados excitados menos la energía del estado basal, que necesariamente es mayor que cero y cero sólo cuando restamos las dos \mathcal{E}_1 . De manera que podemos afirmar sin duda que:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle \geq \mathcal{E}_1, \quad \text{q.e.d.} \quad (7.22)$$

Esta última ecuación es el enunciado del teorema variacional, (7.9). La función ψ suele llamarse función de prueba variacional y la ecuación (7.12) integral variacional.

Una vez hemos probado este teorema e ilustrado un primer ejemplo de cómo este teorema da lugar a un método variacional para la mejora de las funciones veremos a continuación el empleo de funciones más generales.

7.4. Funciones Variacionales Lineales

Para la prueba del *teorema variacional* hemos empleado la expansión de la función de onda aproximada en términos de una base del espacio de Hilbert, \mathcal{L}^2 (7.11). Dado que esta base es infinita, no resulta práctica para aproximar explícitamente funciones de sistemas particulares. No obstante, a partir de la idea de una representación de las funciones en términos de una base, se ha dado lugar a un tipo de funciones ampliamente empleado en cuántica, particularmente en química cuántica, que se conocen como funciones variacionales lineales. En ellas se escoge un conjunto finito de funciones linealmente independientes, con el que aproximamos la base, por lo que usualmente nos referimos a ellas con el nombre de funciones base, a pesar de que somos concientes de su incompletitud. Estas funciones se combinan linealmente,

$$\psi(\vec{r}_i) = c_1 b_1(\vec{r}_i) + c_2 b_2(\vec{r}_i) + \cdots + c_n b_n(\vec{r}_i) = \sum_{k=1}^n c_k b_k(\vec{r}_i), \quad (7.23)$$

de manera que los coeficientes c_k se emplean como parámetros variacionales y sus valores óptimos se determinan a partir de la minimización de la integral variacional, (7.12). Las funciones base $b_k(\vec{r}_i)$ deben satisfacer las condiciones de frontera del problema. En nuestro curso emplearemos tres tipos de funciones base, todas ellas funciones orbitales, es decir que dependen de las coordenadas de un sólo electrón: orbitales hidrogenoides, orbitales de Slater y orbitales gaussianos. Antes de mostrar como se hallan los coeficientes de estas funciones variacionales veamos algunos detalles de estos tres tipos de bases:

7.4.1. Orbitales Hidrogenoides

Estos orbitales surgen de la solución no relativista del átomo hidrogenoide, es decir un átomo monoeléctrico y tienen como forma general:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (7.24)$$

donde

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{Zr}{n} \\ N_{l,m} &= \text{constante de normalización} \\ L_{n+1}^{2l+1}(\rho) &= \text{polinómios asociados de Laguerre} \\ Y_{l,m}(\theta, \phi) &= \text{armónicos esféricos} \\ n, m, l &= \text{números cuánticos} \end{aligned} \quad (7.25)$$

Estas funciones, aunque son ortogonales, conducen desafortunadamente a integrales sumamente difíciles de evaluar debido al polinomio en r y por eso no son empleadas en cálculos moleculares⁷.

7.4.2. Orbitales Tipo Slater, STO.

Son de forma similar a los hidrogenoides, solo que la parte radial es modificada, en lugar de un polinomio en r se tiene una sola potencia. Su gran ventaja es que dan lugar a integrales más fáciles de evaluar y que constituyen una base completa del espacio de Hilbert. Su forma general es:

$$\psi_{\alpha,\eta,l,m}(r, \theta, \phi) = [(2\eta)!]^{-1/2} 2\alpha^{\eta+1/2} r^{\eta-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (7.26)$$

donde

$$\begin{aligned} \eta &= \text{parámetro variacional (Carga nuclear efectiva),} \\ \alpha &= \text{parámetro variacional (Número cuántico principal efectivo),} \\ l, m &= \text{números cuánticos, y} \\ Y_{l,m}(\theta, \phi) &= \text{armónicos esféricos.} \end{aligned} \quad (7.27)$$

Estos orbitales⁸ no son en principio ortogonales entre sí para todos los casos, mas aquellos que difieren en el número cuántico l si lo son en razón de las propiedades de los armónicos esféricos. Con el fin de tener la “base” lo más optimizada posible desde el inicio, Slater propuso una manera simplificada para hallar los parámetros variacionales a partir de un conjunto de reglas sencillas (Slater 1930).

7.4.3. Orbitales Tipo Gaussianas

Conocidos también por sus siglas en inglés, GTO. Su expresión general es:

$$\psi_{\alpha,\eta,l,m}(r, \theta, \phi) = N r^{\eta-1} e^{-\alpha r^2} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (7.28)$$

donde la constante de normalización es:

$$N = \left[\frac{2^{2\eta+3/2}}{(2\eta-1)! \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \alpha^{(2\eta+1)/4} \quad (7.29)$$

⁷Una falla grave de estas funciones es que en realidad no son una base completa del espacio de Hilbert \mathcal{L}^2 toda vez que hace falta incluir las funciones correspondientes a los estados no ligados del átomo hidrogenoide; es decir, funciones correspondientes al espectro continuo donde las energías son positivas.

⁸Los dos parámetros variacionales han sido llamados, por analogía con los orbitales hidrogenoides, número cuántico principal efectivo y carga nuclear efectiva. Ya hemos discutido el sentido riguroso de la expresión análoga *carga nuclear efectiva*, para este caso se aplica lo mismo.

donde α y η son parámetros variacionales. Al igual que en los de Slater, la parte radial es la que cambia con respecto a los orbitales hidrogenoides, de nuevo el polinomio en r es remplazado por una simple potencia y en cambio de la exponencial se tiene una función gaussiana. Debido a su forma funcional presentan deficiencias para representar los estados del sistema para valores muy pequeños y muy grandes de la variable r . Sin embargo, es posible corregir esta deficiencia empleando un gran número de GTOs, combinados para aproximar un STO o sólo para lograr mayor flexibilidad variacional. La ventaja que poseen es que las integrales a que dan lugar son bastante más sencillas que las de los otros dos tipos de orbitales, en particular cuando se emplean en cálculos moleculares. Los GTO forman una base completa, pero no son mutuamente ortogonales.

7.4.4. Optimización de una Función Variacional Lineal

Una vez hemos visto algunas de las funciones base más ampliamente empleadas, regresaremos a la ecuación (7.23) para considerar la forma en que se obtienen los coeficientes óptimos. Para iniciar un método basado en el teorema variacional, ecuación (7.9), debemos escribir la integral variacional correspondiente a la función de prueba que estamos empleando.

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (7.30)$$

Comencemos por el denominador ⁹.

$$\int_{TE} \psi^* \psi = \int_{TE} \sum_{k=1}^n c_k b_k \sum_{l=1}^n c_l b_l d\tau = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k c_l \int_{TE} b_k b_l d\tau \quad (7.31)$$

Como las funciones base no están necesariamente normalizadas, ni son ortogonales, llamaremos cada una de estas integrales, *integrales de solapamiento* S_{kl} , así:

$$S_{kl} = \int_{TE} b_k b_l d\tau, \quad (7.32)$$

con lo que tenemos,

$$\int_{TE} \psi^* \psi d\tau = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k c_l S_{kl} \quad (7.33)$$

El numerador de la integral variacional será:

$$\int_{TE} \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\tau = \int_{TE} \sum_{k=1}^n c_k b_k \hat{\mathcal{H}} \sum_{l=1}^n c_l b_l d\tau = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k c_l \int_{TE} b_k \hat{\mathcal{H}} b_l d\tau. \quad (7.34)$$

Por brevedad llamaremos la última integral H_{kl}

$$\int_{TE} b_k \hat{\mathcal{H}} b_l d\tau = H_{kl}, \quad (7.35)$$

⁹En lo que sigue y para no perder generalidad en el resultado omitiremos el hacer explícitas las variables de las funciones base, de manera que no necesariamente deban ser algunas de las funciones mencionadas en las subsecciones anteriores, aunque las asumiremos funciones reales. Debe recordarse, no obstante, que usualmente se trabaja con funciones base orbitales, es decir, funciones monoeléctricas

con lo que el numerador queda en la forma:

$$\int_{TE} \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\tau = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k c_l H_{kl} \quad (7.36)$$

La integral variacional completa tiene entonces la siguiente expresión

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{TE} \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi d\tau}{\int_{TE} \psi^* \psi d\tau} = \frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k c_l H_{kl}}{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k c_l S_{kl}} \quad (7.37)$$

$$\langle E \rangle \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k c_l S_{kl} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k c_l H_{kl}$$

La integral variacional es función de los coeficientes $\langle E \rangle = W(c_1, \dots, c_n)$, para que ella sea un mínimo debe cumplirse que las derivadas respecto de cada uno de los coeficientes sea cero

$$\frac{\partial W}{\partial c_k} = 0 \quad \forall k \quad (7.38)$$

Es necesario por lo tanto derivar parcialmente la ecuación (7.37). Detalles del procedimiento pueden verse en el capítulo 8 de (Levine 1991). El resultado de este proceso nos lleva al siguiente sistema de ecuaciones.

$$\sum_{k=1}^n \left[(H_{ik} - S_{ik}W) c_k \right] = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (7.39)$$

Es decir que obtendremos tantas ecuaciones como parámetros. Desafortunadamente el sistema de ecuaciones es homogéneo y para que tenga una respuesta diferente de la trivial, i.e. $c_i = 0 \forall i$, es necesario que el determinante característico de la ecuación sea cero, para el caso en que $n = 2$:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} = 0 \quad (7.40)$$

Al resolver este determinante, hallaremos un polinomio de grado n en W . La condición para que el determinante sea cero nos lleva a que sólo algunos valores de la energía aproximada, W , son posibles. Esos valores son precisamente las soluciones o raíces de la ecuación polinomial de grado n , las cuales se puede demostrar que son reales. La solución de menor valor será la mejor aproximación al estado basal del sistema y las otras serán aproximaciones a estados excitados.

Ejercicio 5. Resuelva el anterior determinante e iguale a cero para hallar el polinomio mencionado.

En química cuántica se suelen emplear desde docenas, centenas, miles y hasta millones de funciones base para obtener resultados suficientemente precisos para moléculas¹⁰. Para obtener una aproximación a la función de onda del estado basal, tomamos la más pequeña de las W_k y la sustituimos en el conjunto de ecuaciones (7.39) y la resolvemos para encontrar $c_1^{(1)}, c_1^{(2)}, \dots, c_n^{(1)}$ donde el

¹⁰Necesariamente, en ese caso debemos recurrir a un computador para resolver la ecuación (7.40). Esta se suele llamar ecuación secular.

supraíndice ⁽¹⁾ quiere decir que son los coeficientes correspondientes a la primera energía aproximada W_1 . Detalles y ejemplos pueden verse en (Levine 2001, Cap.8)

La solución para un caso en que se tienen n funciones bases se hace eficientemente por medio de álgebra matricial, por lo que ilustraremos a continuación una formulación del problema en términos de matrices. El sistema de ecuaciones homogéneo (7.39) puede escribirse de manera explícita como:

$$\begin{aligned} (H_{11} - WS_{11})c_1 + (H_{12} - WS_{12})c_2 + \dots + (H_{1n} - WS_{1n})c_n &= 0 \\ (H_{21} - WS_{21})c_1 + (H_{22} - WS_{22})c_2 + \dots + (H_{2n} - WS_{2n})c_n &= 0 \\ \vdots &\vdots \\ (H_{n1} - WS_{n1})c_1 + (H_{n2} - WS_{n2})c_2 + \dots + (H_{nn} - WS_{nn})c_n &= 0. \end{aligned} \tag{7.41}$$

En lugar de plantear y resolver el polinomio característico de la anterior ecuación, es posible escribir las ecuaciones como:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} & \dots & H_{1n} - WS_{1n} \\ H_{21} - WS_{21} & H_{22} - WS_{22} & \dots & H_{2n} - WS_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - WS_{n1} & H_{n2} - WS_{n2} & \dots & H_{nn} - WS_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \tag{7.42}$$

La primera matriz corresponde a la diferencia de dos matrices, de hecho la segunda aparece multiplicada por una constante. De manera que podemos escribir (7.4.4) como:

$$\left[\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} - W \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \mathbb{0} \tag{7.43}$$

Reordenando los términos obtenemos:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \tag{7.44}$$

Si empleamos letras dobles para representar matrices, como en (7.43), podemos escribir:

$$\mathbb{H}\mathbb{C}_i = W\mathbb{S}\mathbb{C}_i \quad i = 1, 2, \dots, n; \tag{7.45}$$

los subíndices se emplean para destacar que existen varios valores de la energía que satisfacen estas ecuaciones y que para cada uno de ellos hay un conjunto de coeficientes asociados. Note que cada vector columna (*vector propio* o *eigenvector*) está multiplicado por su correspondiente W_i en (7.45).

Como en general hay tantos orbitales moleculares como términos tiene la base, en este caso n , la ecuación (7.45) representa cada una de esas n ecuaciones. Para condensar la notación podemos ensamblarlas todas de la siguiente manera: Primero cada vector propio \mathbb{C}_i se coloca al lado de su antecesor \mathbb{C}_{i-1} para formar una matriz cuadrada de vectores propios, la cual llamaremos simplemente \mathbb{C} .

Segundo, disponemos los valores W_i en una matriz diagonal \mathbb{W} . De esta forma obtenemos:

$$\begin{aligned} \mathbb{H} (\mathbb{C}_1 \quad \mathbb{C}_2 \cdots \mathbb{C}_n) &= \mathbb{S} (\mathbb{C}_1 \quad \mathbb{C}_2 \cdots \mathbb{C}_n) \begin{pmatrix} W_1 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots & W_n \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & \cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & \cdots & c_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{n1} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} &= \quad (7.46) \\ \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & \cdots & S_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ S_{n1} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & \cdots & c_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{n1} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W_1 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots & W_n \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

lo que corresponde a:

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\mathbb{W} \quad (7.47)$$

La matriz \mathbb{W} se conoce como *matriz de valores propios (eigenvectors)* o *matriz de energías orbitales*, la matriz \mathbb{C} como la *matriz de coeficientes (eigenvectors)* y cada columna de \mathbb{C} se define un orbital molecular, la primera asociada a la energía orbital W_1 . La multiplicación por \mathbb{W} debe hacerse por la derecha de \mathbb{C} para que \mathbb{C}_1 quede multiplicada por W_1 , lo cual no ocurriría si hubiésemos escrito $\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{W}\mathbb{S}\mathbb{C}$. Lo correcto es: $\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\mathbb{W}$. Recuerde que \mathbb{H} y \mathbb{S} son en principio cantidades conocidas.

