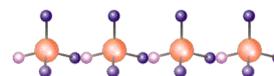




Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

de Química Física



# Química Cuántica y Espectroscopía

E. San Fabián

20 de enero de 2021



# Índice general

<b>I</b>	<b>Cuántica</b>	<b>3</b>
<b>1.</b>	<b>Fundamentos de la Mecánica Cuántica</b>	<b>5</b>
1.1.	Introducción . . . . .	5
1.1.1.	Resumen de los antecedentes de la Mecánica Cuántica. . . . .	6
1.2.	Repaso de algunos conceptos matemáticos. . . . .	8
1.2.1.	Funciones de un espacio vectorial, y producto escalar o interno. . . . .	8
1.2.2.	Números y funciones complejas . . . . .	9
1.2.3.	Variables dinámicas, observables y operadores. . . . .	10
1.3.	Postulados de la Mecánica Cuántica. . . . .	13
1.4.	Principio de correspondencia. . . . .	15
1.5.	Principio de incertidumbre, de indeterminación, de Heisenberg. . . . .	15
1.6.	Principio de superposición de estados. . . . .	16
<b>2.</b>	<b>Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo.</b>	<b>19</b>
2.1.	¿Por qué vamos a aplicar los postulados a sistemas modelo? . . . . .	19
2.1.1.	Relación entre confinamiento y cuantización . . . . .	19
2.1.2.	Esquema de trabajo en química cuántica: . . . . .	20
2.2.	Partícula en una caja monodimensional. . . . .	20
2.3.	Condiciones vinculares y estados energéticos. . . . .	21
2.4.	Análisis del espectro, la función de onda y función de densidad de probabilidad. . . . .	22
2.5.	Caja bidimensional: Estados degenerados. . . . .	24
2.6.	El oscilador armónico (Unidimensional). . . . .	26
2.6.1.	Tratamiento clásico . . . . .	26
2.6.2.	Tratamiento cuántico . . . . .	27
2.6.3.	Análisis del espectro y de la función de onda. . . . .	30
2.6.4.	Resumiendo: . . . . .	31
<b>3.</b>	<b>Momento Angular.</b>	<b>33</b>
3.1.	Operadores de momento angular. . . . .	33
3.1.1.	Tratamiento clásico. . . . .	33
3.1.2.	Operadores Mecano-Cuánticos del momento angular. . . . .	34
3.2.	Reglas de conmutación. . . . .	35
3.3.	Funciones y valores propios del momento angular orbital . . . . .	36
3.4.	El rotor rígido de dos partículas . . . . .	44

<b>4. Átomos hidrogenoides.</b>	<b>45</b>
4.1. El problema de dos cuerpos. Separación del movimiento. . . . .	45
4.2. El átomo de hidrógeno. . . . .	46
4.2.1. Separación del momento angular. . . . .	47
4.3. Energía del átomo de hidrógeno. Niveles de energía. . . . .	49
4.4. Funciones de onda del átomo de hidrógeno. . . . .	50
4.5. Orbitales hidrogenoides y densidad electrónica. . . . .	52
4.6. Unidades Atómicas . . . . .	58
4.7. Evidencia experimental del momento angular intrínseco o espín . . . . .	59
<b>5. Métodos aproximados.</b>	<b>63</b>
5.1. Métodos de variaciones. . . . .	64
5.2. Principio variacional. . . . .	64
5.3. Funciones variacionales lineales: Ecuación secular. . . . .	65
5.4. Teoría de perturbaciones. . . . .	67
5.4.1. Desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger. . . . .	67
5.5. Aplicaciones de los métodos aproximados en Química Cuántica. . . . .	71
<b>6. Estructura de átomos polielectrónicos.</b>	<b>73</b>
6.1. El átomo de Helio. . . . .	73
6.1.1. Estados excitados del Helio. . . . .	76
6.2. Principio de antisimetría de Pauli. . . . .	78
6.2.1. Determinantes de Slater. . . . .	81
6.3. Átomos polielectrónicos . . . . .	83
6.3.1. Hamiltoniano multi-electrónico . . . . .	83
6.3.2. El modelo Hartree-Fock. . . . .	83
6.4. Funciones de Base. . . . .	86
6.5. El sistema periódico . . . . .	90
6.6. Configuraciones - términos - niveles - estados. . . . .	91
6.6.1. Reglas de Hund . . . . .	97
6.6.2. Comparación entre acoplamientos LS y jj. . . . .	97
6.7. Más allá del H-F. La correlación electrónica y otros términos del Hamiltoniano. . . . .	98
6.7.1. El átomo de Boro . . . . .	98
<b>7. Introducción al estudio de moléculas.</b>	<b>101</b>
7.1. Hamiltoniano molecular. . . . .	101
7.2. Aproximación de Born-Oppenheimer. . . . .	102
7.2.1. Resolución de la ecuación del movimiento nuclear . . . . .	104
7.3. La molécula de $H_2^+$ . . . . .	105
7.4. Orbitales moleculares. . . . .	109
7.5. Aproximación OM-CLOA (MO-LCAO). . . . .	110
7.6. La molécula de hidrógeno. Método de Orbitales Moleculares. . . . .	117
7.7. Modelo de Heitler-London. Teoría de Enlace de Valencia. . . . .	120
7.8. Comparación entre las funciones EV y OM. . . . .	123
7.9. Mejora de las funciones EV y OM. . . . .	124
7.10. El modelo Hartree-Fock aplicado a moléculas. . . . .	127

7.11. Moléculas diatómicas homonucleares. . . . .	131
7.12. Moléculas diatómicas heteronucleares . . . . .	135
7.13. Curvas de energía potencial . . . . .	137
<b>8. Simetría molecular</b>	<b>139</b>
8.1. Hamiltoniano de las moléculas poliatómicas. La simetría molecular. . .	139
8.2. Elementos y operaciones de simetría . . . . .	140
8.2.1. Grupo. . . . .	144
8.3. Clasificación de las moléculas por simetría . . . . .	145
8.4. Representaciones y Tabla de caracteres . . . . .	149
8.5. Aplicaciones . . . . .	150
<b>9. Moléculas poliatómicas.</b>	<b>153</b>
9.1. Tratamiento O.M. de moléculas poliatómicas simples, el $H_2O$ . . . . .	153
9.2. Métodos <i>ab initio</i> y semiempíricos. . . . .	161
9.3. Separación $\sigma - \pi$ , la aproximación $\pi$ -electrónica. Método de Hückel. .	162
9.3.1. Energía de deslocalización: . . . . .	167
9.3.2. Densidad $\pi$ -electrónica . . . . .	167
9.3.3. Orden de enlace $\pi$ -electrónico: . . . . .	167
<b>II Espectroscopía</b>	<b>169</b>
<b>10. Características generales de la Espectroscopía.</b>	<b>171</b>
10.1. Concepto de Espectroscopía . . . . .	171
10.1.1. Espectroscopía y espectros . . . . .	171
10.2. Línea espectral. . . . .	173
10.3. Distribución de Boltzmann . . . . .	174
10.4. Tratamiento semiclásico . . . . .	174
10.5. La radiación electromagnética (REM). . . . .	175
10.6. El espectro electromagnético. . . . .	177
10.7. El sistema molecular. . . . .	179
10.7.1. Separación de energías moleculares. . . . .	179
10.7.2. Momento dipolar. . . . .	181
10.8. Interacción de la REM con el sistema molecular. . . . .	181
10.8.1. Probabilidad de transición. . . . .	181
10.8.2. Aproximación dipolar. . . . .	182
10.8.3. Frecuencia de resonancia y momento dipolar de transición. . . .	183
10.9. Reglas de selección. . . . .	186
10.10. Probabilidades de transición de Einstein. . . . .	187
10.10.1. Vida media . . . . .	189
10.11. Forma y anchura de las líneas espectrales. . . . .	189
10.11.1. Anchura natural. . . . .	190
10.11.2. Ensanchamiento por efecto Doppler. . . . .	191
10.11.3. Ensanchamiento por presión o colisión. . . . .	192
10.12. Comparación con los datos experimentales. . . . .	193
10.12.1. Ley de Lambert-Beer y coeficiente de absorción . . . . .	193
10.13. Técnicas experimentales. . . . .	196

<b>11. Espectros de rotación de moléculas diatómicas.</b>	<b>199</b>
11.1. Introducción . . . . .	199
11.2. El rotor rígido. . . . .	199
11.2.1. Momento de inercia. . . . .	200
11.2.2. Energía de rotación. . . . .	200
11.2.3. Población de los estados de rotación. . . . .	202
11.2.4. Reglas de selección en microondas. . . . .	202
11.2.5. Bondad del modelo. . . . .	204
11.3. El rotor no rígido. . . . .	204
11.3.1. Energía de rotación. . . . .	204
11.3.2. Reglas de selección y espectro de absorción en MW. . . . .	205
11.3.3. Bondad del modelo. . . . .	205
11.4. El efecto Stark. . . . .	206
11.4.1. Dispersión de la radiación. . . . .	206
11.5. El efecto Raman. . . . .	207
11.5.1. Polarizabilidad . . . . .	207
11.5.2. La espectroscopía Raman. . . . .	209
11.6. El rotor rígido en Raman. . . . .	209
11.6.1. Reglas de selección en Raman. . . . .	209
11.6.2. Espectro Raman de rotación. . . . .	209
11.6.3. Bondad del modelo. . . . .	210
11.7. Obtención de información. . . . .	211
11.7.1. Moléculas rígidas. . . . .	211
11.7.2. Moléculas no rígidas. . . . .	211
<b>Bibliografía.</b>	<b>213</b>

# Química Cuántica y Espectroscopía

## Parte I: Química Cuántica

- TEMA 1: Fundamentos de la Mecánica Cuántica.
- TEMA 2: Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo.
- TEMA 3: Momento angular.
- TEMA 4: Átomos hidrogenoides.
- TEMA 5: Métodos aproximados.
- TEMA 6: Átomos polielectrónicos.
- TEMA 7: Introducción al estudio de moléculas.
- TEMA 8: Simetría molecular.

## Parte II: Espectroscopía

- TEMA 9: Características generales de la Espectroscopía.
- TEMA 10: Espectros de rotación de moléculas diatómicas.
- TEMA 11: Espectros de rotación de moléculas poliatómicas.
- TEMA 12: Espectros de vibración de moléculas diatómicas.
- TEMA 13: Espectros de vibración de moléculas poliatómicas.
- TEMA 14: Enlace y espectroscopía electrónica de moléculas diatómicas.
- TEMA 15: Enlace y espectroscopía electrónica de moléculas poliatómicas.

## ¿Para qué sirven la Química Cuántica y la Espectroscopía?

La Química Cuántica y la Espectroscopía permiten estudiar cuantitativamente la **estructura de la materia**, que está compuesta por átomos enlazados entre sí.

- La **Química Cuántica** describe cuantitativamente la **existencia y propiedades** de los **átomos**, de sus enlaces para formar **compuestos** y de la **reactividad** de éstos.

- La **Espectroscopía** permite **caracterizar átomos y moléculas** estudiando la interacción entre ellos y la radiación electromagnética.
- Ambas hacen uso de la **Mecánica Cuántica** para poder **describir correctamente los estados de átomos y moléculas**, y por tanto de sus propiedades.
- No podemos emplear la **Mecánica Clásica** pues es **incapaz de describir correctamente el movimiento de partículas** con las características que poseen los **electrones que forman parte de átomos y moléculas**.

**Referencias Cuántica:** [1, 2, 3, 4]

**Referencias Espectroscopía:** [5, 6, 7]

Parte I  
Cuántica



# Capítulo 1

## Fundamentos de la Mecánica Cuántica

### 1.1. Introducción

En química, todos relacionamos la Mecánica Cuántica con el estudio de los átomos y las moléculas.

La teoría atómica tiene sus raíces en la Grecia antigua, donde los filósofos Leucippus y su discípulo Democritus, en el siglo V aC, describen la materia como formada por pequeñas partículas invisibles, que se diferencian en el tamaño, se mueven rápidamente y son indivisibles (*átomo*). Esta teoría fue repudiada por los filósofos Platón y Aristóteles y por lo tanto ignorada a lo largo de la Edad Media, pero en el siglo I aC el poema *De Rerum Natura* de Lucretius describe dicha teoría modificada por Epicurus (IV aC.).

Pero fue Dalton, en 1803, quien siguiendo las escrupulosas medidas cuantitativas de Lavoisier, que llevaría a la Ley de las Proporciones Definidas de Louis Proust (enunciada en Segovia, en 1799), llegaría a la Teoría Atómica, en la que las moléculas están formadas por átomos. Dalton aún creía que los átomos eran indivisibles, hasta que en 1897 Thomson confirmó su divisibilidad, con el descubrimiento de lo que después se llamaría electrón. Rutherford, en 1911, propuso una visión nueva del átomo, formado por un núcleo cargado positivamente en el centro, con los electrones girando a su alrededor. En 1932 James Chadwick descubrió un tercer tipo de partícula sub-atómica a la que llamó el neutrón.

Respecto a las fuerzas que mantenían los átomos y las moléculas, se formularon modelos con la teoría clásica de Newton, pero no fue hasta 1926 en que Heisenberg desarrolla una mecánica de matrices que concuerda con la ecuación de onda no relativista propuesta por Shrödinger. Poco después, Dirac propondría una formulación relativista, que le haría decir en 1929:

*Las leyes físicas fundamentales necesarias para la teoría matemática de toda la química, son, pues completamente conocidas; la única dificultad es que la aplicación exacta de estas leyes da lugar a ecuaciones demasiado complicadas para resolverlas.*

Pero los prolegómenos de esta nueva teoría son muy conocidos y de un gran interés. A continuación se desarrolla un breve resumen:

### 1.1.1. Resumen de los antecedentes de la Mecánica Cuántica.

La Química Cuántica una parte de la Química Física relativamente joven.

Justo a finales del siglo XIX se pensó que en el mundo de la Física quedaban pocas cosas por descubrir, y casi ninguna de índole general, ya que se contaba con las leyes de Mecánica de Newton, Lagrange y Hamilton, y con las teorías de Maxwell, Coulomb, Ampere, Gauss, Volta y Faraday para el electromagnetismo y la óptica. Sin embargo, es en esta época cuando surgen unos hechos experimentales a los cuales no puede darse una correcta interpretación a partir de las teorías conocidas. Estos hechos son los siguientes:

- Radiación del cuerpo negro (O. Lummer y E. Pringsheim (1877-1900).
- Efecto fotoeléctrico. (Heinrich Hertz (1887), Lenard (1902)).
- Efecto Compton. (Compton (1923)).
- Calor específico de los sólidos.
- Espectros atómicos. (J.J. Balmer (1885) (n=2), Paschen (1908) (n=3), Lyman (1914) (n=1), Brackett (1922) (n=4) y Pfund (1924) (n=5)).