Problemas Complementarios de Aplicación del Método Variacional.

Aunque los sistemas que consideraremos a continuación tienen soluciones exactas para sus respectivas ecuaciones de Schrödinger, vamos a emplear funciones aproximadas para representar sus estados y de esta manera ilustrar el empleo del teorema variacional como guía para la mejora de funciones de onda aproximadas y poder a la vez compararlo con el resultado exacto.

Ejercicio 6. Emplee como función de prueba para aproximar el estado basal $1s$ del átomo de hidrógeno una función gaussiana $Ae^{-\gamma r^2}$. Determine A a partir de la condición de normalización y use el método variacional para encontrar el mejor valor del parámetro γ . Calcule el error que se comete cuando la energía se calcula con esta función aproximada. Las siguientes integrales le serán de utilidad.

$$\int_{x=0}^{\infty} x^2 e^{-2\gamma x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{8\gamma^3}}$$

$$4\pi A^2 \int_{r=0}^{\infty} r^4 e^{-2\gamma r^2} dr = \frac{3}{4\gamma}$$

$$4\pi A^2 \int_{r=0}^{\infty} r e^{-2\gamma r^2} dr = \frac{2}{\gamma} \sqrt{\frac{2\gamma^3}{\pi}}$$

Ejercicio 7. Considere el sistema de una partícula en una caja unidimensional de longitud L . Como función aproximada de prueba emplee $\phi(x) = x^k(L-x)^k$. Ud. necesitará la integral:

$$\int_{x=0}^L x^s (L-x)^t dx = L^{s+t+1} \frac{\Gamma(s+1)\Gamma(t+1)}{\Gamma(s+t+2)}$$

donde la función gamma obedece la relación $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ (Similar a la función factorial). La definición de la función gamma no debe preocuparle en este momento toda vez que ella se cancelará.

- Muestre que la integral variacional es igual a $(\hbar^2/l^2m)(4k^2 + k)/(2k - 1)$.
- Encuentre el valor óptimo de k .
- Calcule el porcentaje de error en que incurre al emplear esta función aproximada para hallar la energía del estado basal.

Ejercicio 8. Si la función normalizada $\phi = (3/L^3)^{1/2}x$ se emplea para aproximar el problema de una partícula en una caja de longitud L ($0 \leq x \leq L$), se encuentra que la integral variacional es igual a cero. La cual es menor que la energía verdadera del estado basal. ¿Qué está mal?

Capítulo 8

Introducción al Estudio Cuántico de Sistemas Moleculares

8.1. Preámbulo

Una de las aplicaciones más relevantes de la teoría cuántica a la química ha sido el proveer de un modelo riguroso para el estudio de las moléculas. Desde un principio se esperó que tal aplicación diese respuesta fundamental a una de las preguntas que constituye el núcleo central de la Química Teórica *¿Por qué se unen los átomos?* Veremos hasta qué punto la teoría cuántica responde este interrogante y qué limitaciones aún existen. De la misma manera, veremos qué tanto puede ser avanzada la otra gran pregunta de la química *¿Qué es la Estructura Química?*

En el capítulo anterior vimos las dificultades para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares y propusimos el empleo de la Aproximación de Born-Oppenheimer, para reducir el problema molecular a un problema electrónico y esbozamos, de manera general, cómo la Aproximación Orbital y el Métodos del Electrón Libre pueden ser una primera aproximación para resolver este problema. En este capítulo presentaremos una introducción al estudio cuántico de sistemas moleculares enfatizando el caso diatómico con el fin de ilustrar el origen de varios conceptos que son empleados hoy día, sin referencia a su origen, y el de algunos elementos de lenguaje que hoy día son propios de la química. En el transcurso de la exposición presentamos algunos conceptos de vieja data, para darles su significado correcto (Villaceces and Daza 1997).

Para iniciar vamos a tratar un problema sencillo, que no involucra el problema de la repulsión interelectrónica y que permite un manejo directo de la dependencia paramétrica de la función de onda electrónica respecto a las coordenadas nucleares, lo mismo que de las energías electrónica y potencial de Born-Oppenheimer.

8.2. ElIÓN Molecular de Hidrógeno, H_2^+

Este ión puede considerarse la más sencilla de todas las moléculas, por estar constituido apenas por dos núcleos y un solo electrón. Dado que tiene tan pocos componentes vamos a emplearlo para ilustrar el uso de la aproximación de Born-Oppenheimer y algunos conceptos emanados del mismo método que son muy comunes en química y que desde esta perspectiva adquieren un significado, o más preciso, o distinto del que usualmente se le atribuye en exposiciones cualitativas o pueriles del fenómeno molecular.

El sistema que hemos escogido como ejemplo tiene otra ventaja adicional y es que la ecuación de Schrödinger electrónica se puede resolver de manera prácticamente exacta (Burrau 1927; ?). Comencemos por plantear de manera explícita el problema. Nuestro sistema tiene dos núcleos de hidrógeno que llamaremos H_A y H_B y un solo electrón. Definiremos las coordenadas como se ve en la siguiente figura.

La función de onda molecular dependerá de las coordenadas de los tres com-

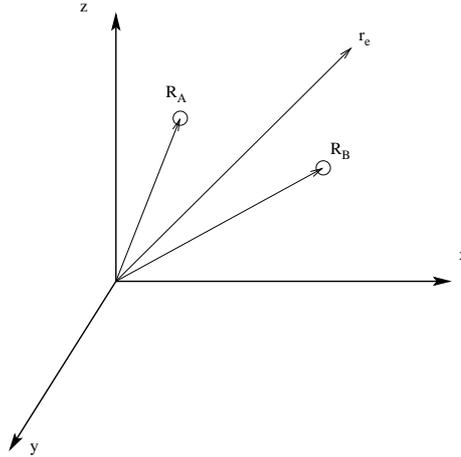


Figura 8.1: Sistema de Coordenadas de referencia para el H_2^+

ponentes: $\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_e)$ y el operador hamiltoniano será:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B}\nabla_B^2 - \frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_e|} - \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{r}_e|} + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (8.1)$$

Si suponemos posible factorizar la función como: $\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_e) \cong \Omega(\vec{R}_A, \vec{R}_B)\psi_{\mathbf{R}}(\vec{r}_e)$, el proceso de separación de variables dentro de la aproximación Born-Oppenheimer nos lleva a las siguientes dos ecuaciones, una que llamamos electrónica y otra que llamamos nuclear:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_e|} - \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{r}_e|} \right\} \psi_{\mathbf{R}}(\vec{r}_e) = E_e(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\vec{r}_e), \quad (8.2)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B}\nabla_B^2 + E_e(\mathbf{R}) + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right\} \Omega(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = E_{mol}\Omega(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \quad (8.3)$$

Ejercicio 1. Realice explícitamente la separación de variables para hallar las dos ecuaciones anteriores señalando claramente en que pasos se emplea la o se hace una aproximación.

Como para poder resolver la ecuación nuclear necesitamos E_e , debemos resolver primero la electrónica. En lo que sigue, en lugar de presentar la resolución exacta de este problema¹ vamos a presentar una solución aproximada propuesta por Mulliken.

8.2.1. Solución Aproximada OM-CLOA para el H_2^+

La función de onda que estamos buscando depende de las coordenadas de un sólo electrón de manera que podemos intentar emplear una cierta base mono-electrónica para representarla, la idea propuesta por Mulliken fue emplear como base dos funciones hidrogenoides, una centrada en el núcleo H_A y otra en el H_B ; este es un conjunto de partida mínimo que refleja la simetría del problema. de esta manera, para aproximar el estado basal emplearemos funciones $1s(\vec{r})$ así:

$$\psi_{\mathbf{R}}^{approx}(\vec{r}) = C_A 1s_A(\vec{r}) + C_B 1s_B(\vec{r}), \quad (8.4)$$

Es decir, estamos construyendo, de manera aproximada, el orbital molecular (OM) como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) por lo que este método se conoce como de OM-CLOA, o más comúnmente por sus siglas en inglés: LCAO-MO. Los coeficientes C_A y C_B se tratan como parámetros, de manera que podemos hallar sus valores, ya sea de manera cualitativa recurriendo a consideraciones de simetría o cuantitativamente buscando el valor óptimo de ellos, es decir variacionalmente². Para ello calcularemos el valor esperado de la energía electrónica en función de los mismos:

$$\langle E_e \rangle = \frac{\langle \psi_{\mathbf{R}}^{approx}(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_e | \psi_{\mathbf{R}}^{approx}(\vec{r}) \rangle}{\langle \psi_{\mathbf{R}}^{approx}(\vec{r}) | \psi_{\mathbf{R}}^{approx}(\vec{r}) \rangle}, \quad (8.5)$$

reemplazando $\psi_{\mathbf{R}}^{approx}$ por la combinación de orbitales atómicos y haciendo actuar el operador tendremos:

Para el numerador:

$$C_A^2 \langle 1s_A(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_e | 1s_A(\vec{r}) \rangle + C_A C_B \langle 1s_A(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_e | 1s_B(\vec{r}) \rangle + \\ + C_B C_A \langle 1s_B(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_e | 1s_A(\vec{r}) \rangle + C_B^2 \langle 1s_B(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_e | 1s_B(\vec{r}) \rangle,$$

y para el denominador:

$$C_A^2 \langle 1s_A(\vec{r}) | 1s_A(\vec{r}) \rangle + C_A C_B \langle 1s_A(\vec{r}) | 1s_B(\vec{r}) \rangle + \\ C_B C_A \langle 1s_B(\vec{r}) | 1s_A(\vec{r}) \rangle + C_B^2 \langle 1s_B(\vec{r}) | 1s_B(\vec{r}) \rangle,$$

¹Las soluciones exactas no tienen en este caso la utilidad de las del átomo de hidrógeno, pues son para un sistema con dos núcleos iguales, que no constituyen un conjunto importante del universo de las moléculas, además la solución exacta que se conoce es numérica, lo que dificulta su extrapolación a sistemas análogos.

²La existencia del teorema Variacional que asegura que la energía calculada con funciones aproximadas –que se comporten bien– es siempre mayor que la exacta-, marca un camino a seguir. Por lo que podemos proceder a minimizar la energía respecto a estos coeficientes para encontrar los valores óptimos de los coeficiente en el sentido de que minimizan la energía electrónica y de paso mejoran la función.

Vamos a hacer algunas consideraciones sobre los valores de las anteriores integrales. En primer término debemos recordar que todas las integraciones son definidas sobre todo el espacio y se hacen sobre la coordenada electrónica; además es conveniente notar que el Hamiltoniano electrónico es simétrico en las coordenadas de los núcleos. De manera que las integrales primera y cuarta del numerador son exactamente iguales.

$$\langle 1s_A(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_d | 1s_A(\vec{r}) \rangle \equiv \langle 1s_B(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_d | 1s_B(\vec{r}) \rangle = H_{AA}. \quad (8.6)$$

El mismo argumento aplica a las integrales segunda y tercera

$$\langle 1s_A(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_d | 1s_B(\vec{r}) \rangle \equiv \langle 1s_B(\vec{r}) | \hat{\mathcal{H}}_d | 1s_A(\vec{r}) \rangle = H_{AB}. \quad (8.7)$$

Ahora, para el denominador, si tenemos en cuenta el hecho de que las funciones $1s$ están normalizadas, la primera integral y la última serán iguales a uno. Las otras dos integrales no son ni uno, ni cero³, pues se trata de funciones con su origen en puntos diferentes del espacio. Si estuviesen centradas en el mismo punto la integral, efectivamente, valdría uno y si estuviesen centradas en puntos infinitamente separados $|\vec{R}_A - \vec{R}_B| \rightarrow \infty$ la integral, el área bajo el producto de las dos funciones, sería cero. Así, ese tipo de integral varía en el intervalo $[1, 0)$ y se le conoce con el nombre de integral de solapamiento o superposición,

$$\langle 1s_A(\vec{r}) | 1s_B(\vec{r}) \rangle \equiv \langle 1s_B(\vec{r}) | 1s_A(\vec{r}) \rangle = S_{AB} \quad (8.8)$$

Los valores de las integrales H_{AA} , H_{AB} y S_{AB} , cuando se asume que el exponente de los orbitales atómicos $1s(\vec{r}) = k^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-kr}$ es 1 ($k = 1$), se obtienen mediante las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} S_{AB} &= e^{-R} \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2 \right) \\ H_{AB} &= -\frac{1}{2}S_{AB} - (1 + R)e^{-R} \\ H_{AA} &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{R} + e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right) \end{aligned} \quad (8.9)$$

Con la nomenclatura definida anteriormente el valor esperado para la energía será:

$$\langle E_e \rangle = \frac{C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S_{AB}}. \quad (8.10)$$

Los valores de los coeficientes los determinaremos variacionalmente para lo cual⁴ requeriremos que:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_A} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_B} = 0. \quad (8.11)$$

Ejercicio 2. Realice la derivación respecto a cada coeficiente para hallar el sistema de ecuaciones siguiente:

$$\begin{aligned} (2C_A + 2C_B S_{AB}) \langle E_e \rangle &= 2C_A H_{AA} + 2C_B H_{AB} \\ (2C_B + 2C_A S_{AB}) \langle E_e \rangle &= 2C_B H_{AA} + 2C_A H_{AB} \end{aligned}$$

³En otras palabras, no son funciones ortogonales

⁴Antes de derivar multiplicaremos ambos lados de la igualdad por el denominador para hacer la derivación implícita y aprovechar el que la derivada de la energía respecto a cada coeficiente es cero

Agrupando los coeficientes para cada una de las incógnitas C_A y C_B obtenemos:

$$\begin{aligned} (\langle E_e \rangle - H_{AA}) C_A + (S_{AB} \langle E_e \rangle - H_{AB}) C_B &= 0 \\ (S_{AB} \langle E_e \rangle - H_{AB}) C_A + (\langle E_e \rangle - H_{AA}) C_B &= 0. \end{aligned}$$

Este sistema de ecuaciones homogéneo tiene un solución distinta de la trivial ($C_A = C_B = 0$) si y sólo si el determinante característico de la ecuación es cero:

$$\begin{vmatrix} \langle E_e \rangle - H_{AA} & S_{AB} \langle E_e \rangle - H_{AB} \\ S_{AB} \langle E_e \rangle - H_{AB} & \langle E_e \rangle - H_{AA} \end{vmatrix} = 0 \quad (8.12)$$

Los valores integrales H_{AA} , H_{AB} y S_{AB} se pueden calcular –son números reales–, de manera que los conocemos, así que lo único que nos resta por conocer en el determinante es $\langle E_e \rangle$. Entonces, si el determinante anterior debe valer cero esto impone una condición sobre los valores que la energía electrónica puede tomar para que tengamos solución no trivial al problema. Así hallamos que:

$$\begin{aligned} (\langle E_e \rangle - H_{AA})^2 - (S_{AB} \langle E_e \rangle - H_{AB})^2 &= 0 \\ \langle E_e \rangle - H_{AA} &= \pm (S_{AB} \langle E_e \rangle - H_{AB}) \\ \langle E_e \rangle &= \begin{cases} \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \\ \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \end{cases} \end{aligned} \quad (8.13)$$

De manera que sólo para estos dos valores de energía, obtenemos una respuesta distinta de cero para una función aproximada como la combinación de dos orbitales atómicos. De estos dos valores de energía el segundo es el menor, toda vez que H_{AA} y H_{AB} son negativas y S_{AB} es positiva. Así, ella será la aproximación al estado basal y la segunda una aproximación a un estado excitado⁵.

Si remplazamos el valor de energía electrónico que hallamos para el estado basal en cualquiera de las dos ecuaciones del sistema encontraremos que los coeficientes resultan ser iguales: $C_A = C_B$; mientras que, si remplazamos el valor de energía mayor encontraremos que $C_A = -C_B$. Según este resultado la función de onda aproximada para el estado basal y el primer estado excitado estarán dadas por:

$$\psi_R^{basal}(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) + 1s_B(\vec{r})) \quad (8.14)$$

$$\psi_R^{excitado}(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) - 1s_B(\vec{r})) \quad (8.15)$$

Los coeficientes que estamos buscando resultan ser apenas una constante que multiplica a las funciones, de manera que bien podríamos hacerlo igual a la unidad $C_A = 1$, o cualquier otro número, por ejemplo aquel que hace que la función resulte normalizada. Para esto último debemos igualar el denominador de la ecuación (8.10) a la unidad. Para el caso de la función que aproxima al estado basal, $C_A = C_B$ tendremos:

$$\begin{aligned} C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S_{AB} &= 2C_A^2 + 2C_A^2 S_{AB} = 2C_A^2(1 + S_{AB}) = 1 \\ C_A &= \sqrt{\frac{1}{2(1 + S_{AB})}} \end{aligned} \quad (8.16)$$

⁵En los ejercicios 5 y 6 corroborará el lector este resultado

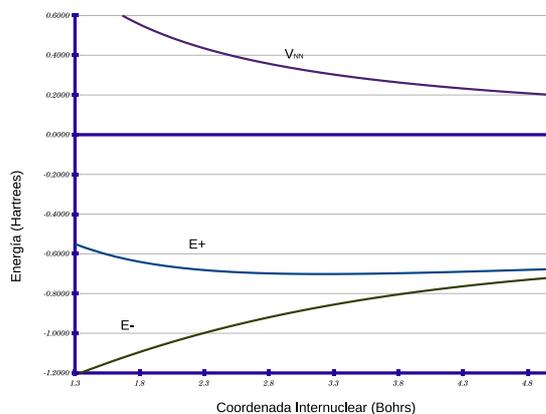


Figura 8.2: Variación de las energías electrónicas para las funciones aproximadas: $\psi_R^+(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) + 1s_B(\vec{r}))$ y $\psi_R^-(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) - 1s_B(\vec{r}))$, y de la energía de repulsión internuclear V_{NN}

Ejercicio 4. Calcule la constante de normalización para la función de onda que aproxima el primer estado excitado.

Ejercicio 5. Empleando una hoja de cálculo reconstruya las gráficas de las energías electrónicas para los dos estados a medida que la coordenada internuclear varía entre 1,25 y 5,00 Bohrs.

Puede verse en las gráficas de energía electrónica que la energía correspondiente al estado basal sólo toma valores positivos para coordenadas internucleares sumamente pequeñas ($R < 0,333$ Bohrs)

¿A que valor tienden las energías electrónicas a medida que $r \rightarrow \infty$? Comente este resultado.

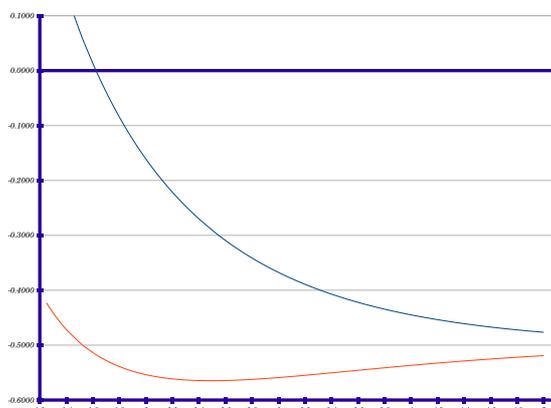


Figura 8.3: Variación de las energías de potencial Born-Oppenheimer para las funciones aproximadas: $\psi_R^+(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) + 1s_B(\vec{r}))$ y $\psi_R^-(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) - 1s_B(\vec{r}))$

Ejercicio 6. Empleando una hoja de cálculo reconstruya las gráficas de la energía potencial de Born-Oppenheimer $U(R_{AB})$ para los dos estado aproximados.

Al hacerlo podrá notar que la curva correspondiente al estado basal, posee un mínimo al rededor de 2,5 Bohrs (132 pm), este valor de la coordenada internuclear se llama distancia de *equilibrio internuclear* o *distancia de enlace*, ya que si se considera que la gráfica que hemos hecho representa la energía potencial para el movimiento de los núcleos, éstos tenderán a estar en la zona de potencial mínimo⁶. La gráfica de $U(R_{AB})$ para $R_{AB} \rightarrow \infty$ tiende al valor de la energía del átomo de hidrógeno (0,5 hartrees).

La diferencia de energía potencial entre, la correspondiente al mínimo y la que tendría a $R = \infty$ es la energía de formación de la molécula. O sea que la expresión algebraica para la *energía de disociación* de la molécula es la diferencia: $D_e = [E(H) + E(e)] - U(H_2^+)$, la cual corresponde al proceso: $H_2^+ \rightarrow H + e^-$.

La función de onda electrónica que da lugar a una curva de energía potencial con un mínimo se le conoce como *Orbital Enlazante*, ya que los núcleos alcanzarán una posición de equilibrio para un valor de la coordenada internuclear finita, es decir a una situación de enlace, con la correspondiente formación de la molécula. La otra función, la que no presenta mínimo para la curva de energía potencial, se le conoce como *Orbital Antienlazante* toda vez que en esa situación los núcleos moviéndose bajo la influencia de ese potencial tenderán a estabilizarse cuando el valor de la coordenada internuclear tiende a infinito, es decir los núcleos se separan y la molécula se rompe. Es práctica común marcar esta función con un asterisco para indicar que es antienlazante⁷: ψ^*

⁶Debe tenerse cuidado con estas afirmaciones, pues estamos estrictamente analizando las propiedades del operador de potencial para el movimiento de los núcleos ya que NO hemos resuelto la ecuación nuclear, de hecho la energía de la molécula no es la del fondo del pozo de potencial, sino que está ligeramente por encima, esta diferencia suele llamarse energía de punto cero, ZPE.

⁷No debe confundirse esta notación con la de conjugado complejo, lo cual debe quedar claro por el contexto

Ejercicio 7. Calcule la energía de disociación y la coordenada de equilibrio internuclear, compare los valores hallados con esta aproximación para la longitud de enlace y la energía de disociación con los valores experimentales:

$$R_e = 2.00 \text{ Bohrs (106 pm)} \text{ y } D_e = 0.102 \text{ hartrees (2.78 eV)}$$

Resumiendo, la aproximación propuesta nos permitió encontrar dos funciones aproximadas para el H_2^+ con sus respectivas energías. Nótese que la forma de la función parece independiente del valor de la coordenada internuclear mas no lo es. Del valor de la coordenada internuclear depende donde se centra cada función atómica, y por ende los valores de las respectivas energías electrónicas. No obstante las aproximaciones empleadas, y que aún no resolvemos la ecuación nuclear, ya hemos recuperado desde el punto de vista formal varios conceptos importantes para la química. Logramos estimar el valor de la longitud de enlace sin recurrir a información experimental y lo mismo ocurrió con la energía de formación de la molécula. También es de esta aproximación que los nombres de orbital enlazante y antienlazante entran en la química a partir de mediados del siglo 20.

Lo anterior nos da información sobre la formación o no del enlace químico desde el punto de vista energético. Sin embargo, la explicación puede complementarse de manera contundente observando las gráficas de las funciones de onda, o mejor aún de las densidades de carga correspondientes:

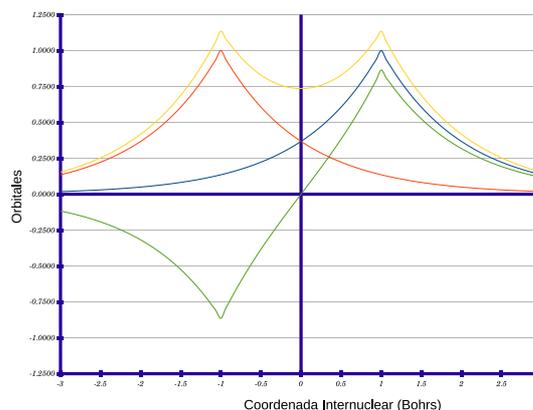


Figura 8.4: Gráfica de los orbitales atómicos $1s_A(\vec{r})$ (Rojo) y $1s_B(\vec{r})$ (Azul), centrados en puntos a 2 bohrs uno del otro, y de los orbitales moleculares aproximados correspondientes a: $\psi_R^+(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) + 1s_B(\vec{r}))$ (Amarillo) y $\psi_R^-(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) - 1s_B(\vec{r}))$ (verde).

En la gráfica de las densidades de carga (Figura 8.5) puede verse que las funciones de los dos estados difieren en la simple yuxtaposición de los orbitales atómicos. De una parte para el estado enlazante observamos como la densidad de carga se acumula en la zona internuclear, hasta tener casi medio electrón por unidad de volumen justo en el medio, mientras que para el antienlazante la situación muestra que la densidad de carga se anula en la mitad. Este comportamiento está de acuerdo a la intuición de Lewis quién atribuía la formación de los enlaces a la compartición de pares de electrones, en este caso del único electrón.

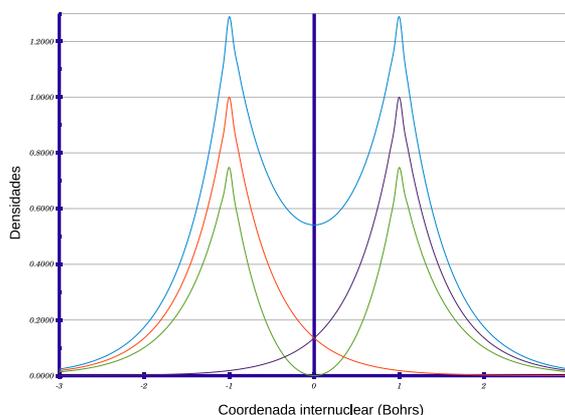


Figura 8.5: Gráfica del cuadrado de los orbitales atómicos $1s_A(\vec{r})^2$ (Rojo) y $1s_B(\vec{r})^2$ (Morado), y del cuadrado de los orbitales moleculares aproximados correspondientes a: Enlazante, $\psi_R^2(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) + 1s_B(\vec{r}))$ (Azul) y Antienlazante, $\psi_R^2(\vec{r}) = C_A(1s_A(\vec{r}) - 1s_B(\vec{r}))$ (Verde).

Ejercicio 8. Empleando una hoja de cálculo reconstruya las gráficas de los orbitales y de las densidades de carga o densidades de probabilidad para los dos estado aproximados incluyendo las respectivas constantes de normalización, compare con las gráficas presentadas.

Ejercicio 9 La función de onda aproximada que hemos encontrado se puede mejorar variacionalmente mediante la inclusión de un parámetro variacional (conocido como “carga nuclear efectiva”) en el exponente de las funciones $1s$. En ese caso las integrales S_{AB} , H_{AA} y H_{AB} toman la siguiente forma:

$$S_{AB} = e^{-kR} \left(1 + kR + \frac{1}{3} k^2 R^2 \right)$$

$$H_{AB} = -\frac{1}{2} k^2 S_{AB} - k(2-k)(1+kR)e^{-kR}$$

$$H_{AA} = -\frac{1}{2} k^2 - k - \frac{1}{R} + e^{-2kR} \left(k + \frac{1}{R} \right)$$

Calcule la energía de disociación y la coordenada de equilibrio internuclear, para $k=0.1, 2.4$ y compáre los valores hallados con esta aproximación para la longitud de enlace y la energía de disociación con los valores experimentales:

$$R_e = 2.00 \text{ bohrs (106 pm)} \text{ y } D_e = 0.102 \text{ hartrees (2.78 eV)}$$

Aproximación OM-CLOA a otros estados excitados del H_2^+

Vamos a ver en esta sección cómo pueden aproximarse otros estados excitados de este sistema molecular. Así, según la propuesta de Mulliken, la función de onda electrónica puede aproximarse como una combinación lineal de orbitales atómicos,

$$\psi(\vec{r}) = C_A \phi_A(\vec{r}) + C_B \phi_B(\vec{r}), \quad (8.17)$$

sin embargo, los orbitales atómicos no tienen necesariamente que ser funciones orbitales $1s(\vec{r})$ bien podrían ser $2s(\vec{r})$, $2p_x(\vec{r})$, $2p_y(\vec{r})$, etc.