Y comienzan a surgir ideas y nuevas propuestas para explicar cada uno de estos experimentos.

- En 1900 Max Planck sugiere la idea de que la energía se absorbe por cuantos, no continuamente ( $h\nu$ ), encuentra una constante universal,  $h = 6.6262 \cdot 10^{-34}$  J.s., y logra dar una explicación al problema de la radiación del cuerpo negro.
- En 1905 Albert Einstein, con la idea de que la radiación también estaba cuantizada, y tiene un carácter corpuscular explica el efecto fotoeléctrico.
- Hacia 1911 E. Rutherford expone, a partir de la experiencia, es decir sin mucha base teórica, su modelo atómico.
- Y en 1913 Niels Bohr con todas estas ideas presenta su modelo atómico, que logra explicar teóricamente los espectros del átomo de Hidrógeno. Obtiene la constante de Rydberg, dando un valor concordante con el obtenido de los experimentos:

$$R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3 \left(1 + \frac{m_e}{m_p}\right)} \quad (1.1)$$

Da el valor del radio de la órbita en que se encuentra el electrón, dependiente de un número  $n$  entero. P.e. el radio de la primera órbita del electrón en el hidrógeno es  $a_0 = 0.5292 \text{ \AA} = 5.292 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ .

Este modelo de Bohr, por desgracia, solo llega a explicar los espectros del átomo de hidrógeno, pero no los de átomos más complejos como He, ...

- Ya en 1923 Louis de Broglie sugiere otra idea de gran importancia, el que los electrones, y en general todas las partículas materiales poseen propiedades ondulatorias ( $\lambda = \frac{h}{p}$ ). C. Davisson & L.H. Germer, y J.J. Thomson & A. Reid reciben el premio Nobel por el descubrimiento de la difracción de electrones.

- Llegamos así a 1926, año en que Erwin Schrödinger y Werner Heisenberg formulan por separado una nueva teoría, que daría lugar a la denominada Química Cuántica, que posteriormente fue racionalizada y completada por Paul A.M. Dirac, que formula la Mecánica Cuántica Relativista, de donde surge una nueva propiedad denominada el espín.

Antes de pasar al desarrollo de esta nueva teoría, vamos a detenernos en recordar, y a veces definir, ciertos elementos y conceptos matemáticos precisos para su desarrollo. Vamos a hablar sobre el tipo de funciones que emplearemos, algunas propiedades suyas, y de unos entes matemáticos llamados operadores, y que emplearemos con cierta asiduidad a lo largo del curso.

Ver los vídeos:

- Dualidad onda corpúsculo Podemos ver como la ciencia se construye entre todos, como se recogen aportaciones de otros científicos, se relacionan y se construyen nuevas hipótesis.
- Dualidad onda corpúsculo II
- Experimento de la doble rendija Una buena explicación de la dualidad onda-partícula, y de la importancia de la medida en la observación de propiedades, o del llamado *colapso de la función de onda*
- Experimento de la doble rendija - Hitachi

También tenéis los apuntes en la siguiente página web: Apuntes de esta asignatura.

## 1.2. Repaso de algunos conceptos matemáticos.

Como ya estáis intuyendo, la Mecánica Cuántica, tiene mucho de Física, que aplicaremos a problemas de interés químico, pero que hace uso de las matemáticas. Vamos a repasar algo...

### 1.2.1. Funciones de un espacio vectorial, y producto escalar o interno.

Todos sabemos que  $\alpha$  es una **función** de  $x, y, z$  (coordenadas cartesianas, o los ejes de un espacio de tres dimensiones), si para cualquier valor de estas variables existe un valor de alfa

$$\alpha = f(x, y, z) \quad (1.2)$$

El **dominio de existencia** de una función es el rango de valores de las variables independientes, para los cuales está definida dicha función, p.e.

$$x_a \leq x \leq x_b \quad y_a \leq y \leq y_b \quad z_a \leq z \leq z_b$$

Definiremos el **producto interno** de dos funciones (de las mismas variables y con el mismo rango de existencia) a la integral, en todo el dominio de existencia para el que están definidas, del producto de la conjugada compleja de la primera por la segunda. A este producto lo escribiremos como  $\langle f | g \rangle$  y se puede escribir como:

$$\langle f | g \rangle = \int f^* g d\tau \quad (1.3)$$

donde  $f^*$  es el complejo conjugado de  $f$ .

Esta notación, es conocida como notación de Dirac, o de BRA  $\langle f |$  y de KET  $| f \rangle$ .

Daros cuenta de que este producto interno no tiene por que ser conmutativo

$$\langle f | g \rangle = \int f^* g d\tau = \left( \int f g^* d\tau \right)^* = \langle g | f \rangle^* \quad (1.4)$$

Al producto interno de una función consigo misma es a lo que se denomina **Norma** de dicha función:  $\langle f | f \rangle = N$ .

Una función **Normalizada** tiene por norma la unidad:  $N = 1$

Lógicamente, si la función  $f$  no está normalizada y su producto interno es

$$\langle f | f \rangle = N \quad (1.5)$$

$\frac{f}{\sqrt{N}}$  sí lo estará.

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} f \mid \frac{1}{\sqrt{N}} f \right\rangle = \frac{1}{N} \langle f | f \rangle = \frac{N}{N} = 1 \quad (1.6)$$

(La norma siempre es positiva y como constante de normalización se toma la raíz positiva).

Se dice que dos funciones son **Ortogonales** si su producto interno es nulo (cero):  $\langle f | g \rangle = 0$

La siguiente definición es la de **conjunto completo** de funciones: Es aquel conjunto de funciones tal que cualquier función de las mismas variables y con el mismo dominio de existencia, puede ser desarrollada como combinación lineal de ellas:

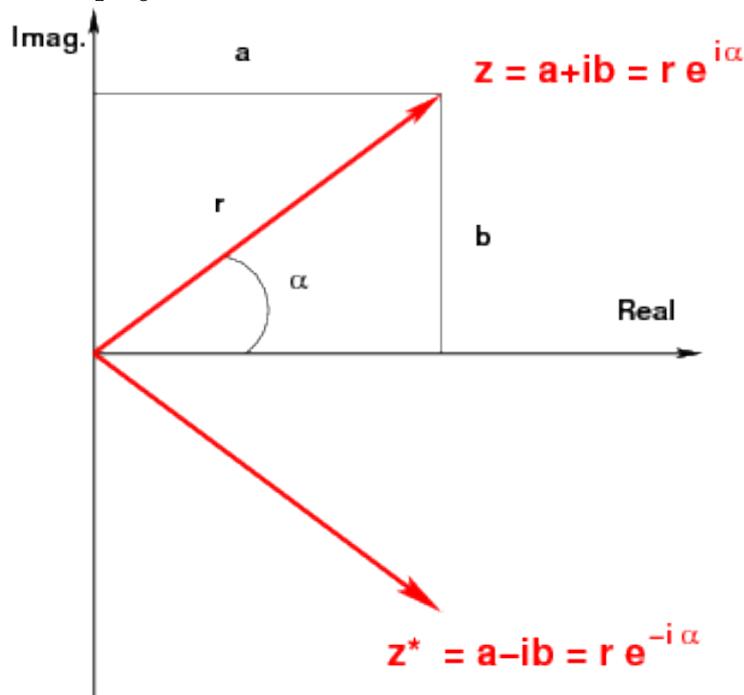
$$g = \sum_i^n C_i f_i \quad \{f_i\} \quad (1.7)$$

Un conjunto de funciones es **Ortonormal** si se verifica, que para todo par de funciones  $f_i$  y  $f_j$ ,  $\langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}$  (delta de Kronecker).

### 1.2.2. Números y funciones complejas

Vemos que ha aparecido el término *complejo conjugado*, recordemos algo sobre los complejos:

**Números complejos:**



<b>Representación binomial:</b>	$z = a + ib \quad a, b \text{ reales; } i = \sqrt{-1}$
<b>Complejo conjugado:</b>	$z^* = a - ib \quad (i \mapsto -i)$
<b>Módulo al cuadrado:</b>	$ z ^2 \equiv z^* \cdot z = (a - ib)(a + ib) = a^2 + b^2 = r^2$
<b>Representación polar:</b>	$z = r(\cos(\alpha) + i\text{sen}(\alpha)) = r e^{i\alpha}$
	<b>módulo:</b> $r =  z  = \sqrt{z^* z}$
	<b>argumento o fase:</b> $\alpha = \arctan(b/a)$

**Funciones complejas de variable real:**

<b>Representación binomial:</b>	$\Psi(x) = \Psi_{\text{Re}}(x) + i\Psi_{\text{Im}}(x) \quad \Psi_{\text{Re}}(x), \Psi_{\text{Im}}(x) \text{ func. reales}$
<b>Función compleja conjugada:</b>	$\Psi^*(x) = \Psi_{\text{Re}}(x) - i\Psi_{\text{Im}}(x) \quad (i \mapsto -i)$
<b>Módulo al cuadrado:</b>	$ \Psi(x) ^2 \equiv \Psi(x)^* \cdot \Psi(x) = \Psi_{\text{Re}}^2(x) + \Psi_{\text{Im}}^2(x)$
<b>Representación polar:</b>	$\Psi(x) =  \Psi(x) (\cos(\alpha(x)) + i\text{sen}(\alpha(x))) =  \Psi(x) e^{i\alpha(x)}$
	<b>módulo:</b> $ \Psi(x)  = \sqrt{ \Psi(x) ^2}$
	<b>argumento o fase:</b> $\alpha(x) = \arctan(\Psi_{\text{Im}}(x)/\Psi_{\text{Re}}(x))$

**Ejemplo:**  $\Psi(x) = Ae^{ikx}$ ,  $A, k$  reales  $\mapsto \Psi^*(x) = Ae^{-ikx} \mapsto \begin{cases} |\Psi(x)|^2 = A^2 \\ \alpha(x) = kx \end{cases}$

### 1.2.3. Variables dinámicas, observables y operadores.

Una **variable dinámica** es cualquier magnitud física asociada a un sistema dinámico, por ejemplo, la energía, velocidad, posición, momento lineal, momento dipolar, momento angular, carga eléctrica.

Existen variables dinámicas escalares ( $E, q$ ) y vectoriales ( $\vec{v}, \vec{\mu}$ ).

**Observables** son aquellas variables dinámicas que se pueden observar. (Por ejemplo, el tiempo no es un observable).

Los **operadores** son unos entes matemáticos que resumen una o varias operaciones que se van a realizar sobre cierta función a la que se aplican, y que, en general, están asociados a variables dinámicas. Por ejemplo, el operador posición  $x$  podemos decir que es la misma variable  $x$  multiplicada por la función sobre la que actúe. Otros operadores nada intuitivos son las derivadas y segundas derivadas.

$$\frac{d}{dx}, \quad \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Existen operadores escalares y vectoriales, reales e imaginarios o complejos.

Definamos ciertas operaciones con los operadores de forma que estos tengan una estructura de **álgebra**.

La **suma** algebraica de dos operadores es igual a la suma de la aplicación de esos operadores:

$$(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f = f_a + f_b = g \quad (1.8)$$

El **producto** de dos operadores se entiende como la aplicación de un operador sobre el resultado de aplicar el otro, siguiendo un orden preestablecido, que es de derecha a izquierda:

$$\begin{aligned} \hat{P} &= \hat{A} \cdot \hat{B} \\ \hat{P}f &= \hat{A} \cdot \hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f) = \hat{A}f_b = h \end{aligned} \quad (1.9)$$

El producto de dos operadores no tiene por que ser conmutativo ( $x$  y derivada de  $x$ ).

$$\begin{aligned} x \frac{\partial}{\partial x}(f) &= xf' \\ \frac{\partial}{\partial x}x(f) &= \frac{\partial}{\partial x}(xf) = f + xf' \end{aligned} \quad (1.10)$$

Definimos el **conmutador** de dos operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  como la diferencia entre  $\hat{A}\hat{B}$  y  $\hat{B}\hat{A}$ . Se escribe como  $[\hat{A}\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ . Cuando dos operadores conmutan, el conmutador valdrá cero, como es lógico.

El operador **nulo** se define como aquel que aplicado sobre cualquier función da por resultado cero.

$$\hat{O}f = 0 \quad (1.11)$$

El operador **unidad** es el que al aplicarlo sobre cualquier función nos la deja invariable, es decir nos da la misma.

$$\hat{U}f = f \quad \hat{I}f = f \quad (1.12)$$

Operador **inverso**: Dado un operador  $\hat{A}$ , se dice que  $\hat{A}^{-1}$  es el inverso de  $\hat{A}$  si

$$\hat{A} \cdot \hat{A}^{-1} = \hat{U} = \hat{I} \quad (1.13)$$

Operadores **lineales**: Son aquellos que cumplen las dos siguientes relaciones :

$$\begin{aligned} \hat{P}(f + g) &= \hat{P}f + \hat{P}g \\ \hat{P}(cf) &= c\hat{P}f \end{aligned} \quad (1.14)$$

tal que  $c$  es una constante

P.e. la derivada es lineal, pero la raíz cuadrada, el cuadrado o el sen, no.

Continuando con la relación entre operadores y funciones es importante la siguiente definición:

**Funciones y valores propios**: Sea el operador  $\hat{P}$  tal que al aplicarlo sobre la función  $f$  el resultado es la misma función multiplicada por un valor constante  $p$ , entonces se dice que  $f$  es función propia de  $\hat{P}$  y le corresponde el valor propio  $p$ .

$$\hat{P}f = pf \quad (1.15)$$

P.e.:  $f = \text{sen}(ax)$

$$\begin{aligned} \hat{D} &= \frac{d}{dx} \longrightarrow \hat{D}f = a\cos(ax) \\ \hat{Q} &= \frac{d^2}{dx^2} \longrightarrow \hat{Q}f = -a^2\text{sen}(ax) = -a^2f \end{aligned} \quad (1.16)$$

Ya tenemos definido el producto directo de dos funciones, un operador actuando sobre una función es otra función, y podremos tener su producto directo:

$$\langle f | \hat{P} | f \rangle = \int f^* \hat{P}f d\tau \quad (1.17)$$

Y podemos definir el operador **adjunto**: Si tenemos  $\langle f | \hat{P} | f \rangle = a$ , y el operador  $\hat{P}^+$  tal que  $\langle f | \hat{P}^+ | f \rangle = \int f^* \hat{P}^+ f d\tau = b = a^* = \langle f | \hat{P} | f \rangle^*$ , se dice que  $\hat{P}^+$  es el operador adjunto de  $\hat{P}$  y viceversa. Es igual que decir

$$\langle f | \hat{P} | f \rangle^* = \langle f | \hat{P}^+ | f \rangle$$

Una propiedad de los operadores adjuntos es que:

$$\langle h | \hat{P}^+ | g \rangle = \langle \hat{P}h | g \rangle = \langle g | \hat{P} | h \rangle^* \quad (1.18)$$

Un operador  $\hat{P}$  es **unitario** si

$$\hat{P} \cdot \hat{P}^+ f = \hat{P}^+ \cdot \hat{P} f = \hat{I}f$$

Operadores **hermíticos**: Son aquellos operadores iguales a su adjunto, también se denominan autoadjuntos. Tienen la propiedad de que sus valores propios son reales.

$$\hat{P} = \hat{P}^+$$

$$\langle f | \hat{P} | f \rangle = \langle f | af \rangle = a \langle f | f \rangle \quad (1.19)$$

$$\langle f | \hat{P}^+ | f \rangle = \langle \hat{P}f | f \rangle = \langle af | f \rangle = a^* \langle f | f \rangle \quad (1.20)$$

$$\langle f | \hat{P} | f \rangle = a = \langle f | \hat{P}^+ | f \rangle = a^*, \implies a = a^* \implies a \text{ es Real} \quad (1.21)$$

Para finalizar, veamos tres características de los operadores hermíticos:

- Si tenemos dos funciones propias de un operador hermítico, con valores propios distintos, dichas funciones propias son ortogonales:

$$\begin{aligned} \hat{P}f_a = af_a \quad \text{y} \quad \hat{P}f_b = bf_b &\implies \\ \langle f_a | \hat{P} | f_b \rangle = \langle f_a | bf_b \rangle = b \langle f_a | f_b \rangle = \\ \langle f_a | \hat{P}^+ | f_b \rangle = \langle \hat{P}f_a | f_b \rangle = a^* \langle f_a | f_b \rangle \end{aligned} \quad (1.22)$$

$$\text{Como } a \neq b \implies \langle f_a | f_b \rangle = 0$$

- Si  $\hat{P}$  y  $\hat{Q}$  son hermíticos y  $f_a$  y  $f_b$  son funciones propias de  $\hat{P}$  con valores propios  $a$  y  $b$  distintos entre si, y si dichos operadores conmutan, entonces  $\langle f_a | \hat{Q} | f_b \rangle = 0$

$$\begin{aligned} [\hat{P}, \hat{Q}] = 0 \\ \langle f_a | \hat{P}\hat{Q} | f_b \rangle = \langle \hat{P}^+ f_a | \hat{Q}f_b \rangle = a \langle f_a | \hat{Q}f_b \rangle \\ \langle f_a | \hat{Q}\hat{P} | f_b \rangle = b \langle f_a | \hat{Q}f_b \rangle \end{aligned} \quad (1.23)$$

$$\text{Como } a \neq b \implies \langle f_a | \hat{Q} | f_b \rangle = 0$$

- Sean dos operadores  $\hat{P}$  y  $\hat{Q}$  hermíticos, si su conmutador es nulo, entonces ambos tienen un conjunto completo de funciones propias comunes. Del conjunto de funciones propias de cada uno, existe un subconjunto común, y ese subconjunto es completo.

$$[\hat{P}, \hat{Q}] = 0 \implies \exists f_i / \hat{P}f_i = p_i f_i, \quad \hat{Q}f_i = q_i f_i \quad (1.24)$$

### 1.3. Postulados de la Mecánica Cuántica.

Existen diversas formulaciones de los postulados de la M.C., aunque en el fondo todas son equivalentes.

**Postulado 1** Para todo sistema aislado existe una función matemática, tal que en dicha función se contiene toda la información significativa del sistema. Se la suele denominar función de estado (funciones de onda) del sistema ( $\Psi$ ).

Esta función lo es de las coordenadas de las partículas que componen el sistema, y del tiempo:  $\Psi(q, t)$

- La función ha de ser **continua**, y **unívoca o simple evaluada**.
- El producto  $\Psi^*\Psi$  se asocia a la densidad de probabilidad de encontrar el sistema tal y como nos lo describe la función, para las coordenadas  $q + dq$  y en el tiempo  $t + dt$ . Si integramos sobre todo el espacio, tendremos la probabilidad de que el sistema exista, y si el sistema existe por definición, pues debe tener un valor finito. Debe ser **finita**, o de **cuadrado integrable** (para estados ligados).

Para la obtención de la función de estado de un sistema, que es lo importante, son precisos los otros postulados.

**Postulado 2** A cada variable dinámica  $\alpha(q, p, t)$  se le asocia un operador **lineal hermítico**  $A(q, p, t)$  de modo que las propiedades físicas de  $\alpha$  se pueden deducir de las propiedades matemáticas de  $A$ .

Ahora tenemos otro problema, el de construir los operadores.

Vamos a considerar  $\hat{x}$  como el operador de la variable dinámica  $x$ , y se puede conocer la forma del operador  $\hat{p}_x$  asociado al momento  $p_x$ :  $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ , (tal que  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  y así podremos construir cualquier otro operador asociado a cualquier variable dinámica, sólo hay que:

- Expresar cualquier variable dinámica en función de las coordenadas y los momentos.
- Sustituir los momentos por el operador asociado al momento.

Veamos unos ejemplos:

**Observables**

$$x, y, z$$

$$p_x, p_y, p_z$$

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

$$T = \frac{p^2}{2m}$$

$$E = p^2/2m + V(\mathbf{r}, t)$$

**Operadores correspondientes**

$$\hat{x} = x \quad \hat{y} = y \quad \hat{z} = z$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = -\hbar^2 \nabla^2$$

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, t)$$

**Postulado 3** Sea un sistema descrito por la función  $\Psi$ , y sea  $\hat{A}$  un operador lineal hermítico asociado al observable  $\alpha$ , si la función de estado que describe el sistema es función propia de  $\hat{A}$ , el valor del observable  $\alpha$

que puedo medir para ese sistema es precisamente el valor propio que corresponde al operador  $\hat{A}$ .

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (1.25)$$

**Postulado 4** Sea un sistema descrito por  $\Psi$ , y sea  $\hat{B}$  un operador tal que  $\Psi$  no es función propia de  $\hat{B}$ , entonces el **valor esperado** del observable asociado a  $\hat{B}$ ,  $\beta$ , vendrá dado por la expresión:

$$\beta = \langle \hat{B} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.26)$$

Se interpreta como el valor promedio, pero no promedio en el tiempo, sino sobre una serie de medidas en un gran conjunto de sistemas idénticos.

La incertidumbre o dispersión de los resultados viene dada por raíz cuadrada de la varianza:

$$\Delta\beta = \sqrt{\langle \Psi | B^2 | \Psi \rangle - \langle \Psi | B | \Psi \rangle^2}$$

Para acabar con los postulados, nos queda el último, que nos relaciona la función de estado con el tiempo.

**Postulado 5** La función de estado viene ligada con el tiempo por la relación siguiente:

$$i\hbar\dot{\Psi} = \hat{H}\Psi \quad \Leftrightarrow \quad i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad \text{ó} \quad \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi \quad (1.27)$$

Es el primer postulado en que aparece un operador concreto, el operador  $\hat{H}$ .

En relación con esto, existen ciertos sistemas en los que  $\hat{H}$  no depende del tiempo, estos sistemas se llaman **estacionarios**. En estos casos, ya que la energía cinética no depende del  $t$ , es en los que el potencial depende tan sólo de las coordenadas, y la función de onda  $\Psi(q, t)$  se puede desglosar como el producto de una función dependiente de las coordenadas y otra que dependa del tiempo.

$$\Psi(q, t) = \Psi_0(q)\varphi(t) \quad (1.28)$$

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(q, t)}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial(\Psi_0(q)\varphi(t))}{\partial t} = i\hbar\Psi_0(q)\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} \quad (1.29)$$

$$\hat{H}\Psi(q, t) = \hat{H}\Psi_0(q)\varphi(t) = \varphi(t)\hat{H}\Psi_0(q) \quad (1.30)$$

y dividiendo por  $\Psi(q, t)$ :

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\Psi_0(q)}\hat{H}\Psi_0(q) = Cte = W \quad (1.31)$$

ya que si mantengo  $t$  constante, obtendré un valor dado en el primer término, y si el segundo tomase un valor distinto para cada coordenada, pues tendríamos un absurdo, luego sólo pueden tener un valor constante. Así

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = W \implies \varphi(t) = Ce^{-iWt/\hbar} \quad (1.32)$$

$$\frac{1}{\Psi_0(q)} \hat{H}\Psi_0(q) = W \implies \hat{H}\Psi_0(q) = W\Psi_0(q) = E\Psi_0(q) \quad (1.33)$$

donde  $W$  es el valor propio del operador  $\hat{H}$  que corresponde a la función  $\Psi_0$ , que es la función de estado estacionaria, y por lo tanto  $W$  es su energía total.

$$\hat{H}\Psi_0(q) = E\Psi_0(q)$$

Esta es la ecuación de autovalores para estados estacionarios, en la que vamos a estar interesados a lo largo de todo este curso.

Finalmente, la función de onda total será el producto de la función de onda  $\Psi_0(q)$  por un factor de fase dependiente de la energía y el tiempo:

$$\Psi(q, t) = \Psi_0(q)e^{-iEt/\hbar} \quad (1.34)$$

## 1.4. Principio de correspondencia.

Este principio de Bohr dice que la leyes de la Mecánica Cuántica se reducen a las clásicas si se consideran las regiones límite para las cuales las últimas son validas.

Es bueno ser consciente de las diferentes magnitudes que rigen el mundo macroscópico y el atómico-molecular:

$$\begin{aligned} 1m &= 1 \cdot 10^{10} \text{Å} & 1\text{Å} &= 1 \cdot 10^{-8} \text{cm} & a_0 &= 0.5291771 \text{Å} \\ \hbar &= 1.05457266 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} & N_A &= 6.02204 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} \\ m_e &= 9.1093897 \cdot 10^{-28} \text{g} & m_p &= 1.6726231 \cdot 10^{-24} \text{g} \end{aligned}$$

## 1.5. Principio de incertidumbre, de indeterminación, de Heisenberg.

En su formulación general, dice que **dos variables dinámicas  $\alpha$  y  $\beta$  pueden estar simultáneamente bien definidas, solamente si sus operadores asociados  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  conmutan.** La incertidumbre en la medida de las variables  $a$  y  $b$  ( $\Delta a$  y  $\Delta b$ ) es mayor o igual que un medio el valor absoluto, del valor esperado del conmutador de sus operadores asociados.

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} | \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle | \quad (1.35)$$

Veamos el caso mas conocido del error en la medida de la posición y el momento respectivamente.

$$\Delta x \Delta p_x \geq 1/2 | \langle [x, p_x] \rangle | \quad (1.36)$$

$$[x, p_x] = \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \right) = -\hbar/i = i\hbar$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2 \quad (1.37)$$

Como consecuencia, vemos que en la Mecánica clásica, los estados se encuentran definidos por las fuerzas, posiciones y momentos de las partículas que los componen. Los estados en Mecánica Cuántica están definidos de forma similar, pero se tiene menos conocimiento de ellos, hay un cierto indeterminismo.

## 1.6. Principio de superposición de estados.

Para un mismo sistema son posibles diversos estados:

$$\hat{H} = \begin{cases} \Psi_1 \rightarrow E_1 \\ \Psi_2 \rightarrow E_2 \\ \Psi_3 \rightarrow E_3 \\ \dots \end{cases}$$

Estas funciones, que son funciones propias de  $\hat{H}$  (operador lineal y hermítico), forman una base completa (un conjunto completo) del espacio vectorial de Hilbert (de dimensión infinita).

Esto implica que cualquier función de un estado físico del sistema puede construirse como combinación lineal de dicho conjunto de funciones de base (o funciones de onda correspondientes los diferentes estados). Es decir la combinación de varias funciones de onda admisibles de un sistema, es también una función de onda de dicho sistema.

Si ahora construyo una función como combinación lineal de funciones propias de  $\hat{H}$ , que formen un **conjunto completo ortonormal**<sup>1</sup>, y con valores propios distintos, tendré una función que no corresponderá a un estado estacionario. Esto es lo que se denomina un estado mezcla o superpuesto de otros estados, y de su energía podré conocer su valor esperado:

$$\Phi = \sum_i^n C_i \Psi_i$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_i^n C_i^* \sum_j^n C_j \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle = \sum_i^n C_i^* C_i E_i = \sum_i^n |C_i|^2 E_i$$

**cualquier función de onda de un sistema admite ser escrita como combinación lineal de un conjunto completo de funciones de onda bien condicionadas.**

Otra formulación de esto es aquella que nos dice que

*Un estado superpuesto como combinación lineal de otros estados, quiere decir que al hacer una observación de ese estado, la probabilidad de que la medida me de el valor correspondiente a alguno de los estados combinación  $\Psi_i$ , es  $C_i^* \cdot C_i$ , siendo  $C_i$  el coeficiente que multiplica a la función de dicho estado en el desarrollo del estado superpuesto.*

<sup>1</sup>Ortogonal implica que es ortogonal ( $\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0$ ) y normalizado ( $\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = 1$ )

Es interesante indicar que éste es uno de los puntos de mayor controversia en la interpretación de la mecánica cuántica, y está relacionado con lo que la interpretación de Copenhague denomina **el colapso por el proceso de la medida**. Cuando medimos una magnitud de un sistema, éste colapsa en el estado que medimos.

Para acabar haremos mención a una situación que después nos encontraremos en más de una ocasión. Es el caso de dos **sistemas independientes**, que no interaccionan entre sí. Sea un sistema **1**, definido por una función  $\Psi_1$  y con un hamiltoniano  $\hat{H}_1$ , tal que  $\hat{H}_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$ , y otro sistema **2** independiente del anterior (no interaccionan), con  $\hat{H}_2$ ,  $\Psi_2$  y tal que  $\hat{H}_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$ .

Considerémoslos ahora como un único sistema, cuya función sería  $\Psi$  y su hamiltoniano  $\hat{H}$ , tal que:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . En teoría son dos sistemas independientes y la energía total será la suma de las energías de cada uno.  $E = E_1 + E_2$

Tomemos  $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$  y podemos probar con  $\Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2$  con lo que

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Psi_1\Psi_2 = \hat{H}_1\Psi_1\Psi_2 + \hat{H}_2\Psi_1\Psi_2 = \\ &E_1\Psi_1\Psi_2 + E_2\Psi_1\Psi_2 = (E_1 + E_2)(\Psi_1\Psi_2) = E\Psi\end{aligned}\tag{1.38}$$

Posteriormente emplearemos este razonamiento al revés, es decir dado un sistema complejo, lo desglosaremos en otros más sencillos que no interaccionen entre sí.



# Capítulo 2

## Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo.