Ejercicio 8. Hasta ahora hemos empleado los dos orbitales atómicos de la expansión (8.17) por un mismo tipo de función, explique por qué no es apropiado emplear orbitales atómicos distintos para cada “núcleo”

El método variacional empleado en la sección anterior se puede seguir para el caso general (8.17), de manera que para cada tipo de orbital atómico que escojamos vamos a tener dos posibles funciones, una correspondiente a la suma de los orbitales y otro a la resta:

$$\psi(\vec{r}) = C[2s_A(\vec{r}) + 2s_B(\vec{r})] \quad (8.18a)$$

$$\psi(\vec{r}) = C[2s_A(\vec{r}) - 2s_B(\vec{r})] \quad (8.18b)$$

$$\psi(\vec{r}) = C[2p_{xA}(\vec{r}) + 2p_{xB}(\vec{r})] \quad (8.18c)$$

$$\psi(\vec{r}) = C[2p_{xA}(\vec{r}) - 2p_{xB}(\vec{r})] \quad (8.18d)$$

$$\psi(\vec{r}) = C[2p_{yA}(\vec{r}) + 2p_{yB}(\vec{r})] \quad (8.18e)$$

$$\psi(\vec{r}) = C[2p_{yA}(\vec{r}) - 2p_{yB}(\vec{r})] \quad (8.18f)$$

$$\psi(\vec{r}) = C[2p_{zA}(\vec{r}) + 2p_{zB}(\vec{r})] \quad (8.18g)$$

$$\psi(\vec{r}) = C[2p_{zA}(\vec{r}) - 2p_{zB}(\vec{r})] \quad (8.18h)$$

Para la combinación de orbitales atómicos $1s$ (8.18a) vimos que cuando se grafica su cuadrado (Figura 8.5) se presenta una acumulación de la densidad de carga al comparar la gráfica con la de los cuadrados de las funciones individuales. Esa acumulación explica la conformación de un orbital molecular enlazante. La gráfica de la figura 8.5 se hizo en coordenadas cartesianas, tomando como eje internuclear la dirección del eje z , y dejando las otras dos componentes constantes. A continuación presentamos las gráficas correspondientes a este orbital molecular también en coordenadas cartesianas, pero fijando solo una de las coordenadas espaciales, para ver el cambio de la densidad sobre un plano que contenga la molécula y también en un vista superior a manera de curvas de nivel. En todas estas representaciones se observa la acumulación de carga en la zona internuclear.

Una gráfica de una superficie de isodensidad de 0,001 unidades atómicas (electrón por Bohr³) permite intuir una simetría para la molécula.

Las anteriores representaciones

En todos los casos las respectivas curvas de energía potencial $U(\vec{R})$ presentan un comportamiento como el visto para la combinación de orbitales atómicos $1s$, unas combinaciones serán enlazantes –con mínimo en $U(\vec{R})$ – y otras anti-enlazantes –sin dicho mínimo–. Si el eje internuclear se asocia a la dirección z del sistema de referencia, podemos afirmar que los orbitales moleculares correspondientes a sumas, a excepción del construido como combinación de orbitales atómicos $2p_z$, son enlazantes y los de las restas antienlazantes. En el caso de los orbitales construidos con funciones $2p_z$ la situación es la contraria. Las anteriores afirmaciones pueden corroborarse calculando las integrales H_{AA} , H_{AB} y S_{AB} , las energías electrónicas correspondientes según la ecuación (8.13), y las respectivas curvas de potencial. Sin embargo, si se tiene en cuenta que el cuadrado de estos orbitales moleculares corresponde a la densidad de carga, es factible hacer un análisis cualitativo que permite predecir si la combinación corresponde a un orbital molecular enlazante o antienlazante.

Simetría de los orbitales moleculares

En la figura 8.5

8.2.2. Moléculas Diatómicas Homonucleares Polielectrónicas

Despu

Capítulo 9

Métodos de Campo Autoconsistente

9.1. Preámbulo

Hasta ahora, nuestros esfuerzos para conseguir funciones de onda aproximadas para sistemas polielectrónicos se han dirigido a mejorar directamente la función variacional inicial (función de prueba) o a optimizar funciones variacionales lineales. Así, para el primer caso, con base en el teorema variacional, hemos visto ejemplos que ilustran como mejorar las funciones de onda mediante la introducción de parámetros variacionales; desafortunadamente este no es un procedimiento sistemático y como tal es casi un método de ensayo y error.

En este capítulo presentaremos una metodología que ataca el problema simultáneamente desde la función y desde el operador Hamiltoniano que fué simplificado.

En lo que sigue vamos a presentar una versión simplificada de los métodos de Hartree y Hartree-Fock, que son métodos numéricos, llamados de campo autoconsistente, que permiten obtener de una manera sistemática y rigurosa funciones de onda aproximadas mejoradas para el estado basal de sistemas polielectrónicos. Aunque se sigue trabajando dentro de una aproximación orbital, en estos métodos se incorpora de manera aproximada la repulsión interelectrónica que se despreció en el Método del Electrón Libre. Lo que se incorpora en el hamiltoniano hace la diferencia entre los dos métodos.

Ambos métodos de aproximación tienen como principal característica que el nuevo hamiltoniano aproximado puede escribirse como suma de términos monoeléctricos, y por lo tanto es factible separar variables para resolver la nueva ecuación de valores propios, suponiendo que la función de onda para el sistema N-electrónico es factorizable como un producto de N orbitales o un producto antisimetrizado de espín orbitales respectivamente, según se tenga en cuenta o no el espín electrónico:

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) &= \prod \phi(\vec{r}_i) \\ \Psi(1, 2, \dots, n) &= \hat{\mathcal{A}} \prod \chi_i(i) = |\chi_1(1)\chi_2(2) \cdots \chi_n(n)|.\end{aligned}\tag{9.1}$$

Para construir el término que aproxima la repulsión interelectrónica vamos a partir de una vieja conjetura enunciada por Bohr (Bohr 1922), la cual supone

la posibilidad de entender los sistemas polielectrónicos como si en ellos cada electrón estuviese sometido a la atracción de cada núcleo y a una repulsión promedio debida a los demás electrones. Esta idea fue materializada en primera instancia por D. Hartree (Hartree. 1928) considerando funciones libres de espín y luego extendida a funciones antisimétricas por V. Fock.

9.2. El Potencial Efectivo de Hartree.

Hemos visto que los términos de repulsión en el hamiltoniano son los responsables de no permitir la separación de variables en la resolución de la ecuación de Schrödinger, de manera que vamos a plantear una forma de remplazarlo por otro término, que no conlleve a esa dificultad, pero que haga la aproximación menos drástica que la del método del electrón libre.

Para iniciar vamos a considerar la repulsión de un electrón, que llamaremos el e_1 , con un segundo electrón e_2 que viene dada por el potencial de repulsión: $V_{12} = e_1 e_2 / r_{12}$. Ahora, si los electrones *NO* interactuasen entre sí y si seguimos la interpretación que Schrödinger dió del cuadrado de la función de onda¹ podemos considerar el segundo electrón como descrito por la función de distribución:

$$\rho(\vec{r}_2) = |\phi(\vec{r}_2)|^2. \quad (9.2)$$

Como la carga electrónica no está uniformemente distribuida, la densidad depende de \vec{r}_2 , al tratar de evaluar la interacción del electrón “partícula” con la del electrón “difuminado” es necesario considerar la carga asociada a cada elemento de volumen de la distribución dada por $\rho(\vec{r}_2)$, llamémosla así:

$$dq_2 = \rho(\vec{r}_2) d\tau_2, \quad (9.3)$$

de manera que el electrón e_1 tendrá una repulsión con cada elemento infinitesimal de carga dada por:

$$\frac{e_1 dq_2}{r_{12}}, \quad (9.4)$$

la interacción total la tendremos si sumamos sobre todos los elementos diferenciales de carga, es decir, integramos:

$$\int_{TE} \frac{e_1 \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2 = \int_{TE} \frac{e_1 |\phi(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2, \quad (9.5)$$

si tenemos en cuenta que la integral se hace sobre las coordenadas del electrón e_2 , tendremos como resultado una función que depende únicamente de las coordenadas del electrón e_1 (si, además, empleamos unidades atómicas $e_1 \equiv 1$):

$$\int_{TE} \frac{|\phi(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 = V_2^{ef}(\vec{r}_1). \quad (9.6)$$

A esta función, que modela la interacción del electrón e_1 con la “nube electrónica” del e_2 , la llamamos potencial efectivo sobre e_1 debido a e_2 . Podemos proceder de la misma manera con los electrones restantes y construir así un potencial

¹Schrödinger consideraba que para un sistema monoeléctrico el cuadrado de la función de onda correspondía a la distribución de la carga electrónica; es decir, a la densidad de carga $\rho(\vec{r})$.

efectivo aproximado para la repulsión del electrón e_1 con todos los demás que llamaremos operador de Coulomb, $\hat{\mathcal{J}}_1(\vec{r}_1)$:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{J}}_1(\vec{r}_1) &= \sum_{j>1}^N V_j^{ef}(\vec{r}_1) = \sum_{j>1}^N \int_{TE} \frac{e_1 \rho_j(\vec{r}_j)}{r_{1j}} d\tau_j \\ &= \sum_{j>1}^N \int_{TE} \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{1j}} d\tau_j,\end{aligned}\quad (9.7)$$

la última ecuación se obtiene recordando que la carga del electrón es la unidad.

De la misma manera podemos establecer un potencial efectivo u operador de Coulomb para cada uno de los electrones, cada uno de estos potenciales depende de las coordenadas de un solo electrón. La suma de todos ellos puede emplearse para remplazar el término de repulsiones interelectrónicas exacto, pero con la ventaja de que ese potencial aproximado de interacciones es una suma de operadores monoeléctricos que no cruzan las coordenadas de los electrones.

$$\sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{r_{12}} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{J}}_i(\vec{r}_i) \quad (9.8)$$

El factor de 1/2 aparece porque cada potencial cuenta la interacción del i -ésimo electrón con todos los restantes, de suerte que estamos contando dos veces cada interacción. Con la construcción que hemos realizado hasta aquí ya podemos armar un hamiltoniano “mejorado” respecto al que obtuvimos con el Método del Electrón Libre.

Del hamiltoniano exacto, para sistema atómicos:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{\vec{r}_i} + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (9.9)$$

fuiamos a uno burdamente aproximado, eliminando cualquier repulsión interelectrónica,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{\vec{r}_i}, \quad (9.10)$$

y ahora llegamos a uno menos drásticamente mutilado, que las incluye de manera aproximada,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{\vec{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{J}}_i(\vec{r}_i), \quad (9.11)$$

Este último hamiltoniano, que llamaremos Hamiltoniano de Hartree, puede escribirse –según dijimos– como suma de operadores monoeléctricos:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}^H(\vec{r}_i), \quad \text{donde,} \quad \hat{h}^H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{\vec{r}_i} + \frac{1}{2} \hat{\mathcal{J}}_i(\vec{r}_i) \quad (9.12)$$

Ahora, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente,

$$\hat{H}^{Hartree} \psi^{Hartree} = W^{Hartree} \psi^{Hartree}, \quad (9.13)$$

para ello supondremos que la función es un producto de funciones monoeléctricas,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)\dots\phi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (9.14)$$

que mediante el proceso de separación de variables nos lleva a un conjunto de N ecuaciones todas de la misma forma:

$$\left\{ \hat{h}^H(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i^H \phi_i(\vec{r}_i) \right\}_{i=1}^N \quad (9.15)$$

La resolución de estas N ecuaciones nos dará los orbitales que constituyen la nueva función aproximada del sistema polielectónico. Veamos explícitamente una de ellas, la del electrón i-ésimo.

$$\begin{aligned} \hat{h}^H(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) &= \epsilon_i^H \phi_i(\vec{r}_i) \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{\vec{r}_i} + \frac{1}{2}\hat{\mathcal{J}}_i(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}_i) &= \epsilon_i^H \phi_i(\vec{r}_i) \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{\vec{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} v_j^{ef}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}_i) &= \epsilon_i^H \phi_i(\vec{r}_i) \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{\vec{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int_{TE} \frac{|\phi_j^{(0)}(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \phi_i(\vec{r}_i) &= \epsilon_i^H \phi_i(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (9.16)$$

Como puede verse en la última de las expresiones ya no tenemos una ecuación diferencial, sino una ecuación integro-diferencial cuya solución no obedece a una metodología estándar. Además, la ecuación requiere del conocimiento de las orbitales $\phi_j^{(0)}$ de todos los demás electrones, o sea que para resolver el problema polielectónico planteado en la ecuación (9.13) necesitamos conocer previamente su solución. En otras palabras, para plantear explícitamente la ecuación de uno de los electrones necesitamos conocer las soluciones de las ecuaciones de los demás electrones, ya que es con esas funciones que escribimos el potencial efectivo.

Para solucionar esta dificultad Hartree propuso una solución de aproximaciones sucesivas. Para ello, partimos de un conjunto conocido² de orbitales espaciales: $\{\phi_i^{(0)}(\vec{r}_i)\}_{i=1}^N$, para definir con él un conjunto de potenciales efectivos (Operadores de Coulomb) de arranque para cada electrón: $\{\hat{\mathcal{J}}_i^{(0)}(\vec{r}_i)\}_{i=1}^N$. Con esto definimos un primer Hamiltoniano monoeléctrico:

$$\begin{aligned} \hat{h}^{H(1)}(\vec{r}_i) &= \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{\vec{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int_{TE} \frac{|\phi_j^{(0)}(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \\ \hat{h}^{H(1)}(\vec{r}_i) &= \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{\vec{r}_i} + \hat{\mathcal{J}}_i^{(0)}(\vec{r}_i) \right], \end{aligned} \quad (9.17)$$

y al resolver las ecuaciones de pseudo-valores propios³:

$$\left\{ \hat{h}^{H(1)}(\vec{r}_i)\phi_i^{(1)}(\vec{r}_i) = \epsilon_i^{H(1)}\phi_i^{(1)}(\vec{r}_i) \right\}, \quad (9.18)$$

²Que podrían ser las soluciones halladas con el método del Electrón Libre o cualquier otro conjunto de orbitales mejorados, por ejemplo orbitales tipo Slater con cargas y números cuánticos principales efectivos.

³De momento, supondremos que podemos resolverlas, no importa como, pues la idea es ilustrar el funcionamiento el método.

tendremos un primer conjunto de funciones orbitales mejoradas $\{\phi^{(1)}(\vec{r}_i)\}_{i=1}^N$.

Ahora, con este conjunto de funciones mejoradas podemos construir un nuevo conjunto de potenciales efectivos mejorados $\{\hat{\mathcal{J}}^{(1)}(\vec{r}_i)\}_{i=1}^N$, el cual conducirá a operadores mejorados y a un nuevo conjunto de ecuaciones:

$$\left\{ \hat{h}^{H(2)}(\vec{r}_i) \phi_i^{(2)}(\vec{r}_i) = \epsilon_i^{H(2)} \phi_i^{(2)}(\vec{r}_i) \right\}, \quad (9.19)$$

que al resolverse dará un segundo conjunto de funciones mejoradas $\{\phi^{(2)}(\vec{r}_i)\}_{i=1}^N$.

El proceso se repite hasta que tengamos funciones tales que para un conjunto de operadores de Coulomb, $\{\hat{\mathcal{J}}^{(n)}(\vec{r}_i)\}_{i=1}^N$, tengamos operadores de Hartree $\hat{h}^{H(n)}$ que prácticamente no cambien de un ciclo a otro⁴:

$$\begin{aligned} \hat{h}^{H(n)}(\vec{r}_i) &\approx \hat{h}^{H(n+1)}(\vec{r}_i) & \text{y} \\ \phi_i^{(n)}(\vec{r}_i) &\approx \phi_i^{(n+1)}(\vec{r}_i) & \forall i. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Cuando esto ocurre, se dice que las densidades de carga reproducen el campo que producen los electrones, es decir que tenemos un *Campo Autoconsistente* (SCF, por sus siglas en inglés) o que el método convergió. Por esto el método se conoce como el *Método de Campo Autoconsistente de Hartree*. La función de onda mejorada será el producto de los orbitales con los que se obtuvo autoconsistencia (SCF AO).

$$\psi^{scf}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1^{scf}(\vec{r}_1) \phi_2^{scf}(\vec{r}_2) \dots \phi_N^{scf}(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) \quad (9.21)$$

El valor de la energía, al igual que lo que se hizo anteriormente con los otros métodos, debe hallarse con la función mejorada y el Hamiltoniano correcto. Si los orbitales están normalizados tenemos:

$$E = \langle \psi^{scf}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\mathcal{H}} | \psi^{scf}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (9.22)$$

Si escribimos el Hamiltoniano como una suma de términos mono y bielectrónicos tendremos dos tipos de integrales:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \langle \psi^{scf}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i) | \psi^{scf}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\ & + \langle \psi^{scf}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} | \psi^{scf}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \end{aligned} \quad (9.23)$$

Si los orbitales son, además de normales, ortogonales y aprovechamos las pro-

⁴¿Qué se considera un cambio pequeño? En la práctica, suele aceptarse que un cambio pequeño en la densidad corresponde a un valor entre 10^{-5} y 10^{-7} electrón por Bohr³

propiedades de linealidad del operador integral hallamos:

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) | \hat{h}(\vec{r}_i) | \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) \rangle + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \langle \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) \phi_j^{scf}(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) \phi_j^{scf}(\vec{r}_j) \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^{N-1} \langle \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) | V_j^{ef(n)}(\vec{r}_i) | \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) | \hat{J}_i^{(n)}(\vec{r}_i) | \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) \rangle
\end{aligned} \tag{9.24}$$

En las anteriores expresiones no debe confundirse el operador hamiltoniano mono-electrónico, \hat{h} (la suma de los operadores de energía cinética y de atracción de un electrón), con el de hartree, \hat{h}^H . De la misma manera tampoco debe confundirse el valor esperado de \hat{h} , calculado con las funciones de convergencia (ϵ_i) con el de Hartree, ϵ_i^H , o con la energía exacta del átomo mono-electrónico, $-Z^2/2n^2$; su valor es el correspondiente a la integral indicada.

Ahora, si fijamos nuestra atención en las integrales bielectrónicas podemos ver que si se integra primero respecto a las coordenadas del electrón \vec{r}_j estamos reconstruyendo el potencial efectivo de cada electrón, resultado que a su vez desempeña el papel de un operador para las funciones que dependen de las coordenadas del electrón \vec{r}_i de ahí que le hayamos dado el nombre de operador de Coulomb a este término.

Ejercicio 1. Muestre que el valor esperado de los operadores de Coulomb, $\hat{J}_i^{(n)}(\vec{r}_i)$, son las conocidas integrales de Coulomb $J_{\phi_i \phi_j}$

Ejercicio 2. Alternativamente es factible decir que el valor esperado para la energía del sistema polielectrónico es:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^H - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) | \hat{J}_i^{(n)}(\vec{r}_i) | \phi_i^{scf}(\vec{r}_i) \rangle$$

Explique por qué es cierta la anterior expresión

Ejercicio 3. Para la exposición hemos empleado un ejemplo atómico, qué cambiaría si se considera una molécula en lugar de un átomo?

Los orbitales hallados por autoconsistencia, y por ende la función de onda, ya no puede mejorarse mediante parámetros variacionales. Esta función de onda es la mejor que se puede tener con los orbitales de partida. Hemos presentado esta formulación, que no satisface el principio de antisimetría de las funciones de onda para sistemas polielectrónicos, por razones pedagógicas, pues creemos que resulta ilustrativa de cómo funciona el método desde el punto de vista variacional. Esta metodología ya no se emplea, lo que realmente se hace lo presentamos en la siguiente sección.

9.3. El Potencial Efectivo de Hartree-Fock

Si en lugar de considerar funciones de onda como producto de orbitales espaciales, consideramos –como debe ser– funciones antisimétricas construidas como productos antisimetrizados de espín-orbitales, es decir determinantes de Slater,

lo que podemos colocar en lugar del operador de repulsiones interelectrónicas para hacer el problema separable es ligeramente distinto a lo que vimos en la sección anterior .

Supongamos que hemos hallado por algún método una primera función de onda aproximada para el estado basal de un sistema polielectrónico en términos de un conjunto ortonormal de espín orbitales $\{\chi_i\}$, $(\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \delta_{ij})$, es decir que tenemos como función antisimétrica el determinante de una matriz $N \times N$, donde N es el número de electrones del sistema. Escribiremos este determinante de Slater de manera abreviada como:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N| \quad (9.25)$$

Si calculamos el valor esperado para la energía con esta función tendremos que:

$$\begin{aligned} \langle E_o \rangle &= \langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \hat{\mathcal{H}} | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle \\ &= \langle |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N| \hat{\mathcal{H}} | \chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i(1) | \hat{h} | \chi_i(1) \rangle + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | r_{12}^{-1} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle - \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | r_{12}^{-1} | \chi_j(1) \chi_i(2) \rangle \end{aligned} \quad (9.26)$$

El valor de energía⁵ que calculamos presenta tres tipos de términos: los de la primera sumatoria, que hemos llamado integrales monoeléctricas, en los cuales el operador es $\hat{h} = \frac{-1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r}$, los segundos que una vez integrados con respecto a la parte de espín dan lugar a integrales de *Coulomb*: $\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | r_{12}^{-1} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle$ y los terceros, los cuales cuando se integran también respecto al espín dan lugar a las integrales que llamamos de *intercambio*: $\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | r_{12}^{-1} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle$. Estos últimos términos aparecen sólo cuando se consideran funciones antisimétricas. El método original de Hartree nos llevó a plantear un operador relacionado con el segundo tipo de integrales, un desarrollo posterior, debido al mismo Hartree sobre las ideas de Fock propone un nuevo operador que está relacionado con las integrales de Coulomb y de Intercambio.

Así se propuso remplazar el hamiltoniano exacto del sistema por una suma de operadores monoeléctricos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &\Rightarrow \hat{H}, \\ \hat{H} &= \sum_i^N \hat{f}(i), \\ \hat{f}(1) &= \hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1), \\ \hat{v}^{HF}(1) &= \sum_{j \neq 1} \int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \chi_j(2), \end{aligned} \quad (9.27)$$

donde operador $\hat{f}(1)$ se conoce como el operador monoeléctrico de Hartree-Fock y el operador $\hat{v}^{HF}(1)$ como el potencial efectivo de Hartree-Fock. En este

⁵Nótese que en las integrales sólo aparece el electrón 1 para los términos monoeléctricos y los electrones 1 y 2 en los bielectrónicos, pues como estamos trabajando con funciones de onda que NO distinguen electrones al cambiar de coordenadas electrónicas tan solo obtenemos varias veces las mismas integrales, recuerde el ejercicio del átomo de Litio.

último, el operador $\hat{\mathcal{P}}_{12}$ es el operador de intercambio, cuya acción consiste en intercambiar las coordenadas totales del electrón 1 con las del electrón 2, sobre los términos que actúa, es decir los que están a su derecha.

Como el operador aproximado \hat{H} es una suma de operadores monoeléctricos, es factible separar variables si la función de onda se supone factorizable en un producto de funciones espínorbitales, y así llegar a N ecuaciones monoeléctricas:

$$\hat{f}(1)\chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1). \quad (9.28)$$

La acción del operador sobre el espín orbital da:

$$\begin{aligned} \hat{f}(1)\chi_i(1) &= \\ & \left[\hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1) \right] \chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1), \\ & \left[\hat{h}(1) + \sum_{j \neq i} \int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \chi_j(2) \right] \chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1), \quad (9.29) \\ & \hat{h}(1)\chi_i(1) + \left[\sum_{j \neq i} \int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \chi_j(2) \right] \chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1), \end{aligned}$$

explícitamente el operador de potencial de Hartree-Fock conduce a la expresión:

$$\begin{aligned} \sum_{j \neq i} \left[\int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} \chi_j(2) \chi_i(1) - \int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} \hat{\mathcal{P}}_{12} \chi_j(2) \chi_i(1) \right] = \\ \sum_{j \neq i} \left[\int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} \chi_j(2) \chi_i(1) - \int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} \chi_j(1) \chi_i(2) \right]. \quad (9.30) \end{aligned}$$

Al hacer explícita la acción del operador de Hartree-Fock vemos que el potencial de Hartree-Fock consta de dos partes, la primera es el mismo *operador de Coulomb* propuesto por Hartree,

$$\hat{\mathcal{J}}\chi_i(1) = \left[\int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} \chi_j(2) \right] \chi_i(1), \quad (9.31)$$

mientras que la segunda, la que involucra el operador de intercambio $\hat{\mathcal{P}}_{12}$, y que da lugar a integrales de intercambio, se le conoce en consonancia como *operador de intercambio*.

$$\hat{\mathcal{K}}\chi_i(1) = \left[\int d2 \chi_j^*(2) r_{12}^{-1} \chi_i(2) \right] \chi_j(1), \quad (9.32)$$

Antes de presentar la forma en que estas ecuaciones pueden ser resueltas de manera general, debemos recordar que al igual que en la propuesta inicial de Hartree, el método de Hartree-Fock también se resuelve mediante un procedimiento de autoconsistencia. Primero se construyen los operadores de Coulomb e Intercambio a partir de un conjunto inicial de espín-orbitales y con ellos se resuelven las ecuaciones (9.28), para luego con las nuevas funciones orbitales volver a resolver las ecuaciones y repetir el proceso hasta tanto la variación de la energía del sistema sea menor que un límite que impongamos, lo cual ocurre cuando el potencial efectivo entre un ciclo y el siguiente no varía sustancialmente, es decir que se ha hecho consistente. Todo lo anterior ocurre, por supuesto,

cuando la función, es decir los espín-orbitales con que construimos la función prácticamente no cambien.

Una solución aproximada, pero muy útil para átomos y moléculas fue propuesta por Roothaan. Para ello propuso expresar cada uno de los espín orbitales⁶ como una combinación lineal de funciones base espaciales $\sum_{\mu} c_{\mu j} \phi_{\mu}(i)$ multiplicadas por las funciones de espín, lo cual permite transformar estas ecuaciones en un conjunto de ecuaciones matriciales.

Si el conjunto de bases es completo, esto llevaría a una expansión exacta de cada espín orbital. Desafortunadamente, para poder calcular tenemos que restringirnos a un conjunto finito de funciones base.

$$\varphi_j(i) = \sum_{\mu}^{2K} c_{\mu j} \phi_{\mu}(i) \quad (9.33)$$

Por lo tanto es importante escoger el conjunto de funciones base de forma que, en la medida de lo posible den una expansión apropiada de los N orbitales que participan en la conformación del determinante con que aproximaremos el estado basal $\psi_o(1, 2, \dots, N) = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N|$. La escogencia de las bases es en cierto sentido un arte y son múltiples las referencias al respecto (Szabo and Ostlund 1996; ?; ?). A medida que la base se hace más y más completa en (9.33) los resultados conducirán a mejores representaciones de cada orbital, es decir a un resultado más similar a la soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock. La energía calculada en el hipotético caso en que la base es infinita se conoce como el *límite de Hartree-Fock*

A partir del uso de una base, el cálculo de los orbitales de Hartree-Fock se reduce a encontrar el mejor conjunto de coeficientes de la expansión para cada orbital $c_{\mu j}$. Al remplazar la expansión (9.33) en la ecuación (9.28) da:

$$\hat{f} \sum_{\mu}^{2K} c_{\mu j} \phi_{\mu}(i) = \epsilon_j \sum_{\mu}^{2K} c_{\mu j} \phi_{\mu}(i) \quad (9.34)$$

Multiplicando a la izquierda por $\phi_{\nu}^*(i)$, convertimos la ecuación integrodiferencial en una matricial, análoga a la que derivamos para una función variacional lineal (Numeral 7.4.4), así:

$$\sum_{\mu}^{2K} c_{\mu j} \int d\tau \phi_{\nu}^*(i) \hat{f} \phi_{\mu}(i) = \epsilon_j \sum_{\mu}^{2K} c_{\mu j} \int d\tau \phi_{\nu}^*(i) \phi_{\mu}(i) \quad (9.35)$$

la integral del lado izquierdo en (9.35) se conoce como integral de solapamiento S cuyos elementos vienen dados por:

$$S_{\nu\mu} = \int d\tau \phi_{\nu}^*(i) \phi_{\mu}(i), \quad (9.36)$$

usualmente esta es una matriz real y simétrica. Y aunque las funciones base se suponen normalizadas y linealmente independientes, en el caso molecular no

⁶Estrictamente, es la parte radial de las funciones espaciales la que se expresa como una combinación lineal de funciones bases, las cuales bien pueden ser orbitales hidrogenoideas, de Slater o Gaussianos; cada función base es multiplicada adecuadamente por los armónicos esféricos. Cada orbital espacial así obtenido se multiplica luego por las funciones de espín α y β para dar lugar a los espín orbitales.

son necesariamente ortogonales⁷, por lo tanto las integrales de solapamiento tendrán valores $0 \leq S_{\nu\mu} \leq 1$. El valor 1 se obtiene para los elementos en la diagonal de la matriz, mientras que los elementos por fuera serán números menores que 1.

El lado derecho de la ecuación (9.35) define la matriz de Fock \mathbf{F} cuyos elementos estarán dados por:

$$F_{\nu\mu} = \int d\tau \phi_{\nu}^*(i) \hat{f} \phi_{\mu}(i), \quad (9.37)$$

esta también es una matriz real y simétrica. la matriz \mathbf{F} es la representación matricial del operador de Fock en la base $\{\phi_m u(i)\}$.