### 2.1. ¿Por qué vamos a aplicar los postulados a sistemas modelo?

1. Sencillez matemática y riqueza en información físico-química
  - La ecuación de Schrödinger es relativamente fácil de resolver.
  - Ilustran diferencias y similitudes entre el comportamiento clásico y cuántico
  - Muchos fenómenos físicos pueden se pueden modelar empleando estos sistemas.
2. Potenciales independientes del tiempo
  - Estudiaremos sistemas de una sola partícula con  $V \neq V(t) \rightarrow$  estados estacionarios.
  - Resolviendo la correspondiente ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.
3. Importancia de las condiciones de contorno al resolver la ecuación de Schrödinger
  - Juegan un papel decisivo, tanto a nivel matemático como físico.
  - Determinan qué soluciones a la ecuación de Schrödinger son físicamente razonables.

#### 2.1.1. Relación entre confinamiento y cuantización

- La cuantización se debe al confinamiento de la partícula en ciertas regiones a causa del potencial: estados ligados.

### 2.1.2. Esquema de trabajo en química cuántica:

1. Expresión explícita del potencial en función de las coordenadas:  $\hat{V} = V(x)$
2. Construcción del operador hamiltoniano:  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$
3. Resolución de la ecuación (diferencial) de Schrödinger

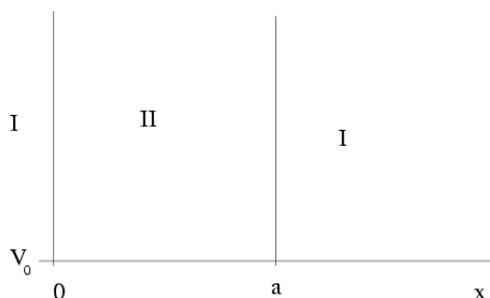
$$\hat{H}\Psi = E\Psi \mapsto -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.1)$$

bajo las condiciones de contorno apropiadas.

4. Análisis del espectro: valores de  $E$ .  
Análisis de los estados:  $\Psi \mapsto |\Psi|^2$ , valores esperados de observables  $\langle x \rangle$ ,  $\langle p \rangle$ , ...

## 2.2. Partícula en una caja monodimensional.

Sea el siguiente sistema de una partícula confinada por dos barreras infinitas de energía potencial como se muestra en la figura:



$$V_x = V_0 \text{ para } 0 \leq x \leq a$$

$$V_x = \infty \text{ para } x < 0 \text{ y } x > a$$

La ecuación de ondas o de autovalores o de Schrödinger será:

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

Dividamos el problema en partes:

$$\text{I) } \hat{H}\Psi^\infty = E^\infty\Psi^\infty$$

$$\text{II) } \hat{H}\Psi^0 = E^0\Psi^0$$

E impongo la condición de que  $\Psi^\infty(0) = \Psi^0(0)$  y  $\Psi^\infty(a) = \Psi^0(a)$  (postulado 1, para que  $\Psi$  sea continua).

Resolviendo I) :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_\infty$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi^\infty + \infty \Psi^\infty = E^\infty \Psi^\infty \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^\infty}{\partial x^2} + (\infty - E^\infty) \Psi^\infty = 0$$

Llego a que la única solución posible es  $\Psi^\infty = 0$   
por lo tanto:  $\Psi^0(0) = \Psi^0(a) = 0$

Existe una clara interpretación física, si  $V_\infty = \infty$  la partícula no podrá atravesar la barrera.

Ahora, para resolver la segunda parte (II):

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^0}{\partial x^2} + V_0 \Psi_0 = E_0^0 \Psi^0$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial x^2} + (E_0^0 - V_0) \Psi^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^0}{\partial x^2} + E^0 \Psi^0 = 0 \text{ tal que } E_0^0 > V_0$$

hacemos el cambio :  $k^2 = \frac{2mE^0}{\hbar^2}$

$$\frac{\partial^2 \Psi^0}{\partial x^2} = -k^2 \Psi^0$$

y tendremos la solución:

$$\Psi^0 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = Ae^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE^0}x} + Be^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE^0}x}$$

o de forma análoga, ya que  $e^{\pm ikx} = \cos kx \pm i \sin kx$

$$\Psi^0 = C \cos \frac{\sqrt{2mE^0}}{\hbar} x + D \sin \frac{\sqrt{2mE^0}}{\hbar} x$$

### 2.3. Condiciones vinculares y estados energéticos.

Ahora bien, para  $x = 0, \Psi = 0 \Rightarrow C = 0$ .

$$y \text{ para } x = a, \Psi = 0 \Rightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = n_x \pi, \text{ tal que } n_x \in Z \text{ y } n_x \neq 0$$

tal que  $n_x$  es un número entero distinto de cero, ya que el valor cero hace que  $\Psi$  siempre tenga el valor cero y el sistema no exista.

De aquí se deduce que la energía debe tener el valor

$$2mE = \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2} \Leftrightarrow E = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad \text{tal que } n_x = 1, 2, 3, \dots$$

Así pues, NO es posible cualquier energía para la partícula confinada, su energía está **cuantizada!**.

Y  $D$ , ¿cuánto vale?

$$\Psi = D \operatorname{sen} \frac{n_x \pi}{a} x$$

Recurramos a la **normalización** de la función. Si la partícula existe entre **0** y **a**, el rango de existencia de esta función de valor no nulo es entre **cero** y **a**:

$$\int_0^a \Psi^* \Psi dx = 1$$

$$D^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2 \frac{n_x \pi}{a} x dx = D^2 \frac{1}{2} \int_0^a (1 - \cos \frac{2n_x \pi}{a} x) dx =$$

$$D^2 \frac{1}{2} \left| x - \frac{a}{2n_x\pi} \operatorname{sen} \frac{2n_x\pi}{a} x \right|_0^a = D^2 \frac{1}{2} (a - 0) = D^2 \frac{a}{2} = 1$$

y así tendremos que la constante  $D$  será  $D = \sqrt{\frac{2}{a}}$ , luego:

$$\Psi_{n_x} = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left( n_x \frac{\pi}{a} x \right) \quad E_{n_x} = n_x^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$

Reitero que si  $n_x = 0$ , entonces  $E_0 = 0$ , pero  $\Psi_0 = 0$ , por lo tanto la partícula no existe. Es decir el estado de reposo no es un estado permitido para la partícula confinada.

## 2.4. Análisis del espectro, la función de onda y función de densidad de probabilidad.

Podemos representar  $\Psi_n$  y  $E_n$  y si dibujamos  $\Psi^*\Psi$ , tendremos la representación de la densidad de probabilidad puntual de encontrar la partícula entre  $x$  y  $x + dx$ .

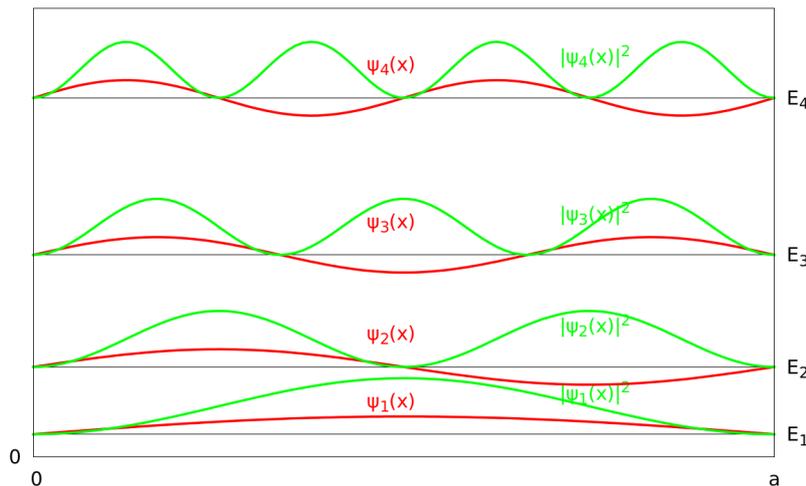


Figura 2.1: Energías, funciones y funciones de densidad de probabilidad de encontrar una partícula en una caja de longitud  $a$ .

$$\Psi_4 = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{4\pi x}{a} \quad E_4 = 16E_1$$

$$\Psi_3 = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{3\pi x}{a} \quad E_3 = 9E_1$$

$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{a} \quad E_2 = 4E_1$$

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{\pi x}{a} \quad E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

Vemos que cuando  $n = 1$ , la partícula se puede encontrar en cualquier punto entre 0 y  $a$ . Para  $n = 2$ , existe un punto, el  $a/2$ , en el que la función es igual a cero, y la

probabilidad de encontrar la partícula es nula, existe un nodo, y el número de nodos es  $n - 1$ .

– Podemos ver que las funciones de onda tienen distinta simetría respecto al centro de la caja, dependiendo de que  $n$  sea par o impar.

– No nos planteamos el cómo pasa la partícula de un lado a otro, está en una posición (es un estado estacionario) y lo que sabemos es que con una energía  $E_2$ , nunca encontraremos una partícula en  $a/2$ .

– Principio de correspondencia: El comportamiento discontinuo no se puede apreciar en sistemas macroscópicos ( $h^2$  es del orden de  $10^{-68} \text{ J}^2\text{s}^2$ ), cuanto mayor es  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{m}$ , más próximos están los niveles y en partículas grandes y recintos proporcionales, la Mecánica Cuántica lleva al continuo clásico.

– Dado que tenemos un conjunto  $\{\Psi_n\}$ , otra cosa que se puede probar es que la función  $\Psi_n$  es ortogonal a  $\Psi_m$ ,

– Podemos también calcular el valor esperado del módulo del momento:

$$|\hat{p}_x| = +\sqrt{\hat{p}_x^2} \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x^2 \Psi_n = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_n = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a} = \hbar^2 \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a}$$

$$\langle \hat{p}^2 \rangle = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{h^2 n^2}{4a^2} = 2mE_n \quad \Rightarrow \quad |\vec{p}| = \frac{hn}{2a}$$

Vemos que  $\Psi_n$  es función propia de  $\hat{p}_x^2$  y también lo era de  $\hat{H}$ , por lo que  $p^2$  conmuta con  $\hat{H}$ , podemos conocer con exactitud el valor de los dos observables.

Sin embargo,  $\Psi_n$  no es autofunción de  $\hat{p}_x$ , pero podemos calcular su valor esperado:

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \langle \Psi_n | \hat{p}_x | \Psi_n \rangle \propto \int_0^a \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{n\pi x}{a} = 0$$

– También podremos comprobar el *principio de indeterminación* de Heisenberg: La partícula puede estar entre 0 y  $a$ , luego  $\Delta x = a$ , mientras que el momento puede ser  $\pm(hn)/(2a)$ , es decir la incertidumbre en  $p_x$  es  $hn/a$

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{hn}{a} a = hn \geq \hbar/2$$

– *Principio de superposición*, sea la función:

$$\psi = 0.7071\Psi_1 + 0.5\Psi_2 + 0.5\Psi_3$$

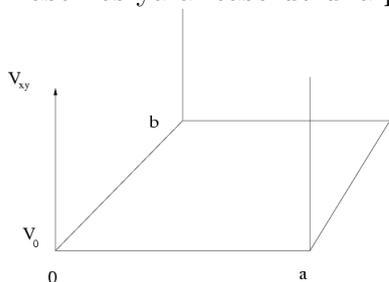
el valor esperado para la energía será:

$$\langle E \rangle = 0.7071^2 E_1 + 0.5^2 E_2 + 0.5^2 E_3$$

Y la probabilidad de que cuando mida la energía sea  $E_1$ , será  $0.7071^2$ .

## 2.5. Caja bidimensional: Estados degenerados.

Pasemos ya al caso de una partícula confinada en un recinto de dos dimensiones :



Para todo  $x$  tal que  $0 \leq x \leq a$   
 Para todo  $y$  tal que  $0 \leq y \leq b \quad \Rightarrow V_{xy} = V_0$   
 Para el resto del espacio  $V_{xy} = V_\infty = \infty$

Entonces :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \hat{V}$$

$$\Psi(x, y) \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -\frac{2mE'}{\hbar^2} \Psi \quad / E' = E - V$$

Como ya vimos anteriormente, si

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \text{ tal que } \hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y \quad y \quad \Psi = \psi_x(x)\psi_y(y)$$

Se puede resolver por partes,

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_x \psi_x(x) = E_x \psi_x(x) \\ \hat{H}_y \psi_y(y) = E_y \psi_y(y) \end{array} \right\}, \text{ siendo } E = E_x + E_y$$

tenemos así dos ecuaciones similares a las resueltas previamente de una partícula en una caja, cuya solución era

$$\psi_{n_x} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \quad y \quad E_{n_x} = n_x^2 \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

La solución final del problema será :

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \sqrt{\frac{4}{ab}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y$$

$$E'_{n_x, n_y} = \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \frac{\hbar^2}{8m} \quad \text{tal que } n_x, n_y \geq 1$$

pues si alguno vale cero, la función  $\Psi$  será nula, y el sistema no existe.

### Papel de la Simetría

Supongamos que dicho sistema tiene alguna simetría, es decir que, por ejemplo,  $a = b$ , entonces:

$$E'_{n_x, n_y} = \left( \frac{n_x^2 + n_y^2}{a^2} \right) \frac{h^2}{8m}$$

y tendremos los estados :

$$\Psi_{n_x, n_y} = \sqrt{\frac{4}{a^2}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{a} y$$

$n_x$	$n_y$		
1	1	$E_{11} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{2}{a^2} \right)$	$\Psi_{11} = \sqrt{\frac{8}{a^2}} \sin \frac{\pi}{a} x \sin \frac{\pi}{a} y$
1	2	$E_{12} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{5}{a^2} \right)$	$\Psi_{12} = \sqrt{\frac{8}{a^2}} \sin \frac{\pi}{a} x \sin \frac{2\pi}{a} y$
2	1	$E_{21} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{5}{a^2} \right)$	$\Psi_{21} = \sqrt{\frac{8}{a^2}} \sin \frac{2\pi}{a} x \sin \frac{\pi}{a} y$

Los estados  $\Psi_{12}$  y  $\Psi_{21}$  son estados diferentes, pero con la misma energía, se dice que son estados degenerados. Vemos pues que con la simetría del problema nos aparece la **DEGENERACIÓN**.

(Hablar de la función combinación de dos estados degenerados)

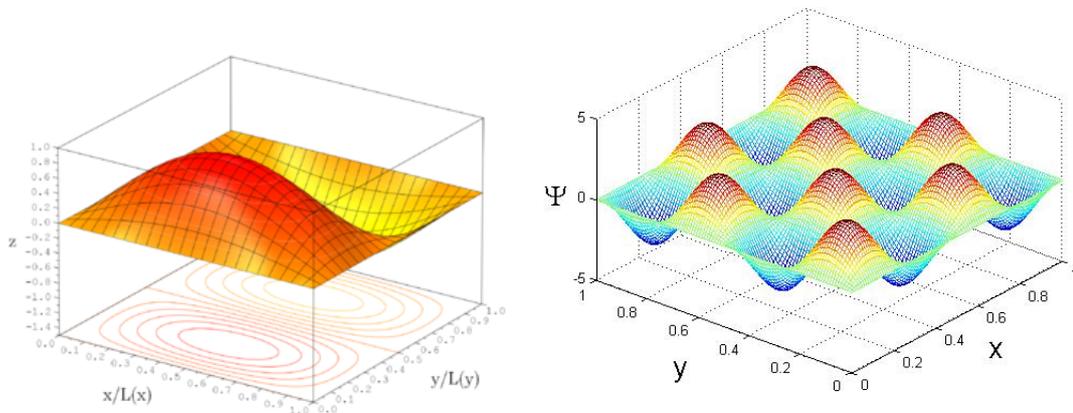


Figura 2.2: Función de onda de una partícula en una caja bidimensional con  $n_x = 1, n_y = 2$  y  $n_x = n_y = 4$ .

(Ver la dirección: <http://www.falstad.com/membrane/>)

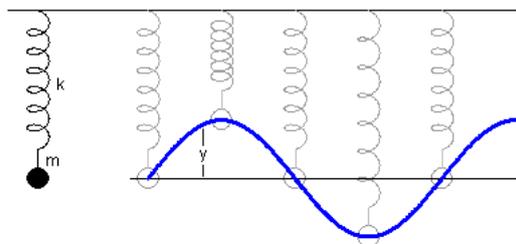
Se puede generalizar sin ningún problema a tres dimensiones.

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y \sin \frac{n_z \pi}{c} z$$

$$E' = \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \frac{h^2}{8m} \text{ tal que } n_x, n_y, n_z \geq 1$$

## 2.6. El oscilador armónico (Unidimensional).

Es un tipo de movimiento que vamos a encontrarnos en muchos problemas de interés químico-físico, por ejemplo las vibraciones moleculares, en concreto la vibración de una molécula diatómica, el movimiento de los átomos en una red cristalina, o lo que vemos en esta figura:



### 2.6.1. Tratamiento clásico

**CLÁSICAMENTE**, supongo que ya conocéis sus ecuaciones de movimiento, pero las repasaremos:

- Es un sistema monodimensional en el que la fuerza es directamente proporcional, y de sentido opuesto, al desplazamiento, respecto a un punto central.

Si  $x_e$  es la distancia de equilibrio, la deformación será  $q = x - x_e$  y la fuerza  $F = -kq$ , lógicamente  $F = -\partial V/\partial q$ , por lo tanto  $V = -\int Fdq = \frac{kq^2}{2}$ .

- La integración de la ecuación clásica del movimiento (segunda ley de Newton,  $F = m \cdot a = m \frac{d^2q}{dt^2}$ , considerando que  $F = -kq$ ) conduce a:

$$q(t) = A \cos(\omega t + b) \quad (2.2)$$

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{frecuencia angular} \quad (2.3)$$

$$A \cos b : \quad \text{elongación inicial} \quad (2.4)$$

$$A : \quad \text{elongación máxima (amplitud)} \quad (2.5)$$

$$b : \quad \text{fase inicial} \quad (2.6)$$

- Descripción clásica: interconversión entre energía cinética y potencial ( $E = T + V$ )

$$q = 0 \quad V = 0 \quad T = T_{max} \quad (2.7)$$

$$q = A \quad V = V_{max} \quad T = 0 \quad (2.8)$$

$$0 < |q| < A \quad T + V = E = \frac{1}{2}kA^2 = \text{const.} \quad (2.9)$$

tal que  $A$  y  $b$  son constantes de integración relacionadas con el máximo desplazamiento o amplitud, y la posición de partida, respectivamente

Aparece un **movimiento periódico** (Función seno/coseno), un movimiento que se repite cada **periodo** o tiempo  $\tau$ , que es el necesario para que el ángulo  $\omega\tau = \sqrt{\frac{k}{m}}\tau$  valga  $2\pi$ . Así:

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \quad (2.10)$$

y la **frecuencia característica** del oscilador, que es la inversa del periodo será:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \quad y \quad k = 4\pi^2\nu^2m \quad (2.11)$$

Por lo tanto podemos escribir

$$q(t) = A \cos 2\pi\nu(t - t_0) \quad (2.12)$$

La energía del sistema será  $E = T + V$

$$T = \frac{1}{2}m \left(\frac{dq}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}mA^2\pi^2\nu^2 4 \sin^2 [2\pi\nu(t - t_0)] \quad (2.13)$$

$$V = \frac{1}{2}kq^2 = 2mA^2\pi^2\nu^2 \cos^2 [2\pi\nu(t - t_0)] \quad (2.14)$$

$$E = T + V = 2mA^2\pi^2\nu^2 = \frac{1}{2}kA^2 \quad (2.15)$$

Y no existe ninguna restricción, por lo tanto, todas la energías positivas son permitidas.

### 2.6.2. Tratamiento cuántico

Desde un punto de vista **CUÁNTICO**, debemos empezar por construir el Hamiltoniano del sistema y resolver la ecuación  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ .

La ecuación correspondiente al **oscilador armónico**:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q^2} + \frac{1}{2}kq^2\Psi = E\Psi \quad (2.16)$$

que es el mismo hamiltoniano de una partícula de masa  $\mu$  que se encuentra en una caja de potencial que ya no es cuadrada, sino de la forma  $\frac{1}{2}kq^2$

Esto hace que su solución no sea tan sencilla, así, para resolverla, se transforma en otra expresión haciendo lo siguiente:

- Se considera  $\alpha = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$  y  $\beta^2 = \frac{\mu k}{\hbar^2}$
- Se divide por  $\beta$
- Se considera el cambio de variable  $y = \beta^{1/2}q$ , con lo que nos queda

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \left( \frac{\alpha}{\beta} - y^2 \right) \Psi = 0 \quad (2.17)$$

Para resolver esta ecuación se parte de una solución (Asintótica para el caso  $\alpha/\beta \ll \ll$ )

$$\Psi(y) = A \left( e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) \mathcal{H}(y) \quad (2.18)$$

( Otra posible solución es  $\Psi(y) = A \left( e^{\frac{1}{2}y^2} \right) \mathcal{H}(y)$ , pero la exponencial tendería a infinito cuando  $q$  creciese, por lo que no es una solución válida.)

tal que  $\mathcal{H}(y)$  es una función que no conocemos, pero que podemos desarrollar en una serie de potencias

$$\mathcal{H}(y) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j y^j \quad (2.19)$$

¿Cuánto valen los coeficientes  $a_j$ ?

Por un lado sabemos que puesto que la función ha de ser finita, el polinomio también debe ser finito, además, si tomamos la función  $\Psi(y)$  la aplicamos a la ecuación diferencial, nos queda una forma del tipo:

$$\mathcal{H}'' - 2y\mathcal{H}' + \left( \frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) \mathcal{H} = 0 \quad (2.20)$$

calculando las derivadas de  $\mathcal{H}(y)$ , tenemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'(y) &= \sum_{j=1}^{\infty} j a_j y^{j-1} = \sum_{k=0}^{\infty} k a_k y^{k-1} = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j y^{j-1} \\ \mathcal{H}''(y) &= \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1) a_j y^{j-2} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1) a_{k+2} y^k = \sum_{j=0}^{\infty} (j+2)(j+1) a_{j+2} y^j \end{aligned}$$

y tendremos :

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[ (j+2)(j+1) a_{j+2} + \left( \frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2j \right) a_j \right] y^j = 0 \quad (2.21)$$

e igualando los coeficientes de la misma potencia de  $y$  obtengo la siguiente expresión recursiva para los coeficientes:

$$\begin{aligned} (j+1)(j+2) a_{j+2} + \left( \frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2j \right) a_j &= 0 \\ a_{j+2} &= a_j \left( \frac{2j+1 - \frac{\alpha}{\beta}}{(j+1)(j+2)} \right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Ahora bien, si el **polinomio debe ser finito**, en algún momento los coeficientes se tienen que hacer iguales a cero, sea ese el caso de los coeficientes con  $j > v$ , siendo  $v$  el máximo valor:

$$a_{v+2} = a_v \left( \frac{2v+1 - \frac{\alpha}{\beta}}{(v+1)(v+2)} \right) = 0 \Rightarrow 2v+1 = \frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow v = \left( \frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) / 2 \quad (2.23)$$

pero podría existir el  $v - 1$ , y debería cumplirse que :

$$a_{v+1} = a_{v-1} \left( \frac{2v - 1 - \frac{\alpha}{\beta}}{v(v+1)} \right) = 0 \implies 2v - 1 - \frac{\alpha}{\beta} = 0 \implies v = \left( \frac{\alpha}{\beta} + 1 \right) / 2 \quad (2.24)$$

que es un absurdo, es decir que las condiciones son diferentes para los  $v$  pares que para los impares, luego **para que sea finito, si tenemos términos pares, no deben existir impares y viceversa**. De todas formas, existen infinitas soluciones.

Esta expresión me liga los coeficientes pares entre si, y los impares, cada uno por su cuenta, así pues tendré polinomios pares e impares, con  $v$  entero no negativo:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_v(y) &= \sum_{j=0}^v a_{2j} y^{2j} & v = 0, 2, 4, \dots (\text{par}) \\ \mathcal{H}_v(y) &= \sum_{j=1}^v a_{2j-1} y^{2j-1} & v = 1, 3, 5, \dots (\text{impar}) \end{aligned}$$

Estos polinomios que estamos usando son los denominados **polinomios de Hermit** tienen la siguiente expresión general:

$$\mathcal{H}_v(y) = (-1)^v e^{y^2} \left( \frac{d^v e^{-y^2}}{dy^v} \right) \quad (2.25)$$

y el valor de los primeros es:

$$\left| \begin{array}{l} \mathcal{H}_0(y) = 1 \\ \mathcal{H}_2(y) = 4y^2 - 2 \\ \mathcal{H}_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12 \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \mathcal{H}_1(y) = 2y \\ \mathcal{H}_3(y) = 8y^3 - 12y \\ \mathcal{H}_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y \end{array} \right|$$

Presentan tanto la propiedad de recurrencia:

$$\mathcal{H}_{v+1}(y) = 2y\mathcal{H}_v(y) - 2v\mathcal{H}_{v-1}(y)$$

como la de ortogonalidad:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} \mathcal{H}_n \mathcal{H}_m dy = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ \pi^{1/2} 2^n n! & m = n \end{cases}$$

**La solución general del oscilador armónico será:**

$$\begin{aligned} \Psi_v &= N_v e^{-\frac{1}{2}y^2} \mathcal{H}_v(y) \quad \text{tal que} \\ v &= \left( \frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) / 2 \quad y \quad v = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$v = \frac{1}{2} \left( \frac{2\mu E}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{\mu k}} - 1 \right) = \frac{E}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{k}} - \frac{1}{2} \quad (2.27)$$

$$E = \left( \frac{1}{2} + v \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left( \frac{1}{2} + v \right) h\nu_0 \quad (2.28)$$

tal que  $\nu_0$  es la frecuencia "característica" de vibración.

Para obtener la constante de normalización, se hace  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

$$\Psi_v = \left( \frac{1}{2^v v!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\beta q^2} \mathcal{H}_v(\beta^{1/2} q) \quad (2.29)$$

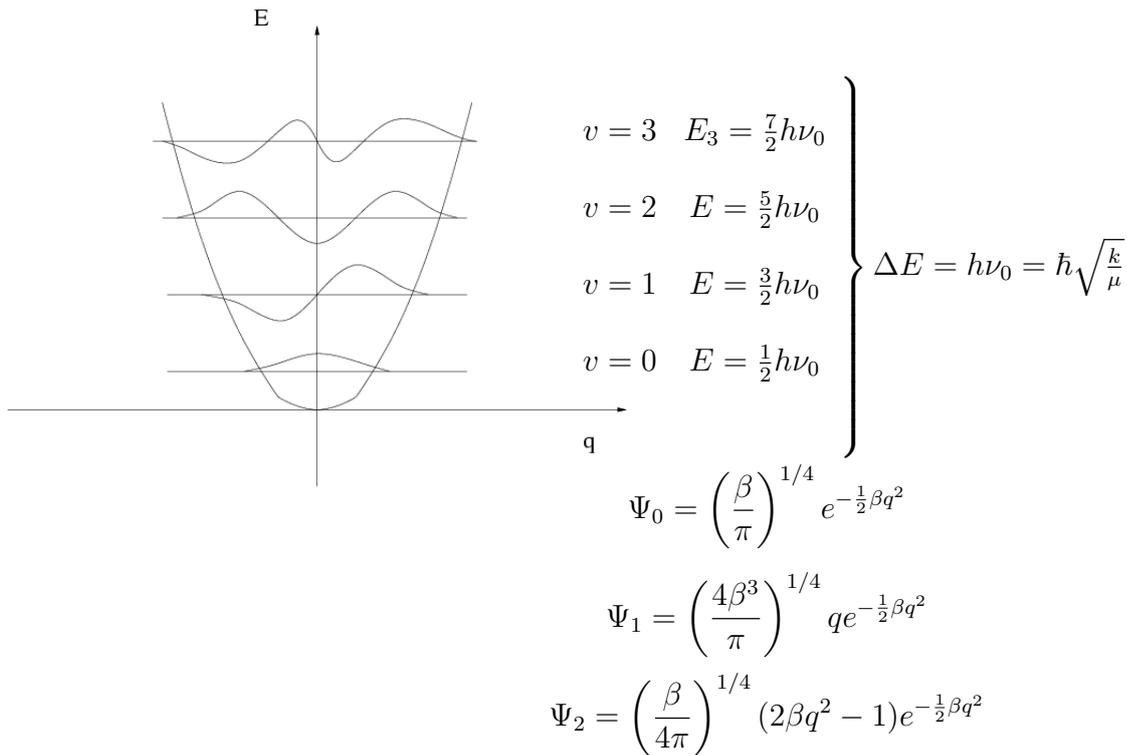
$$\text{tal que } \beta = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} = \frac{2\pi\mu\nu_0}{\hbar} \quad \text{y} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

### 2.6.3. Análisis del espectro y de la función de onda.

Vemos que a cada  $v$  le corresponde una función y una energía, no se produce degeneración.

Podemos representar de nuevo  $\Psi$  y la energía:

$$E_v = T + V \quad V = \frac{1}{2}kq^2$$



La función  $\Psi_0$  es de paridad par, y la  $\Psi_1$  es impar. Vemos que **no existe el reposo** para  $v = 0$ , ya que si bien existe la función, la energía es igual a  $\frac{1}{2}h\nu_0$ .

Otra característica es que los **espaciados energéticos con constantes**, y valen  $h\nu_0$ .