Con estas definiciones podemos escribir la forma integrada de la ecuación matricial de Hartree-Fock:

$$\sum_{\mu}^{2K} F_{\nu\mu} c_{\mu j} = \epsilon_j \sum_{\mu}^{2K} S_{\nu\mu} c_{\mu j} \quad i = 1, 2, \dots, 2K \quad (9.38)$$

En el caso especial en que sólo tenemos en cuenta la parte espacial de los espín orbitales, tendremos lo que se conoce como las *Ecuaciones de Roothaan*, las cuales pueden escribirse de manera más compacta como una sola ecuación matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (9.39)$$

La matriz \mathbf{C} es cuadrada y contiene los coeficientes de la expansión para el j -ésimo orbital:

$$\mathbf{C} = (\mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots, \mathbf{C}_{2K}) = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \cdots & c_{1,2K} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \cdots & c_{2,2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{2K,1} & c_{2K,2} & \cdots & c_{2K,2K} \end{pmatrix}, \quad (9.40)$$

mientras que ϵ es una matriz diagonal con los valores propios de cada orbital:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & & \mathbf{0} \\ & \epsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \epsilon_{2K} \end{pmatrix}. \quad (9.41)$$

Nótese que tenemos $2K$ orbitales, es decir, tantos como funciones base. De estos $2K$ los N de más baja energía serán los que usemos para contruir el determinante con que representamos el estado basal y se les conoce como *orbitales ocupados*. los restantes $2K - N$ son llamados *orbitales virtuales*.

El valor esperado de la energía cuando la función es representada por un determinante de Slater (9.26) puede ser escrito de manera simplificada como:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_a | r_{12}^{-1} | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | r_{12}^{-1} | \chi_a \chi_b \rangle, \quad (9.42)$$

⁷La ortonormalidad se cumple en el caso atómico, pero en el molecular no. Recuerde que dentro de la aproximación OM-CLOA las funciones base tienen origen en cada uno de los núcleos y por lo tanto distintos orbitales atómicos centrados en núcleos distintos no son ortogonales

donde los símbolos a y b los empleamos para referirnos a los orbitales que dan lugar a la menor energía, es decir al determinante que aproxima el estado basal. Las soluciones exactas a estas ecuaciones integrodiferenciales sólo se han logrado para átomos. Detalles de la deducción del operador de Hartree-Fock y del paso a las ecuaciones matriciales de Hartree-Fock-Roothaan pueden verse en el libro de Szabo y Ostlund (Szabo and Ostlund 1996).

9.4. El Teorema de Fock

Supongamos que tenemos una base completa de espín orbitales para el espacio de Hilbert, que denotaremos como:

$$\text{Base completa} = \{\chi_k(i)\} \quad k = 1, 2, \dots, \infty \quad (9.43)$$

Con esta base podemos representar cualquier función monoeléctronica del espacio como:

$$\Psi(1) = \Phi(\vec{r}_1, \omega_1) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \chi_k(1), \quad (9.44)$$

donde los coeficientes a_k establecen con cuanto participa cada una de las funciones base para dar lugar a la función $\Psi(1)$.

Cabe entonces preguntarnos cómo representar la función de onda de un sistema con más de un electrón en términos de esa base. Consideremos por ejemplo un sistema bielectrónico, cuya función depende de las coordenadas totales de un par de electrones, $\Psi(1, 2)$. Para ello supongamos por un momento que las coordenadas del segundo electrón permanecen constantes (\vec{r}_2, ω_2) = CONSTANTE. De manera que la función depende efectivamente de las coordenadas de un solo electrón, para este caso podemos escribir:

$$\Psi(1, 2) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k(2) \chi_k(1). \quad (9.45)$$

Es importante notar que los coeficientes a_k dependerán de la escogencia que hayamos hecho de las coordenadas del segundo electrón, por lo cual escribimos $a_k(2)$; con esta notación queremos enfatizar que ellos son a su vez funciones de las coordenadas de un electrón, el segundo. Por lo tanto, cada una de estas funciones también pueden expresarse como combinación lineal de la base propuesta. Por ejemplo el coeficiente k -ésimo será:

$$a_k(2) = \sum_{l=1}^{\infty} b_{kl}(2) \chi_l(2). \quad (9.46)$$

Así, reemplazando está última ecuación en la expresión (9.45) tendremos:

$$\Psi(1, 2) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} b_{kl} \chi_k(1) \chi_l(2). \quad (9.47)$$

Como la función de onda de un sistema fermiónico debe ser antisimétrica debe cumplirse que $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$, lo cual a su vez implica que $b_{kl} = -b_{lk}$ y que $b_{kk} = 0$. Al imponer estas restricciones en la expresión (9.47) ésta se convierte en:

$$\Psi(1, 2) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} b_{kl} [\chi_k(1) \chi_l(2) - \chi_l(1) \chi_k(2)]. \quad (9.48)$$

La diferencia en el paréntesis corresponde a un determinante 2×2 , de hecho a los infinitos determinantes que se obtienen al variar los índices k y l . De manera que podemos escribir:

$$\Psi(1, 2) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} 2^{1/2} b_{kl} |\chi_k \chi_l|, \quad (9.49)$$

donde el factor $2^{1/2}$ se debe a que en la notación para el determinante se incluye la constante de normalización del mismo: $2^{-1/2}$.

Si consideramos que el primer espín orbital χ_1 es al que se le asocia la menor contribución a la energía del sistema ($1s\alpha$, si estamos tratando sistemas atómicos y empleamos como base los espín orbitales hidrogenoides), cada cambio a partir del determinante del estado basal $|\chi_1 \chi_2|$ se conoce como una *excitación*, las cuales –en este caso– pueden ser sencillas o dobles, como se ilustra en la siguiente figura:

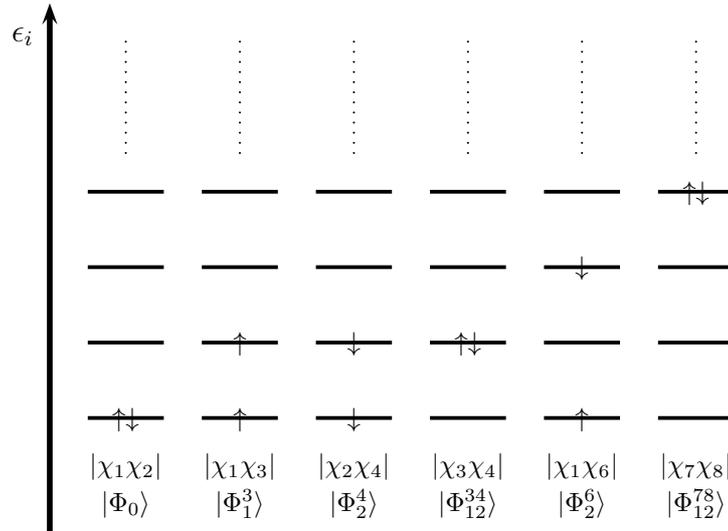


Figura 9.1: Ilustración de algunas excitaciones sencillas y dobles para un sistema bieletrónico.

Las excitaciones sencillas y dobles las hemos representado como $|\Phi_a^r\rangle$ y $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ respectivamente. Con esta nueva nomenclatura la expansión para la función $\Phi(1, 2)$ con referencia al estado basal será:

$$\Psi(1, 2) = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle, \quad (9.50)$$

La suma sobre $a > b$ quiere decir que estamos sumando sobre todos los espín orbitales a y b , b mayores que a , que son usados en el determinante de referencia, lo que en el medio se conoce como espín-orbitales *ocupados*. A su vez, la suma sobre $r > s$ quiere decir que sumamos sobre los orbitales no usados

en el determinante de referencia, es decir sobre los espín orbitales *virtuales* o *desocupados*.

La anterior expresión es la representación exacta de cualquier función bielectrónica en una base de infinitos determinantes (formados por funciones monoelectrónica $\{\chi(i)\}$), el correspondiente al determinante de más baja energía y todas las excitaciones posibles. Los determinantes que se obtienen mediante estas excitaciones son aproximaciones a estados excitados del sistema.

Este razonamiento puede extenderse a sistemas con más electrones, en ese caso la expansión podrá incluir no solo excitaciones sencillas y dobles, sino triples, cuádruples, etc. Siguiendo la nomenclatura presentada anteriormente, la expresión exacta para una función arbitraria en referencia al determinante de más baja energía es:

$$\Psi = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r|\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Phi_{abc}^{rst}\rangle \dots \quad (9.51)$$

El conjunto infinito de determinantes $N \times N$: $\{\Phi_i\} = \{|\Phi_0\rangle, |\Phi_a^r\rangle, |\Phi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ es un conjunto completo para representar (o expandir) cualquier función de onda de N electrones. La energía *exacta* del estado basal y de los estados excitados son los valores propios de la matriz que se obtiene con todos los elementos $\langle\Phi_i|\Phi_j\rangle$ que se pueden formar con el conjunto completo $\{\Phi_i\}$, esta matriz se conoce como *Matriz Hamiltoniana*. El valor propio más bajo \mathcal{E}_0 corresponde a la energía exacta no relativista del sistema (Claro está dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, si se trata de moléculas).

La diferencia entre esta energía y el límite de Hartree Fock E_0 es llamada la *energía de correlación*,

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0. \quad (9.52)$$

Desafortunadamente lo anterior es formal, pues no se puede implementar computacionalmente, ya que no podemos manejar bases infinitas. Lo que se hace, como dijimos arriba, es trabajar con un conjunto finito de espín-orbitales⁸ $\{\chi_i|i = 1, 2, \dots, 2K\}$. El número de posibles determinantes $N \times N$ que se pueden formar a partir de $2K$ espín-orbitales, es el número de combinaciones de $2K$ objetos tomados de N en N y está dado por el coeficiente binomial:

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!} \quad (9.53)$$

No obstante, los valores propios de la matriz Hamiltoniana para este conjunto finito de determinantes corresponde a los valores de energía exactos para el subespacio monoelectrónico expandido por la base finita de $2K$ espín-orbitales, o análogamente para el subespacio N -electrónico expandido por los $\binom{2K}{N}$ determinantes.

Dado que cada determinante se establece especificando una “configuración” de espín-orbitales a partir de la cual se construye, este procedimiento es conocido como *Interacción de Configuraciones*, C.I. por su sigla en inglés.

En el caso en que la base es finita, pero se tienen en cuenta todas las posibles configuraciones, hablamos de un *full C.I.* dado que aún para sistemas pequeños, y empleando bases mínimas, el número de determinantes a tener en cuenta es

⁸Por ejemplo el que se obtiene a partir de K orbitales espaciales.

extremadamente grande, en la práctica sólo se consideran unas cuantas configuraciones.

Ejercicio Una base mínima para la más pequeña de las bases nitrogenadas que conforma los ácidos nucleicos la citosina ($C_4H_5N_3O$) tiene 90 funciones base (cuarenta orbitales espaciales). Calcule el orden de la base de determinantes. calcule cuántas excitaciones sencillas habrá.

Detalles de cómo proceder para calcular un C.I. pueden verse en (Szabo and Ostlund 1996, Cap.4).

La siguiente figura ilustra la situación según tengamos una base más o menos grande y consideremos más o menos configuraciones:

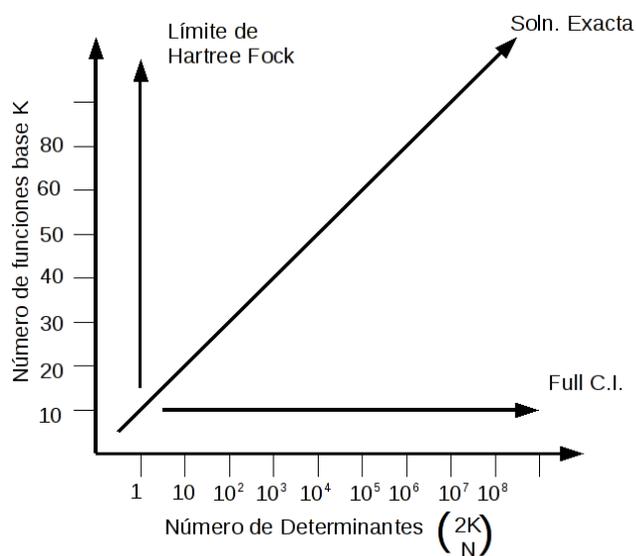


Figura 9.2: Relación entre número de funciones base, configuraciones, Límite de hartee Fock y Full CI.

Para finalizar este capítulo vamos a presentar los resultados de algunos cálculos típicos de HF para átomos empleando como base funciones gaussianas, más exactamente combinaciones de gaussianas que tratan de simular la parte radial de los orbitales de Slater.

9.4.1. Cálculo HF/STO-3G para el C

Los siguientes son apartes del resultado de un cálculo HF/STO-3G para el átomo de carbono en multiplicidad tres ($M=3$), multiplicidad que corresponde al estado basal, realizado con el programa *Gamess*(GAMESS 2004).

Una forma de resolver la ecuación (9.28), como anotamos anteriormente, es cambiar los espín-orbitales de Hartree-Fock por una combinación de funciones bases (o sea emplear una función variacional lineal) multiplicada apropiadamente por una de las dos funciones de espín. Así se pasa de una ecuación integrodiferencial a una matricial donde lo que debemos hallar son los coeficientes apropiados –los que minimizan la energía– para cada uno de los orbitales.

$$\begin{aligned}\chi_l(i) &= \phi_l(r_i) \cdot (\alpha \text{ ó } \beta). \\ \phi_l(\vec{r}_i) &= \sum c_{kl} b_k(\vec{r}_i).\end{aligned}\tag{9.54}$$

Para poder trabajar es necesario definir de antemano una base $\{b_k(\vec{r}_i)\}$. Para átomos estas funciones bases suelen ser Orbitales de Slater, que se parecen a los orbitales hidrogenoides que, como vimos en la sección 4.2, simplifican la parte radial y usan la misma parte angular. De manera que la base serían algunos elementos del conjunto infinito:

$$\{“1s(\vec{r}_i)”, “2s(\vec{r}_i)”, “2p_x(\vec{r}_i)”, “2p_y(\vec{r}_i)”, “2p_z(\vec{r}_i)”, \dots\}.$$

Donde empleamos las comillas para enfatizar que no se trata de funciones hidrogenoides sino de orbitales de Slater. Sin embargo, en este ejemplo, no vamos a emplear orbitales de Slater propiamente dichos, sino combinaciones de funciones gaussianas (Sección 4.2) que simulan la parte radial del orbital de Slater⁹. De esta manera, la parte radial de cada uno de los elementos de la base está realmente conformado como un grupo de gaussianas.

$$\begin{aligned}B_k(r_i) &= \sum_{\mu=1}^M d_{\mu} e^{\gamma_{\mu} r^2} \\ b_k(\vec{r}_i) &= B_k(r_i) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)\end{aligned}\tag{9.55}$$

Los programas de computo suelen traer incorporados varios conjuntos de bases, en este caso dijimos se trata de un cálculo HF/STO-3G, lo cual quiere decir que se emplea el método de Hartree-Fock con una base mínima STO-3G. Una base se llama mínima cuando se incluyen el número mínimo de funciones requeridas para cada átomo según el número de electrones correspondiente. Así, para el H y el He una función base espacial es el mínimo suficiente y se emplea una función tipo $1s$, ya sea un orbital hidrogenoide, de Slater o de Slater aproximado como combinación de varias funciones gaussianas. Para los átomos de B, C, N, O, F y Ne suelen emplearse cinco funciones base tipo: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, pues todos ellos tienen más de cinco electrones, por lo que se requiere el uso de funciones tipo $2p$. Por razones de simetría –no hay, en principio una

⁹La razón para no emplear directamente los orbitales de Slater es que el programa que empleamos está diseñado especialmente para resolver la ecuación de onda electrónica de moléculas y en ese caso las integrales bielectrónicas resultan particularmente complejas, y esta dificultad se suele simplificar si se emplean funciones gaussianas, ya que el producto de dos gaussianas es de nuevo una gaussiana. Así, aunque se incrementa el número de integrales y se puede perder algo de precisión se gana muchísimo tiempo en el proceso de cálculo de integrales.

dirección preferencial del espacio— debemos incluir las tres funciones tipo $2p$ y no una sola de ellas. De hecho las funciones $2p$ comparten la misma expresión para la parte radial (la que depende de r y difieren en la parte angular (la que depende de θ y ϕ).

El nombre STO-3G quiere decir entonces que tenemos una base mínima que emplea combinaciones de tres gaussianas para construir la parte radial de cada Orbital Tipo Slater. En la siguiente tabla aparecen los coeficientes d_μ y exponentes γ_μ de las tres gaussianas que se emplean, ecuación (9.55).

Capa	Tipo	# Primitiva	Exponente	Coeficiente	
1	S	1	71.616837	2.707814	
1	S	2	13.045096	2.618880	
1	S	3	3.530512	0.816191	
2	L	4	2.941249	-0.160017	0.856045
2	L	5	0.683483	0.214036	0.538304
2	L	6	0.222290	0.161536	0.085276

La primera capa, que se denomina S, corresponde a las tres gaussianas con que se construye la parte radial de un orbital espacial tipo Slater:

$$\begin{aligned}
 \text{“1s”} &= \left(\sum_{\mu=1}^3 d_\mu e^{\gamma_\mu r^2} \right) Y(\theta, \phi) \\
 &= \left(2,707814 e^{71,616837 r^2} + 2,618880 e^{13,045096 r^2} + 0,816191 e^{3,530512 r^2} \right) Y(\theta, \phi),
 \end{aligned}
 \tag{9.56}$$

recuerde que para funciones tipo $1s$ la parte angular no es más que una constante $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$.

La segunda capa, que se denomina L, presenta los exponentes γ_μ tanto de las gaussianas de la función $2s$, como de las $2p$, que son comunes para los tipos de orbital, mientras que las últimas dos columnas nos dan los coeficientes d_μ correspondientes a cada tipo de orbital. Las funciones bases quedarían construidas así:

$$\begin{aligned}
 \text{“2s”} &= \left(\sum_{\mu=1}^3 d_\mu e^{\gamma_\mu r^2} \right) Y(\theta, \phi) \\
 &= \left(-0,160017 e^{2,941249 r^2} + 0,214036 e^{0,683483 r^2} + 0,161536 e^{0,222290 r^2} \right) \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \\
 \text{“2p}_x\text{”} &= \left(0,856045 e^{2,941249 r^2} + 0,538304 e^{0,683483 r^2} + 0,085276 e^{0,222290 r^2} \right) \text{sen } \theta \cos \phi \\
 \text{“2p}_y\text{”} &= \left(0,856045 e^{2,941249 r^2} + 0,538304 e^{0,683483 r^2} + 0,085276 e^{0,222290 r^2} \right) \text{sen } \theta \text{sen } \phi \\
 \text{“2p}_z\text{”} &= \left(0,856045 e^{2,941249 r^2} + 0,538304 e^{0,683483 r^2} + 0,085276 e^{0,222290 r^2} \right) \cos \theta
 \end{aligned}
 \tag{9.57}$$

De manera que el conjunto de funciones bases para construir cada orbital está conformado por cinco funciones que por simplicidad vamos a llamar simplemente $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, pero que **NO** deben confundirse con orbitales hidrogenoides, **NI** con orbitales de Slater, propamente dichos, ya que sólo se trata de la aproximación a estos últimos en términos de gaussianas.

El resultado de la energía aparece en el archivo de resultados como:

“ ENERGÍA FINAL ES -37.1983925465 DESPUES DE 2 ITERACIONES”

Nótese que la convergencia del ciclo SCF se logra en apenas dos iteraciones, lo cual resulta natural dado que la base ya está optimizada para este átomo. De no ser así el programa tomaría varios ciclos para hallar la mejor función.

Los orbitales de Hartree-Fock y los respectivos valores de su “energía” que se obtienen en este caso son:

VECTORES PROPIOS Y VALORES PROPIOS

				ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5
				-10.8674	-0.3356	0.0265	0.0265	0.1997
				$\phi(\vec{r}_1)$	$\phi(\vec{r}_2)$	$\phi(\vec{r}_3)$	$\phi(\vec{r}_4)$	$\phi(\vec{r}_5)$
1	C	1	S	0.995662	-0.272756	0.000000	0.000000	0.000000
2	C	1	S	0.016925	1.032208	0.000000	0.000000	0.000000
3	C	1	X	0.000000	0.000000	1.000000	0.000000	0.000000
4	C	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000	0.000000
5	C	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000

El resultado permite constatar que con cinco funciones bases es posible encontrar cinco orbitales espaciales, que a su vez dan lugar a diez espín orbitales. Como tenemos tan solo seis electrones para el átomo de carbono neutro ($Z=6$), y estamos trabajando con multiplicidad tres ($M=3$), debemos emplear los dos orbitales espaciales de más baja energía dos veces y los siguientes dos una sola vez para completar así los seis espín-orbitales necesarios que aseguren un espín total $\langle S_z \rangle = 1$.

El orbital de más baja energía $\phi(\vec{r}_1)$ resulta como una combinación de las dos primeras funciones base, pues la contribución de las funciones base $2p$ es nula:

$$\phi(\vec{r}_1) = 0,995662 \cdot 1s + 0,016925 \cdot 2s + 0,000000 \cdot 2p_x + 0,000000 \cdot 2p_y + 0,000000 \cdot 2p_z. \quad (9.58)$$

Lo mismo sucede con el segundo orbital espacial $\phi(\vec{r}_2)$, pero ahora con una contribución mayor de la segunda base $2s$. Los últimos tres orbitales corresponden cada uno a una de las tres funciones base de tipo $2p$.

Este es un cálculo de capa abierta toda vez que como la multiplicidad es tres, el espín total es distinto de cero, será necesario emplear algunas funciones espaciales sólo como α . De manera que los espín-orbitales que emplearemos para construir la función de onda, que llamamos espín-orbitales ocupados, son:

$$\begin{aligned} \chi_1(i) &= \phi_1(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i) & \chi_4(i) &= \phi_2(\vec{r}_i)\beta(\omega_i) \\ \chi_2(i) &= \phi_1(\vec{r}_i)\beta(\omega_i) & \chi_5(i) &= \phi_3(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i) \\ \chi_3(i) &= \phi_2(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i) & \chi_6(i) &= \phi_4(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i) \end{aligned}$$

El orbital espacial que no empleamos, ϕ_5 es el que hemos llamado orbital desocupado o virtual. Con los anteriores espín-orbitales construimos el determinante de Slater, que es la función de onda para representar este estado del

carbono, dentro de las condiciones propuestas:

$$\psi(1, 2, 3, 4, 5, 6) = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_6(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_6(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(6) & \chi_2(6) & \dots & \chi_6(6) \end{bmatrix} = |\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\chi_5\chi_6\rangle$$

Apéndice A

Transformación de Coordenadas

A.1. Cartesianas de núcleo y electrón a centro de masa y cartesianas internas

El operador hamiltoniano correspondiente a un átomo hidrogenoide en coordenadas cartesianas del laboratorio es:

$$\frac{-\hbar^2}{2M_n} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) + \frac{kZe^2}{\sqrt{(x_n - x_e)^2 + (y_n - y_e)^2 + (z_n - z_e)^2}} \quad (\text{A.1})$$

En lugar de estas coordenadas vamos a definir dos nuevos sistemas de coordenadas también cartesianos por las siguientes relaciones:

$$\text{Para las del centro de masa} \quad \begin{cases} x = \frac{M_n x_n + m_e x_e}{M_n + m_e} \\ y = \frac{M_n y_n + m_e y_e}{M_n + m_e} \\ z = \frac{M_n z_n + m_e z_e}{M_n + m_e} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Para las internas cartesianas} \quad \begin{cases} x_i = x_n - x_e \\ y_i = y_n - y_e \\ z_i = z_n - z_e \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Como cada una de las nuevas variables depende de las coordenadas de nucleares y electrónicas respectivas y viceversa, *la regla de la derivación en cadena*, nos permite escribir:

$$\frac{\partial}{\partial q} = \frac{\partial x}{\partial q} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial x_i}{\partial q} \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad (\text{A.4})$$

donde $q = x_n$, ó x_e , El conjunto de primeras derivadas de las coordenadas del

centro de masa e internas es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial x_n} = \frac{\partial y}{\partial y_n} = \frac{\partial z}{\partial z_n} = \frac{M_n}{M_n + m_e} \quad \frac{\partial x}{\partial x_e} = \frac{\partial y}{\partial y_e} = \frac{\partial z}{\partial z_e} = \frac{m_e}{M_n + m_e} \\ \frac{\partial x_i}{\partial x_n} = \frac{\partial y_i}{\partial y_n} = \frac{\partial z_i}{\partial z_n} = 1 \quad \frac{\partial x_i}{\partial x_e} = \frac{\partial y_i}{\partial y_e} = \frac{\partial z_i}{\partial z_e} = -1 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Así, las primeras derivadas respecto a las coordenadas cartesianas de núcleo y electrón al aplicar la regla de derivación en cadena serán:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_n} &= \frac{\partial x}{\partial x_n} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial x_i}{\partial x_n} \frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{M_n}{M_n + m_e} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial}{\partial x_e} &= \frac{\partial x}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial x_i}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{m_e}{M_n + m_e} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned} \right. \\ \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y_n} &= \frac{\partial y}{\partial y_n} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial y_i}{\partial y_n} \frac{\partial}{\partial y_i} = \frac{M_n}{M_n + m_e} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y_i} \\ \frac{\partial}{\partial y_e} &= \frac{\partial y}{\partial y_e} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial y_i}{\partial y_e} \frac{\partial}{\partial y_i} = \frac{m_e}{M_n + m_e} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y_i} \end{aligned} \right. \quad (\text{A.6}) \\ \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z_n} &= \frac{\partial z}{\partial z_n} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial z_i}{\partial z_n} \frac{\partial}{\partial z_i} = \frac{M_n}{M_n + m_e} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z_i} \\ \frac{\partial}{\partial z_e} &= \frac{\partial z}{\partial z_e} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial z_i}{\partial z_e} \frac{\partial}{\partial z_i} = \frac{m_e}{M_n + m_e} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z_i} \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Ejercicio. Corrobore que aplicar consecutivamente el operador correspondiente a la primera derivada:

$$\left(\frac{\partial}{\partial q} \right) \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) = \left[\frac{\partial x}{\partial q} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial x_i}{\partial q} \frac{\partial}{\partial x_i} \right] \left[\frac{\partial x}{\partial q} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial x_i}{\partial q} \frac{\partial}{\partial x_i} \right]$$

es equivalente a elevar al cuadrado cada uno de las expresiones en (A.6)

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

Según el resultado del ejercicio anterior las segundas derivadas serán:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} \right) &= \left(\frac{M_n}{M_n + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + 2 \left(\frac{M_n}{M_n + m_e} \right) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} \right) &= \left(\frac{m_e}{M_n + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - 2 \left(\frac{m_e}{M_n + m_e} \right) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial y_n^2} \right) &= \left(\frac{M_n}{M_n + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + 2 \left(\frac{M_n}{M_n + m_e} \right) \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y_i} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial y_e^2} \right) &= \left(\frac{m_e}{M_n + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} - 2 \left(\frac{m_e}{M_n + m_e} \right) \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y_i} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial z_n^2} \right) &= \left(\frac{M_n}{M_n + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} + 2 \left(\frac{M_n}{M_n + m_e} \right) \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z_i} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) &= \left(\frac{m_e}{M_n + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} - 2 \left(\frac{m_e}{M_n + m_e} \right) \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z_i} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

De manera que cada uno de los laplacianos de (A.1) será:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2} \right) &= \left(\frac{M_n}{M_n + m_e} \right)^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] + \\ &+ 2 \left(\frac{M_n}{M_n + m_e} \right) \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y_i} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z_i} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) &= \left(\frac{m_e}{M_n + m_e} \right)^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] + \\ &- 2 \left(\frac{m_e}{M_n + m_e} \right) \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y_i} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z_i} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Al remplazar las expresiones de los laplacianos, (A.8) y (A.9), en el hamiltoniano en coordenadas cartesianas de núcleos y electrones, (A.1), se eliminan todas las derivadas cruzadas y se convierte en:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{M_n}{(M_n + m_e)^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + \frac{m_e}{(M_n + m_e)^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \right\} + \\ -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{M_n} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] + \frac{1}{m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \right\} + \\ \frac{-kZe^2}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Nótese que también hemos remplazado el argumento de la raíz por la definición de las coordenadas internas. Al factorizar los términos en las derivadas parciales en coordenadas internas y coordenadas del centro de masa en cada sumando tendremos:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \frac{-\hbar^2}{2} \left\{ \frac{M_n + m_e}{(M_n + m_e)^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \right\} + \\ &\frac{-\hbar^2}{2} \left\{ \left(\frac{1}{M_n} + \frac{1}{m_e} \right) \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \right\} + \frac{-kZe^2}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Si definimos la suma de las masas como la masa total, $M_T = M_n + m_e$, el primer sumando corresponderá al operador de energía cinética del sistema moviéndose como un todo. Si además definimos la suma de los inversos de las masas como la masa reducida, μ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_n} + \frac{1}{m_e} \quad \mu = \frac{M_n \cdot m_e}{M_n + m_e}, \quad (\text{A.12})$$

los dos segundos sumandos de la expresión anterior corresponden al operador hamiltoniano del sistema en coordenadas internas:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{cm} + \hat{\mathcal{H}}_{int} &= \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2M_T} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]}_{\text{E. cinética del sist. como un todo}} + \\ &\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right]}_{\text{Energía interna del sistema}} + \frac{-kZe^2}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

El problema formulado en coordenadas cartesianas del laboratorio no es soluble por la imposibilidad de separar variable; sin embargo, lo presentado hasta aquí nos muestra que al cambiar las coordenadas de $(x_e, y_e, z_e, x_n, y_n, z_n) \rightarrow (x, y, z, x_i, y_i, z_i)$ el Hamiltoniano se puede escribir como: $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{cm} + \hat{\mathcal{H}}_{int}$, por lo que es posible suponer que la función de onda en el nuevo sistema de coordenadas es factorizable, así $\Psi(x, y, z, x_i, y_i, z_i) = \Omega(x, y, z)\psi(x_i, y_i, z_i)$, para separar variables y tener dos ecuaciones:

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}}_{cm}\Omega(x, y, z) = E_{tras}\Omega(x, y, z) & \text{Ecuación Traslacional} \\ \hat{\mathcal{H}}_{int}\psi(x_i, y_i, z_i) = E_{int}\psi(x_i, y_i, z_i) & \text{Ecuación interna.} \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

La ecuación interna suele también llamarse *ecuación electrónica* en virtud de la disparidad de masas. Si recordamos que la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, $M_n \gg m_e$ (1837 veces en el caso del isótopo más simple del hidrógeno, el protio), de manera que $\mu \cong m_e$ y $M_T \cong M_n$. Por lo anterior se suele decir de manera aproximada que el Hamiltoniano del sistema se puede dividir en dos sumandos, uno que representa el movimiento del núcleo y otro el electrónico.