Por último, las funciones de onda no son nulas para la zona "exterior" de energía potencial, se da un cierto efecto túnel, y pueden estar fuera de la curva de energía potencial.

$$\mathcal{P}_{q > q_{\text{retorno}}} = 2 \int_{q_{\text{retorno}}}^{\infty} \Psi^2 dq$$

$$\mathcal{P}_0(q > q_{\text{retorno}}) = 1 - \text{erf}(q) = 0.157$$

#### 2.6.4. Resumiendo:

- Energía cuantizada
- No existe un estado en reposo, para  $v = 0$ ,  $E = 1/2h\nu_0$
- Separación energética constante.
- El número de nodos coincide con  $v$ .
- Las funciones con valor de  $v$  impar son funciones impares, el resto son funciones pares.
- La función de onda se extiende más allá del retorno clásico.
- Cuando  $\mu \gg$ , dado el valor de  $\hbar \Rightarrow \Delta E = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow 0$ , y tendremos el comportamiento continuo de la mecánica clásica.



# Capítulo 3

## Momento Angular.

Ya hemos hablado del momento lineal y hemos visto la importancia que tiene para expresar, p.e., la energía cinética de una partícula, y con ella escribir su Hamiltoniano, y así poder resolver la ecuación  $H \psi = E \psi$ , con la que obteníamos la función  $\Psi$ , que es la que nos interesa, ya que con el podremos conocer cualquier otra propiedad física del sistema.

Vamos a dedicar este tema al **MOMENTO ANGULAR**, que es una propiedad muy importante cuando se trata con movimientos de partículas referidas a un centro, como es el caso, en el que ya estaréis pensando, de los electrones entorno al núcleo.

### 3.1. Operadores de momento angular.

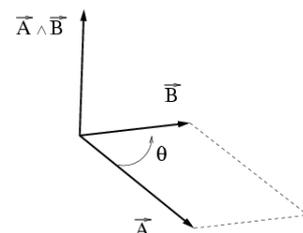
#### 3.1.1. Tratamiento clásico.

Cuando una partícula de masa  $\mathbf{m}$  se mueve de forma que su movimiento se puede referir a un centro, aparece una propiedad física, que se define por **el producto vectorial del vector posición de la partícula**, referido a dicho centro, **por el momento lineal que lleva la partícula considerada**; a esa magnitud vectorial, se la denomina **MOMENTO ANGULAR**, y que está relacionado con el giro de dicha partícula respecto al origen.:

$$\vec{r} = \vec{i}r_x + \vec{j}r_y + \vec{k}r_z \quad \vec{p} = \vec{i}p_x + \vec{j}p_y + \vec{k}p_z$$

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \equiv \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (\text{expresión nemotécnica})$$

Producto vectorial  $\vec{A} \wedge \vec{B}$  es un vector de magnitud  $|\vec{A} \wedge \vec{B}| = |\vec{A}||\vec{B}| \sin \theta$  y con dirección perpendicular al plano definido por  $\vec{A}$  y  $\vec{B}$  de forma que  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  y  $\vec{A} \wedge \vec{B}$  formen un sistema a derechas (regla del sacacorchos).



$$\vec{L} = \vec{i}L_x + \vec{j}L_y + \vec{k}L_z$$

$$L_x = yp_z - zp_y \quad L_y = zp_x - xp_z \quad L_z = xp_y - yp_x$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{L_x^2 + L_y^2 + L_z^2}$$

Para ver mejor su importancia, consideremos que  $\vec{F} = m \cdot \vec{v} = \vec{p}$ , así mismo, el tor o torsor de una partícula sobre la que actúa la fuerza  $\vec{F}$ , referido a un origen dado, se define como:

$$\vec{M} = \vec{r} \wedge \vec{F} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$

y como  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \Rightarrow$

$$\frac{\partial \vec{L}}{\partial t} = \vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} + \vec{r} \wedge \dot{\vec{p}} = m\vec{r} \wedge \dot{\vec{r}} + \vec{r} \wedge \dot{\vec{p}} = \vec{r} \wedge \dot{\vec{p}} = \vec{M} = \vec{r} \wedge \vec{F}$$

y así tendremos que en los casos en los que la fuerza sea nula, o en el mismo sentido que el vector posición (radial) (o perpendicular al movimiento), se verifica que  $\vec{M}$  es igual a cero y por lo tanto  $\vec{L}$ , el momento angular, es constante.

Además, en un sistema donde se conserve la energía y el momento, el tor será nulo, la derivada de  $\vec{L}$  será nula, y por lo tanto  $\vec{L}$  será también una constante de movimiento. Un caso ya indicado es el de fuerzas radiales, donde el tor será nulo:

$$\vec{r} \wedge \vec{F} = 0 \Rightarrow \vec{M} = 0 \Rightarrow \vec{L} = Cte$$

### 3.1.2. Operadores Mecano-Cuánticos del momento angular.

Se actúa de forma similar a la ya vista en otras ocasiones<sup>1</sup>, con lo que :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \equiv \frac{\hbar}{i} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}(y\partial/\partial z - z\partial/\partial y)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}(z\partial/\partial x - x\partial/\partial z)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}(x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$$

$$\vec{L} = (-i\hbar)\vec{r} \wedge \vec{\nabla} \quad \vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}$$

<sup>1</sup> $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ . El gradiente de una función es la aplicación del operador nabla  $\vec{\nabla}$  a dicha función. La laplaciana es la divergencia el operador nabla, es el producto escalar de nabla por el gradiente  $\nabla^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$

Como ya dijimos, si tuviésemos funciones propias de  $\vec{L}$ , estas tendrán unos valores propios vectoriales, ya que es una propiedad de carácter vectorial:

$$\hat{\vec{L}}\psi = \vec{v}\psi$$

### 3.2. Reglas de conmutación.

Veamos a continuación algunas reglas de conmutación para las distintas componentes del momento angular y su modulo.

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \\ \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 &\left[ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}\right) - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}\right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right) \right] = \\ &- \hbar^2 \left[ \left(y \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial x} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} + xz \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z}\right) - \right. \\ &\quad \left. \left(zy \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} + x \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial y}\right) \right] = \\ &- \hbar^2 \left[ y \frac{\partial}{\partial x} + yz \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} - zy \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} + xz \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} - x \frac{\partial}{\partial y} - xz \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial y} \right] = \\ &- \hbar^2 \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_z \neq 0 \end{aligned}$$

igualmente

$$[\hat{L}_y \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad [\hat{L}_z \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

además,

$$[\hat{L}_x \hat{L}^2] = [\hat{L}_y \hat{L}^2] = [\hat{L}_z \hat{L}^2] = 0$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x \hat{L}^2] &= [\hat{L}_x \hat{L}_x^2] + [\hat{L}_x \hat{L}_y^2] + [\hat{L}_x \hat{L}_z^2] = \\ &= (\hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_y \hat{L}_x) + (\hat{L}_x \hat{L}_z \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_z \hat{L}_x) \\ &- \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_z + \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_z = \\ &[\hat{L}_x \hat{L}_y] \hat{L}_y + \hat{L}_y [\hat{L}_x \hat{L}_y] + [\hat{L}_x \hat{L}_z] \hat{L}_z + \hat{L}_z [\hat{L}_x \hat{L}_z] = \\ &i\hbar(\hat{L}_z \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y) = 0 \end{aligned}$$

Por lo tanto, y ya que **si dos operadores conmutan, existe un subconjunto completo de funciones propias de ambos operadores**, mientras que si no conmutan, no existe dicho conjunto de funciones propias comunes, si tenemos una función que nos defina el sistema, dicha función sólo podrá ser función propia de uno de dichos operadores, con lo que eso implica de que únicamente podremos conocer con exactitud el valor de la variable asociada a ese operador, y de la variable asociada al otro operador, del cual no será función propia, tan sólo podemos conocer su valor esperado.

Así pues, **no se pueden conocer simultáneamente las tres componentes del momento**, (excepto si  $L^2 = 0$ ), mientras que si podremos conocer simultáneamente el módulo y cualquiera de las componentes. Por convenio se suele optar por el conocimiento simultáneo de  $L^2$  y de la componente  $z$ ,  $L_z$ , así puedo decir que el momento angular referido a un estado tiene el módulo  $|\vec{L}|$ , y forma un ángulo  $\theta$  con el eje  $Z$ . (pero igual podría haber hecho con otra componente)

Además, puede tener cualquier ángulo  $\varphi$ , se puede describir como un movimiento de precesión respecto al eje  $Z$ , aunque realmente no lo tiene, sino que habrá un cierto número de partículas con un vector  $\vec{L} = \vec{L}_1$ , otras con  $\vec{L}_2$ , etc., (recordad el carácter estadístico que ya mencionamos al hablar del valor esperado).

### 3.3. Funciones y valores propios del momento angular orbital

Bien, pues una vez que hemos elegido los dos operadores cuyo valor propio podemos y nos interesa conocer, busquemos sus funciones propias y sus valores propios.

Lógicamente, las funciones propias de  $\hat{L}^2$  serán tales que

$$\hat{L}^2\psi_{lm} = K_l\psi_{lm}$$

e igualmente las de  $L_z$ , que además será el mismo conjunto de funciones, porque nos interesa elegir aquel subconjunto de funciones propias comunes a los dos operadores:

$$\hat{L}_z\psi_{lm} = K_m\psi_{lm}$$

Los subíndices hacen referencia a los valores propios de  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ .

Por otro lado, si el movimiento se puede referir a un centro, el sistema de coordenadas ideal es el de **coordenadas esféricas**:

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

$$d\tau = dx dy dz = r^2 \operatorname{sen}\theta dr d\theta d\varphi$$

$$0 \leq r \leq \infty \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

igualmente :

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \quad \cos\theta = z/r \quad \theta = \operatorname{arc} \cos(z/r)$$

$$y/x = tg\varphi \quad \varphi = \text{arc } tg(y/x)$$

de donde se obtiene:

$$(\text{Recuerde: } x = f(r, \theta, \varphi), \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} )$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} 2x = \frac{x}{r} = \text{sen}\theta \cos\varphi$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{-1}{\sqrt{1 - (z/r)^2}} \frac{\partial(z/r)}{\partial x} = \frac{-1}{\sqrt{1 - (\cos\theta)^2}} z \frac{\partial(1/r)}{\partial x} =$$

$$\left(-\frac{1}{\sin\theta}(r \cos\theta)\right) \frac{-1}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\cos\theta}{r \text{sen}\theta} \text{sen}\theta \cos\varphi =$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta \cos\varphi}{r}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{1 + (y/x)^2} \frac{\partial(y/x)}{\partial x} = \frac{1}{1 + (y/x)^2} y \frac{-1}{x^2} =$$

$$\frac{x^2}{x^2 + y^2} y \frac{-1}{x^2} = -\frac{y}{x^2 + y^2} = -\frac{r \text{sen}\theta \text{sen}\varphi}{r^2 \text{sen}^2\theta} =$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\text{sen}\varphi}{r \text{sen}\theta}$$

Igualmente

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \text{sen}\theta \text{sen}\varphi \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos\theta \text{sen}\varphi}{r} \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\text{sen}\theta}{r}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r \text{sen}\theta} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$$

y sustituyendo en  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y})$  se llega a

$$\hat{L}_x = i\hbar \left[ \text{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

igualmente, para  $\hat{L}_y$  y  $\hat{L}_z$  :

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left[ \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \text{sen}\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

y finalmente , para  $\hat{L}^2$  :  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] = -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]$$

Es importante tener en cuenta que se ha reducido el orden de magnitud de las variables de que dependen  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , ya que  $\hat{L}^2$  tan sólo depende de  $\theta$  y  $\varphi$ , mientras que  $\hat{L}_z$  ya sólo depende de  $\varphi$ , es decir, ninguna va a depender de  $r$ .

Volvamos sobre la ecuación:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \Psi_{lm}(\theta, \varphi) &= K_l \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \\ -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \Psi_{lm}(\theta, \varphi) &= K_l \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

En primer lugar, dichas funciones dependen de dos variables independientes, y las podemos escribir como:

$$\Psi_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_{lm}(\varphi)$$

$$-\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \Theta_{lm}(\theta) \Phi_{lm}(\varphi) = K_l \Theta_{lm}(\theta) \Phi_{lm}(\varphi)$$

y dividiendo por  $\Psi_{lm}$ :

$$\frac{\sin^2\theta}{\Theta_{lm}(\theta)} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d\Theta_{lm}(\theta)}{d\theta} + \frac{K_l \Theta_{lm}(\theta)}{\hbar^2} \right] = -\frac{1}{\Phi_{lm}(\varphi)} \frac{d^2 \Phi_{lm}(\varphi)}{d\varphi^2}$$

que se puede separar en dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2\theta}{\Theta_{lm}(\theta)} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d\Theta_{lm}(\theta)}{d\theta} + \frac{K_l \Theta_{lm}(\theta)}{\hbar^2} \right] &= Cte \\ -\frac{1}{\Phi_{lm}(\varphi)} \frac{d^2 \Phi_{lm}(\varphi)}{d\varphi^2} &= Cte \end{aligned}$$

La solución de esta última ecuación es:

$$\Phi_{lm}(\varphi) = C e^{\pm im\varphi} \quad \text{con} \quad m = \pm \sqrt{Cte}$$

Y esta función cumple con las condiciones de que es **continua**, y de **cuadrado integrable**, pero también debe tener un **valor único**.

Si ahora particularizamos al caso del momento angular de una partícula que gira entorno a un centro, tendremos la siguiente condición de contorno:

$$\Phi_{lm}(\varphi) = \Phi_{lm}(\varphi + 2\pi) \Rightarrow e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)} \Rightarrow$$

$$e^{im2\pi} = 1 = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m$$

y esa relación sólo se cumple si  $m$  es un número entero.

Por último, la condición de normalización nos dará<sup>a</sup> :

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{lm}^*(\varphi)\Phi_{lm}(\varphi)d\varphi = \mathcal{N}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{N} = 1/\sqrt{2\pi}$$

$$\Phi_{lm}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \quad /m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Podríamos haber aplicado el operador  $\hat{L}_z$

$$\hat{L}_z\Psi_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\hat{L}_z(\varphi)\Phi_{lm}(\varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_{lm}(\varphi)m\hbar$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi_{lm}(\varphi) = m\hbar\Phi_{lm}(\varphi) \Rightarrow \frac{d\Phi_m(\varphi)}{\Phi_m(\varphi)} = imd\varphi$$

e integrando, tenemos la solución:

$$\ln \Phi_m(\varphi) = mi\varphi + \text{Cte} \Rightarrow \quad \Phi_m(\varphi) = \mathcal{N}e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$$

Para obtener la parte dependiente de  $\theta$  en la función  $\Psi_{lm}$ , debemos volver sobre la ecuación

$$\hat{L}^2\Psi_{lm} = K_l\Psi_{lm} \quad \hat{L}^2\Theta_{lm}(\theta)\Phi_{lm}(\varphi) = K_l\Theta_{lm}(\theta)\Phi_{lm}(\varphi)$$

$$-\hbar^2 \left[ \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Theta_{lm}(\theta)\Phi_{lm}(\varphi) = K_l\Theta_{lm}(\theta)\Phi_{lm}(\varphi)$$

$$-\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Theta_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} = K_l\Theta_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$$

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} \right] \Theta_{lm}(\theta) = -\frac{K_l}{\hbar^2} \Theta_{lm}(\theta)$$

Considerando:

$$y = \cos\theta, \quad \frac{d}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{dy}, \quad \frac{d^2}{d\theta^2} = \sin^2\theta \frac{d^2}{dy^2} - \cos\theta \frac{d}{dy}$$

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad -1 \leq y \leq 1$$

$$\Rightarrow \text{sen}^2\theta \frac{d^2\Theta}{dy^2} - \cos\theta \frac{d\Theta}{dy} + \frac{\cos\theta}{\text{sen}\theta} (-\text{sen}\theta \frac{d\Theta}{dy}) + \left[ \frac{K_l}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1 - \cos^2\theta} \right] \Theta = 0$$

<sup>a</sup>  $dx dy dz \equiv r^2 \text{sen}\theta dr d\theta d\varphi$

que se puede escribir como:

$$\Rightarrow (1 - y^2) \frac{d^2 \Theta}{dy^2} - 2y \frac{d\Theta}{dy} + \left[ \frac{K_l}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1 - y^2} \right] \Theta = 0$$

que es la ecuación de Legendre, y que se resuelve de una forma similar a la que se utilizó para buscar soluciones del oscilador armónico, es decir se propone una solución en la que se incorpora un desarrollo polinomial,

$$\Theta = (1 - y^2)^{|m|/2} \mathcal{H}(y), \text{ tal que } \mathcal{H}(y) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j y^j$$

que nos lleva a una relación de recurrencia :

$$a_{j+2} = \frac{[(j + |m|)(j + |m| + 1) - K_l/\hbar^2]}{(j + 1)(j + 2)} a_j$$

, (lo que recuerda a las soluciones del oscilador armónico esférico) y se miran las condiciones necesarias para que la serie no diverja, se debe truncar, lo que nos lleva a que existirá un  $j_{maximo} = k$ , tal que

$$K_l = (k + |m|)(k + |m| + 1)\hbar^2$$

y escribiendo  $l = k + |m|$ , tendremos:

$$K_l = l(l + 1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Y se cumplirá que

$$|m| \leq l \quad m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$$

El módulo del momento angular vendrá dado por

$$|\vec{L}| = \sqrt{K_l} = \sqrt{l(l + 1)}\hbar$$

Y la solución de esta ecuación es un poco compleja:

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[ \frac{(2l + 1)(l - |m|)!}{2(l + |m|)!} \right]^{1/2} \mathcal{P}_l^{|m|}(\cos \theta) =$$

$$\frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l + 1)(l - |m|)!}{4\pi(l + |m|)!}} \text{sen}^{|m|} \theta \frac{d^{l+|m|} \text{sen}^{2l} \theta}{(d \cos \theta)^{l+|m|}}$$

donde  $\mathcal{P}_l^{|m|}(\cos \theta)$  son las funciones asociadas de Legendre:

$$\mathcal{P}_n^m(x) = \frac{(1 - x^2)^{m/2}}{2^n n!} \frac{d^{n+m}}{dx^{n+m}} (1 - x^2)^n$$

(Los polinomios de Legendre son :  $P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n$ )

con lo que las funciones propias de  $\hat{L}_z$  y  $\hat{L}^2$ ,  $\Psi_{lm}(\theta, \varphi)$ , se puede escribir:

$$\Psi_{lm}(\theta, \varphi) = \mathcal{N}_{|m|} \mathcal{P}_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

A estas soluciones se las denomina **Armónicos Esféricos**,  
Presentar la tablas y analizar las siguientes cuestiones:

- $\hat{L}^2$ , y  $\hat{L}_z$  están cuantizados (Hay una cuantización en la orientación).

$$\hat{L}^2 \Psi_{lm}(\theta, \varphi) = K_l \Psi_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \implies |\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$\hat{L}_z \Psi_{lm}(\theta, \varphi) = K_m \Psi_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \implies L_z = \hbar m$$

- $l$  y  $m$  son número enteros.

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

- Para todo  $l$  existen  $2l+1$  valores posibles de  $m$ , hay un grado de **degeneración**  $2l+1$ , respecto al módulo de momento angular.

## ARMÓNICOS ESFÉRICOS

$Y_{l,m}$	<i>Expresión</i>
$Y_{0,0}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$Y_{1,0}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
$Y_{1,\pm 1}$	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
$Y_{2,0}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$Y_{2,\pm 1}$	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
$Y_{2,\pm 2}$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}$
$Y_{3,0}$	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$Y_{3,\pm 1}$	$\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$
$Y_{3,\pm 2}$	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm i2\varphi}$
$Y_{3,\pm 3}$	$\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm i3\varphi}$

Como se puede ver, tendremos ciertos armónicos esféricos que serán imaginarios. El trabajar con complejos puede que no nos interese en alguna ocasión, y es por esto que se suelen utilizar los denominados [Armónicos Esféricos Reales](#). Para obtenerlos, nos basamos en la propiedad de que cualquier combinación lineal de funciones propias degeneradas de un operador nos proporciona funciones propias de dicho operador, con el mismo valor propio, así creamos los siguientes:

## ARMÓNICOS ESFÉRICOS REALES

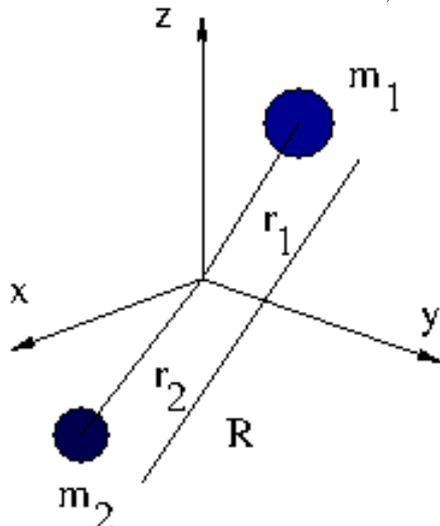
$Y_{l,m}$	<i>Expresión</i>	$H$	$L^2$	$L_z$	
$Y_{0,0}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	+	+	+	
$Y_{1,0}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	+	+	+	( $z$ )
$Y_{1,\cos \varphi}$	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$	+	+	-	( $x$ )
$Y_{1,\sin \varphi}$	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi$	+	+	-	( $y$ )
$Y_{2,0}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	+	+	+	( $z^2$ )
$Y_{2,\cos \varphi}$	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$	+	+	-	( $zx$ )
$Y_{2,\sin \varphi}$	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$	+	+	-	( $yz$ )
$Y_{2,\cos 2\varphi}$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	+	+	-	( $x^2 - y^2$ )
$Y_{2,\sin 2\varphi}$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	+	+	-	( $xy$ )

Estos armónicos esféricos reales, seguirán siendo funciones propias de  $L^2$  pero ya no lo serán de  $L_z$ .

Esto anterior, es un ejemplo de como dos operadores que conmutan ( $\hat{L}_z$  y  $\hat{L}^2$ ), tienen un conjunto completo de funciones propias comunes (*Armónicos esféricos*), y también podemos ver como un conjunto de funciones propias de uno de ellos, no tiene por que serlo del otro (*Armónicos esféricos reales*).

### 3.4. El rotor rígido de dos partículas

Vamos a hablar de un caso espacial del rotor rígido, el rotor rígido lineal, el de dos partículas a una distancia fija, que rotan en torno a su centro de masas. (Imaginaros el caso de una molécula diatómica, en la que la distancia de enlace permanezca constante).



Podemos ver la relación entre las propiedades cuando hablamos de translación (partícula en una caja) y rotación de dos partículas:

Translación		Rotación de 2 partículas	
masa	$m$	$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu R^2$	momento de inercia
velocidad	$v$	$\omega = v/R$	velocidad angular
momento lineal	$p = m \cdot v$	$L = I \cdot \omega$	momento angular
Ener. Cinet. translación	$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$	$T = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}$	Ener. Cinet. rotación

En este caso el Hamiltoniano estará formado tan sólo por la energía cinética rotacional y será:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

Sus funciones propias serán las del operador  $\hat{L}^2$ , que son los armónicos esféricos que ya conocemos:  $Y_{J,M}(\theta, \varphi)$   $J = 0, 1, \dots$   $M = -J, -J + 1, \dots, J$

Respecto a su espectro,  $E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1)$

donde  $B$  es la constante rotacional  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ , y por lo tanto, todos los niveles con el mismo  $J$  y distinto  $M$  tendrán la misma energía (degeneración  $2J+1$ )

$$\left. \begin{array}{l} J = 3 \quad E_{3,\dots} = 12B \\ J = 2 \quad E_{2,\dots} = 6B \\ J = 1 \quad E_{1,\pm 1} = E_{1,0} = 2B \\ J = 0 \quad E_{0,0} = 0 \end{array} \right\} \Delta E_{J+1,J} = 2(J+1)B$$

$$\Psi_0 = Y_{0,0} = \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

# Capítulo 4

## Átomos hidrogenoides.

### 4.1. El problema de dos cuerpos. Separación del movimiento.

Un átomo o ión hidrogenoide consiste en un electrón de masa  $m_e$  y carga  $-e$  y un núcleo de masa  $m_n$  y carga  $+Ze$ . es decir un sistema formado por dos partículas ligadas, que se mueven en el espacio. Y hemos separado el movimiento total en dos componentes, la externa y la interna, tal que :

$$E = \frac{1}{2M}(P_{X_{CM}}^2 + P_{Y_{CM}}^2 + P_{Z_{CM}}^2) + \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

siendo

$$\begin{aligned} M &= m_1 + m_2 & \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \\ X_{CM} &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} & x &= x_2 - x_1 \\ Y_{CM} &= \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} & y &= y_2 - y_1 \\ Z_{CM} &= \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} & z &= z_2 - z_1 \end{aligned}$$

Si consideramos el caso de un potencial central, que es el que nos encontraremos en el caso de átomos hidrogenoides (un núcleo y un electrón), y tomamos como referencia las coordenadas del núcleo, entonces

$$\begin{aligned} M_{CM} &= m_N + m_e & \mu &= \frac{m_N m_e}{m_N + m_e} \\ X_{CM} &= \frac{m_N x_N + m_e x_e}{m_N + m_e} & x &= x_e - x_N \\ Y_{CM} &= \frac{m_N y_N + m_e y_e}{m_N + m_e} & y &= y_e - y_N \\ Z_{CM} &= \frac{m_N z_N + m_e z_e}{m_N + m_e} & z &= z_e - z_N \end{aligned}$$

siendo la distancia entre la dos partículas :

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$$

Si escribo

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

con

$$\hat{H} = \hat{T}_{CM} + \hat{T}_{\mu} + \hat{V} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2M_{CM}}\nabla_{\mathbf{R}_{CM}}^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2\Psi + \hat{V}(r)\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M_{CM}}\nabla_{\mathbf{R}_{CM}}^2\Psi + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \hat{V}(r)\right)\Psi = E\Psi$$

Si puedo separar el hamiltoniano en suma de hamiltonianos, la función será producto de funciones:

$$\Psi(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, x, y, z) = \Psi(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \varphi) = \Phi((X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM})) \cdot \psi(r, \theta, \varphi)$$

con lo que:

$$-\frac{\hbar^2\psi(r, \theta, \varphi)}{2M_{CM}}\nabla_{\mathbf{R}_{CM}}^2\Phi(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}) + \Phi(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM})\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \hat{V}(r)\right)\psi(r, \theta, \varphi) = E\Phi(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM})\psi(r, \theta, \varphi)$$

Dividiendo por  $\Psi = \Phi \cdot \psi$ , llego a que

$$-\frac{\hbar^2}{2M_{CM}}\nabla_{\mathbf{R}_{CM}}^2\Phi(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}) = E_1\Phi(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \hat{V}(r)\right)\psi(r, \theta, \varphi) = E_2\psi(r, \theta, \varphi)$$

por lo que  $E = E_1 + E_2$  y donde la primera ecuación representa el comportamiento de una partícula libre ( $E_1$  será su energía cinética), para un sistema hidrogenoide, su movimiento libre por el espacio, y la segunda el movimiento interno de dos partículas ligadas por el potencial  $V(r)$ , cuya solución es la que nos dará las características del sistema y su energía interna.

(Démonos cuenta de que, para el caso del hidrógeno, lo que se mueve entorno al origen (el núcleo) no es el electrón, sino un ente abstracto cuya masa es la masa reducida del sistema).

## 4.2. El átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno, o cualquier átomo hidrogenoide, representa el sistema de interés químico más sencillo en el que estemos interesados en conocer su estructura, a partir de la aplicación de la Mecánica Cuántica.

En este sistema de dos partículas, una tiene una carga negativa  $q = -e$  y masa  $m_e$ , mientras la otra (el núcleo) posee una carga positiva  $q = Ze$  y una masa  $m_N$

Lógicamente estas partículas están ligadas por un potencial Culombiano

$$\hat{V}(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

(Hay que considerar la Constante de Coulomb y su valor para unidades SI en el vacío,  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}Nm^2/C^2$ , donde  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}F/m$  es la permisividad del medio en el vacío, por lo que en dichas unidades del SI,  $e = \frac{e'}{(4\pi\epsilon_0)^{1/2}}$ , donde  $e'$  es la carga del electrón en culombios, y  $\hat{V}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ).

Como acabamos de ver, tenemos, por un lado el movimiento externo, referido a la masa total y al centro de masas (gravedad) y por otro el interno, que es el que nos interesa.

La masa reducida, para este caso concreto será:

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$$

(Si calculáis la relación que existe entre  $\mu$  y la masa del electrón  $m_e$ , para el caso más desfavorable, es decir para el caso en haya mayor diferencia, que es el caso del átomo de hidrógeno, veréis que  $\mu = 0.9995m_e$ . Considerad que  $\frac{m_p}{m_e} = 1836.153$ ). Así se simplifica usualmente el problema considerando que se mueve el electrón alrededor del núcleo, que permanece hipotéticamente fijo.