Después de haber seguido todo este proceso esperamos que el lector tenga claro el origen de la masa reducida del electrón, las limitaciones de las aproximaciones que suelen hacerse al tratar cuánticamente el caso del átomo hidrogenoide, en lo que respecta al planteamiento de la ecuación de Schrödinger correspondiente.

A.2. De cartesianas internas a polares esféricas

En esta sección presentamos el paso de coordenadas cartesianas internas (x_i, y_i, z_i) (En lo que sigue omitiremos los subíndices) a coordenadas esféricas polares (r, θ, φ) .

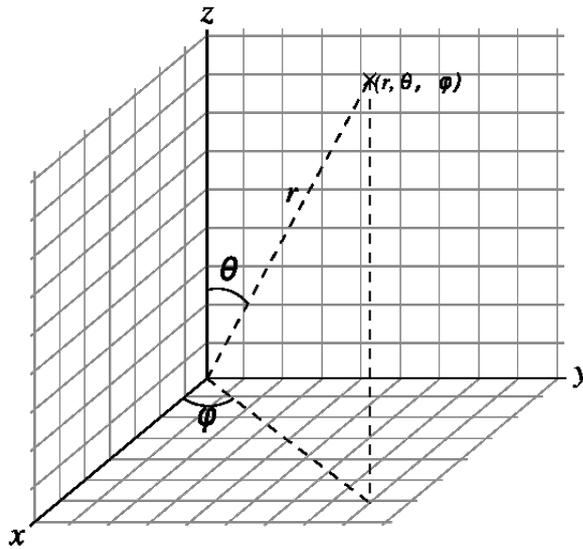


Figura A.1: Relación de coordenadas esféricas polares con cartesianas

El cambio de las variables $(x_i, y_i, z_i) \rightarrow (r, \theta, \varphi)$ se realiza según las siguientes ecuaciones:

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \quad y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \quad z = r \cos \theta, \quad (\text{A.15})$$

mientras que el cambio inverso $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (x_i, y_i, z_i)$ requiere de las ecuaciones:

$$r = +\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \theta = \cos^{-1} \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \quad \varphi = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \quad (\text{A.16})$$

como los límites del espacio cartesiano son: $x \in (-\infty, +\infty)$, $y \in (-\infty, +\infty)$ y $z \in (-\infty, +\infty)$, los del sistema de coordenadas esféricas polares son: $r \in [0, +\infty)$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ y $\theta \in [0, \pi]$

Ejercicio. El intervalo para r se obtiene de inmediato a partir de su definición, mientras que el par r, φ definen todo el plano x, y . Discuta el porque del intervalo en que puede tomar valores la variable $\theta \in [0, \pi]$

Para transformar el laplaciano a coordenadas polares debemos tener emplear de nuevo la *regla de la derivación en cadena*:

$$\frac{\partial}{\partial q} = \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{A.17})$$

ahora teniendo en cuenta que cada una de las variables cartesianas $q = \{x, y, z\}$ depende en principio de las coordenadas tres esféricas (excepto φ , pero haremos el tratamiento general).

La expresión general para las segundas derivadas es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial q^2} = \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) &= \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\ &+ \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\ &+ \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Ahora, al derivar los productos que aparecen en cada paréntesis cuadrado se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial q^2} &= \left(\frac{\partial r}{\partial q} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial r}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \frac{\partial r}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \theta}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &+ \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \varphi} + \frac{\partial r}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \varphi}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial r}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial r} \\ &+ \left(\frac{\partial \theta}{\partial q} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial \theta}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} + \frac{\partial \theta}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ &+ \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial r}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \theta}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &+ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial q} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi}, \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

agrupando términos se obtiene finalmente una expresión general y cómoda para la segunda derivada respecto a cualquiera de las variables cartesianas internas:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial q^2} &= \left(\frac{\partial r}{\partial q}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial q}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\
&+ 2 \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \left(\frac{\partial r}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial q}\right] + \frac{\partial \theta}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial r}{\partial q}\right] + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial r}{\partial q}\right]\right) \frac{\partial}{\partial r} \\
&+ 2 \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \varphi} + \left(\frac{\partial r}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \theta}{\partial q}\right] + \frac{\partial \theta}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial q}\right] + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \theta}{\partial q}\right]\right) \frac{\partial}{\partial \theta} \\
&+ 2 \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial \varphi}{\partial q} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} + \left(\frac{\partial r}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \varphi}{\partial q}\right] + \frac{\partial \theta}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial q}\right] + \frac{\partial \varphi}{\partial q} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial q}\right]\right) \frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned} \tag{A.20}$$

A partir de la definición de las coordenadas esféricas polares, (A.16), podemos calcular las derivadas parciales respecto a cada variable interna, para x tendremos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi}{r} = \operatorname{sen} \theta \cos \varphi, \\
\frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{-1}{\left[1 - \left(z/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)^2\right]^{1/2}} \left[\frac{-zx}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}\right] = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}, \\
\frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \frac{1}{1 + (y/x)^2} \left[\frac{-y}{x^2}\right] = \frac{-\operatorname{sen} \varphi}{r \operatorname{sen} \theta}.
\end{aligned} \tag{A.21}$$

Para las otras dos variables las derivadas son:

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\operatorname{sen} \varphi \cos \theta}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \operatorname{sen} \theta} \tag{A.22}$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{-\operatorname{sen} \theta}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \tag{A.23}$$

Ejercicio. Se invita al lector a constatar las anteriores derivadas

Si reemplazamos por ejemplo las derivadas calculadas por las indicadas en la expresión general (A.20) haciendo $q = x$ obtendremos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \varphi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{sen}^2 \varphi}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\
&+ 2 \frac{\operatorname{sen} \theta \cos \theta \cos^2 \varphi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \left[\frac{\cos^2 \theta \operatorname{sen}^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi}{r}\right] \frac{\partial}{\partial r} \\
&- 2 \frac{\operatorname{sen} \varphi \cos \varphi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \varphi} + \left[\frac{\cos \theta (\operatorname{sen}^2 \theta - 2 \cos^2 \varphi \operatorname{sen}^2 \theta)}{r^2 \operatorname{sen} \theta}\right] \frac{\partial}{\partial \theta} \\
&- 2 \frac{\cos \theta \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} + \left[\frac{2 \cos \varphi \operatorname{sen} \varphi}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta}\right] \frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned} \tag{A.24}$$

Ejercicio. Se invita al lector a corroborar el anterior resultado y encontrar las expresiones para las segundas derivadas respecto a y y z , $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ y $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Al sumar los operadores de segundas derivadas parciales para los tres variables internas se eliminan los términos cruzados –las derivadas respecto a dos variables distintas– junto con algunas primeras derivadas; al hacer esto se llega a la siguiente expresión para el Laplaciano en coordenadas polares esféricas:

$$\nabla_{\text{esf}}^2 = \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{A.25})$$

Ejercicio. Se invita al lector a realizar el cálculo necesario para simplificar la suma de las segundas derivadas hasta obtener la expresión anterior.

Ejercicio. Muestre que los dos sumandos con derivadas en r corresponden a la expresión que aparece en la forma típica del Hamiltoniano en coordenadas esféricas polares –Hint. considere la derivada de un producto–.

Ejercicio. Deduzca la expresión del elemento de volumen en coordenadas esféricas polares.

Apéndice B

Algunas integrales útiles

Las integrales monoeléctricas tienen los siguientes valores en unidades atómicas:

$$\langle \phi(\vec{r}_i) | h(i) | \phi(\vec{r}_i) \rangle \quad \text{con} \quad h(i) = \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (\text{B.1})$$

$$\epsilon_{1s} = \frac{-Z^2}{2} \quad \text{ó} \quad \epsilon_{2s} = \frac{-Z^2}{8} \quad (\text{B.2})$$

Cuando el orbital atómico ϕ es una de las dos primeras funciones hidrogenoides. En general tendremos:

$$\epsilon_n = \frac{-Z^2}{2n^2} \quad (\text{B.3})$$

A continuación damos el valor de algunas integrales de Coulomb.

$$\begin{aligned} J_{1s1s} &= \langle 1s(\vec{r}_i) 1s(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 1s(\vec{r}_i) 1s(\vec{r}_j) \rangle = \frac{5}{8} Z \\ J_{1s2s} &= \langle 1s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 1s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) \rangle = \frac{17}{81} Z \quad (0,420 \text{ hartrees, para el helio}) \\ J_{2s2s} &= \langle 2s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 2s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) \rangle = \frac{37}{83} Z \\ J_{2s2p} &= \langle 2s(\vec{r}_i) 2p(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 2s(\vec{r}_i) 2p(\vec{r}_j) \rangle = \frac{59}{243} Z \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

A continuación damos el valor de algunas integrales de Intercambio

$$K_{1s2s} = \langle 1s(\vec{r}_i) 2s(\vec{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | 2s(\vec{r}_i) 1s(\vec{r}_j) \rangle = \frac{16}{729} Z \quad (0,0439 \text{ hartrees, para el helio}) \quad (\text{B.5})$$

Bibliografía

- A., Poveda, Villaveces J.L., and Moyano G. E. 1998. "Sobre la teoría Cuántica de las Moléculas." *Rev. Acad. Colombiana Cienc.* 22:375–391. Traducción del artículo original de Born&Oppenheimer.
- Atkins, P. W. 1983. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press.
- Bethe, H. A., and E. E. Salpeter. 1957. Pages 166–169 in *Quantum Mechanics of One and Two-electrons Atoms*. Academic Press.
- Bohr, N. 1913. *Phi. Mag.* 26:1,476 AND 587. Estos tres ensayos fueron recopilados como libro "The Theory of Spectra and Atomic Constitution." .
———. 1922. *Phil. Mag* 9:1.
- Born, M., and J.R. Oppenheimer. 1927. *Ann Phys* 84:457.
- Burrau, Ø. 1927. *Det. Kgl. Danske Vid. Selskab*, vol. 7.
- Diana Cruz-Garriz, José Chamizo, and Antoni Garriz. 1987. *Estructura Atómica, un enfoque químico*. Adisson-Wesley.
- Dirac, P.A.M. 1928a. *Proc. Roy. Soc.* A117:610.
———. 1928b. *Proc. Roy. Soc.* A118:351.
- Eckart, C. 1930. *Phys. Rev.* 36:878.
- GAMESS. 2004. "<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess>." Technical Report.
- Gamow, George. 1966. *Thirty Years that Shock Physics, the story of quantum theory*. Boubleday. Existe reimpre?n de Dover.
- Gerlach, W., and O. Stern. 1922. *Z. f. Phy.*, pp. 349–352. Traducido al inglés AND republicado en "The World of the Atom." .
- Hartree., D. 1928. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24:89.
- Heitler, W., and F. London. 1927. *Z.fur Phys* 44:455.
- Herzberg, G. 1937. *Atomic Spectra and Atomic Structure*. Prentice Hall. Existe reimpre?n Dover de 1944.
- Hoffmann, Banesh. 1958. *The Strange Story of the Quantum*. Dover.
- Hylleraas, E.A. 1930. *Z. Physik* 65:209.
- Jammer, Max. 1966. *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*. McGraw Hill.
- Levine, Ira. 1991. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall.
———. 2001. *Química Cuántica*. Prentice Hall.
- Lowe, John P., and Kirk A. Peterson. 2006. *Quantum Chemistry*. Elsevier Inc.
- Merzbacher, Eugene. 1961. *Quantum Mechanics*. John Wiley and Sons.

- Pauling, Linus, and E. Bright Wilson. 1935. *Quantum Mechanics*. Mc. Graw Hill.
- Pekeris, C. L. 1959. *Phys. Rev.* 115:1216.
- Piela, Lucjan. 2007. *IDEAS OF QUANTUM CHEMISTRY*. Elsevier.
- Pilar, Frank. 1969. *Elementary Quantum Chemistry*. Mc. Graw Hill.
- . 1990. *Elementary Quantum Chemistry*. Mc. Graw Hill.
- Schiff, Leonard. 1968. *Quantum Mechanics*. Mc Graw Hill.
- Slater, J.C. 1929. *Phys. Rev* 34:1293.
- . 1930. *Phys. Rev.* 36:57.
- . 1955. “.” *Phys. Rev.* 98:1039.
- Szabo, Attila, and Neil S. Ostlund. 1996. *Modern Quantum Chemistry*. Dover.
- Uhlenbeck, G., and S. Goudsmith. 1926. *Nature* 117:264f.
- Villaceces, José Luis, and Edgar Eduardo Daza. 1997. “The Concept of Molecular Structure.” Chapter 4 of *Concepts in Chemistry*, edited by D. Rouvray. J. Wiley.
- von Neumann, John. 1932. *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*. Springer.
- . 1949. *Fundamentos Matemáticos de la Mecánica Cuántica*. Instituto Jorge Juan. La traducción no es muy confiable.
- . 1955. *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*. Princeton University Press. Reimpreso en 1983.