#### 4.2.1. Separación del momento angular.

Calculemos la energía correspondiente a este movimiento interno. El hamiltoniano vendrá dado por la expresión:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{V}(r)$$

y el operador  $\nabla_r^2$  se puede escribir en coordenadas polares de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] = \\ &= \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\right]\end{aligned}$$

con lo que  $\hat{H}$  se podrá escribir como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\right] + \hat{V}(r)$$

El siguiente paso para intentar resolver la ecuación  $\hat{H}\psi = E\psi$  es intentar *separar* las posibles dependencias entre variables independientes:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu r^2}\left[\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \hat{L}^2(\theta, \varphi)\right] + \hat{V}(r)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu r^2} \left[ \hat{D}(r) - \hat{L}^2(\theta, \varphi) \right] + \hat{V}(r)$$

Antes de seguir adelante, comprobemos que  $\hat{H}$  y  $\hat{L}^2$  conmutan, lo que nos permitirá obtener funciones de onda propias comunes a los dos operadores, y por lo tanto, conocer la energía y el modulo del momento angular:

$$\begin{aligned} \hat{H}\hat{L}^2 &= \left( -\frac{1}{2\mu r^2} (\hat{D}(r) - \hat{L}^2(\theta, \varphi)) + \hat{V}(r) \right) \hat{L}^2(\theta, \varphi) = \\ &= -\frac{1}{2\mu r^2} \hat{D}(r) \hat{L}^2(\theta, \varphi) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2(\theta, \varphi) \hat{L}^2(\theta, \varphi) + \hat{V}(r) \hat{L}^2(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

y como  $\hat{D}$  solo depende de  $r$ , y  $\hat{L}^2$  de  $\theta$  y  $\varphi$ , siendo todas ellas variables independientes, pues conmutarán y tendremos que será igual a :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2(\theta, \varphi) \hat{D}(r) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2(\theta, \varphi) \hat{L}^2(\theta, \varphi) + \hat{L}^2(\theta, \varphi) \hat{V}(r) &= \hat{L}^2 \hat{H} \\ \Rightarrow [\hat{H}, \hat{L}^2] &= 0 \end{aligned}$$

Luego conmutan, y si conmutan, pues podré tener un conjunto de funciones propias comunes para los dos operadores, con lo que podremos conocer exactamente la energía y el módulo del momento angular. Lo mismo pasa con  $\hat{L}_z$ , por lo que podremos conocer también la componente  $z$  del momento angular.

No debemos olvidar que las funciones propias de  $\hat{H}$  deben presentar no sólo una dependencia en los ángulos de que dependen los armónicos esféricos, sino que también dependerá de  $r$ , y seguirá siendo función propia de  $\hat{L}_z$  y  $\hat{L}^2$ , así pues, puedo escribir funciones propias del tipo :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

y obtendré funciones de estados del sistema estudiado, de las cuales podré extraer información precisa de su energía, y del modulo y la componente  $z$  su momento.

Así pues,

$$\hat{H}\psi = -\frac{1}{2mr^2} \left[ \hat{D}(r) - \hat{L}^2(\theta, \varphi) \right] R(r)Y(\theta, \varphi) + \hat{V}(r)R(r)Y(\theta, \varphi) = ER(r)Y(\theta, \varphi)$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{2mr^2} \left[ Y(\theta, \varphi) \hat{D}(r) R(r) - R(r) \hat{L}^2(\theta, \varphi) Y(\theta, \varphi) \right] + Y(\theta, \varphi) \hat{V}(r) R(r) = E\psi$$

$$\Rightarrow 2mr^2 Y(\theta, \varphi) (E - \hat{V}(r)) R(r) + Y(\theta, \varphi) \hat{D}(r) R(r) - R(r) \hat{L}^2(\theta, \varphi) Y(\theta, \varphi) = 0$$

y dividiendo por  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ :

$$\frac{1}{R(r)} \left[ 2mr^2(E - \hat{V}(r))R(r) + \hat{D}(r)R(r) \right] = \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \hat{L}^2(\theta, \varphi)Y(\theta, \varphi) = \text{Cte}$$

De donde se obtienen dos ecuaciones :

$$1) \quad \hat{L}^2(\theta, \varphi)Y(\theta, \varphi) = CY(\theta, \varphi) \quad (4.1)$$

$$2) \quad \left[ 2mr^2(E - \hat{V}(r)) + \hat{D}(r) \right] R(r) = CR(r) \quad (4.2)$$

La ecuación 4.1 ya la tenemos resuelta, y su solución son los armónicos esféricos:

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ y } -l \leq m \leq l$$

por lo tanto  $C = l(l+1)\hbar^2$

Si ahora sustituimos este valor en la ecuación 4.2, y definimos el tipo de potencial que liga al sistema, podremos resolver dicha ecuación y obtener una solución general (en un proceso un tanto complejo).

$$\left[ 2\mu r^2(E - \hat{V}(r)) + \hat{D}(r) \right] R(r) = l(l+1)\hbar^2 R(r)$$

$$\mathcal{R}_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3}} \rho^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} = 2\alpha r \quad \alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$\mathcal{L}_r^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} \left( e^\rho \frac{d^r}{d\rho^r} \rho^r e^{-\rho} \right)$$

tal que  $L_r^s(\rho)$  es el *polinomio asociado de Laguerre* y en la solución, se encuentra que  $n$  debe ser un número entero mayor que cero, que cumpla la siguiente relación:

$$n-1 \geq l \geq 0 \quad \text{o} \quad n \geq l+1$$

Esto pone de manifiesto que las ecuaciones 4.1 y 4.2 no son tan independientes ya que se relacionan a través del número cuántico que tienen en común:  $l$ .

### 4.3. Energía del átomo de hidrógeno. Niveles de energía.

De todo esto tenemos que

$$n = \frac{\mu Z e^2}{\alpha \hbar^2} \Rightarrow \alpha^2 = \frac{\mu^2 Z^2 e^4}{n^2 \hbar^4}, \text{ pero } \alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2} \frac{\mu e^2}{\hbar^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2}$$

que es la energía obtenida por Bohr, donde se ha considerado que

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

En el SI, tendríamos que arrastrar la permisividad:  $e = \frac{e'}{(4\pi\epsilon_0)^{1/2}}$ , donde  $e'$  es la carga del electrón en culombios.

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e'^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad \left[ \frac{a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e'^2} \right]$$

La energía siempre es menor que cero, son estados enlazantes. lo bueno es que esta vez se ha obtenido de una teoría física unificada, de la cual, cuando conseguimos la función de onda podemos obtener cualquier otra propiedad.

Para el hidrógeno,  $E_{100} = -13.605 \text{ eV}$ . ( $1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )

La diferencia energética entre dos estados, p.e. el 1 y el 2:

$$E_2 - E_1 = \frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Dado que  $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ , para el hidrógeno, y dividiendo por  $hc$  tendremos la constante de Rigbert ( $R_H$ ) en  $\text{cm}^{-1}$  ( $109677.6 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.4. Funciones de onda del átomo de hidrógeno.

Como ejemplo, para la función  $R_{10}(r)$  tendremos:

$$R_{10}(r) = N_{10} T(\rho) \quad / \quad \left( \rho = \frac{2Zr}{na_0} \right) \quad \rho = 2\alpha r$$

$$R_{10}(r) = - \left[ \left( \frac{2Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{2(1!)^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^0 L_1^1(\rho) e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

$$L_1^1(\rho) = \frac{d}{d\rho} \left( e^\rho \frac{d}{d\rho} \rho e^{-\rho} \right) = \frac{d}{d\rho} [e^\rho (e^{-\rho} - \rho e^{-\rho})] = \frac{d}{d\rho} (1 - \rho) = -1$$

$$R_{10}(r) = - \left[ \left( \frac{2Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{2(1!)^3} \right]^{\frac{1}{2}} (-1) e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{2Zr}{a_0}} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

La siguiente tabla muestra las funciones radiales para diversos valores de  $n$  y  $l$ , tomada de *H. Eyring, J. Walter y G.E. Kimball, Quantum Chemistry. Ed. John Wiley, N.Y. 1944*:

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}_{1,0} &= \mathcal{R}_{1s} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\
\mathcal{R}_{2,0} &= \mathcal{R}_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \\
\mathcal{R}_{2,1} &= \mathcal{R}_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \\
\mathcal{R}_{3,0} &= \mathcal{R}_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 27 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0} \\
\mathcal{R}_{3,1} &= \mathcal{R}_{3p} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r e^{-Zr/3a_0} \\
\mathcal{R}_{3,2} &= \mathcal{R}_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0}
\end{aligned}$$

Y ahora ya en forma completa, las **funciones de onda de los estados hidrogenoides**, vendrán dadas por la expresión:

$$\begin{aligned}
\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= \mathcal{R}_{n,l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\
\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= - \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[n+l]!^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\frac{1}{2}\rho} \\
&\quad \frac{1}{2^l l!} \left[ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{P}_{m_l}(\cos \theta) e^{im\varphi}
\end{aligned}$$

que son funciones propias de  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  y de  $\hat{L}_z$ , con los siguientes valores propios:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$|L| = \hbar[l(l+1)]^{\frac{1}{2}} \quad L_z = m\hbar$$

y a los números  $n$ ,  $l$  y  $m$  se les denomina **números cuánticos**, al primero PRINCIPAL, el segundo ORBITAL y el tercero MAGNÉTICO, y ya conocéis sus restricciones :

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad 0 \leq l \leq n-1 \quad |m| \leq l$$

Estas funciones se denominan **orbitales**. El nombre se lo deben a Mülliken, y se extiende a cualquier función mono-electrónica, no sólo en el caso de sistemas con un único electrón, sino para cualquier otro sistema atómico o molecular.

Los orbitales están definidos por los tres números cuánticos:  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ . Los de un mismo  $n$  forman una **capa**  $n = 1 \rightarrow K$ ,  $n = 2 \rightarrow L, \dots M, N$ , (Dado que la energía depende sólo de  $n$ , los orbitales de una capa tienen la misma energía); a los de un mismo  $l$  se dice que están en una misma **subcapa** :  $l = 0 \rightarrow s$ ,  $l = 1 \rightarrow p$ ,  $l = 2 \rightarrow d$ ,  $l = 3 \rightarrow f, \dots$  y luego pues se explicita a su vez el número  $m$ , así  $p_{-1}$  o  $p_{+1}$  o  $p_0$ .

Estas funciones tienen una parte imaginaria en los armónicos esféricos, por lo que habitualmente se trabaja con funciones de onda reales, con los armónicos esféricos reales ya vistos, y así usualmente se denominan con el número  $n$ , la letra asociada a  $l$ ,

y el subíndice de la proyección del armónico esférico, p.e:  $2p_x, 2p_y, 2p_z, 3d_{xz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{zy}, 3d_{z^2}$ .

$$\begin{aligned}
 \Psi_{100} \equiv \Psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\
 \Psi_{200} \equiv \Psi_{2s} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\
 \Psi_{210} \equiv \Psi_{2p_z} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta \\
 \Psi_{21x} \equiv \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \varphi \\
 \Psi_{21y} \equiv \Psi_{2p_y} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \varphi
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_{300} \equiv \Psi_{3s} &= \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0} \\
 \Psi_{310} \equiv \Psi_{3p_z} &= \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \cos \theta \\
 \Psi_{31x} \equiv \Psi_{3p_x} &= \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \varphi \\
 \Psi_{31y} \equiv \Psi_{3p_y} &= \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \sin \varphi \\
 \Psi_{320} \equiv \Psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 \Psi_{32xz} \equiv \Psi_{3d_{xz}} &= \frac{2^{1/2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\
 \Psi_{32yz} \equiv \Psi_{3d_{yz}} &= \frac{2^{1/2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\
 \Psi_{32x^2-y^2} \equiv \Psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\
 \Psi_{32xy} \equiv \Psi_{3d_{xy}} &= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\varphi
 \end{aligned}$$

## 4.5. Orbitales hidrogenoides y densidad electrónica.

Comentemos algo la solución completa de los átomos hidrogenoides. En principio, el cuadrado del modulo de la función está relacionada con la densidad de probabilidad, en el sentido de que el electrón, definido por el orbital  $\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$ , se encuentre en un elemento de volumen infinitesimal  $d\tau$  localizado en el punto  $(r, \theta, \varphi)$ , es:

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = |\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2$$

En coordenadas polares

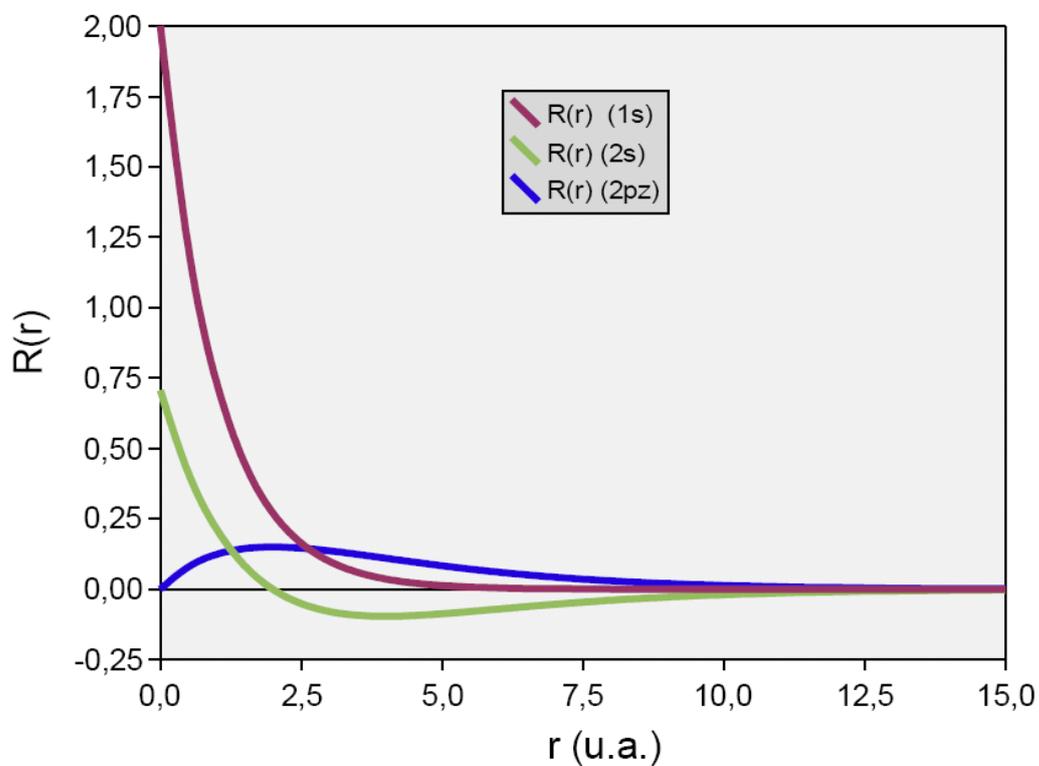
$$d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

y así la **densidad de probabilidad** de encontrar el electrón en una capa esférica de grosor  $dr$  y a una distancia  $r$  del núcleo será la integral en  $\theta$  y  $\varphi$  sobre todos sus posibles valores:

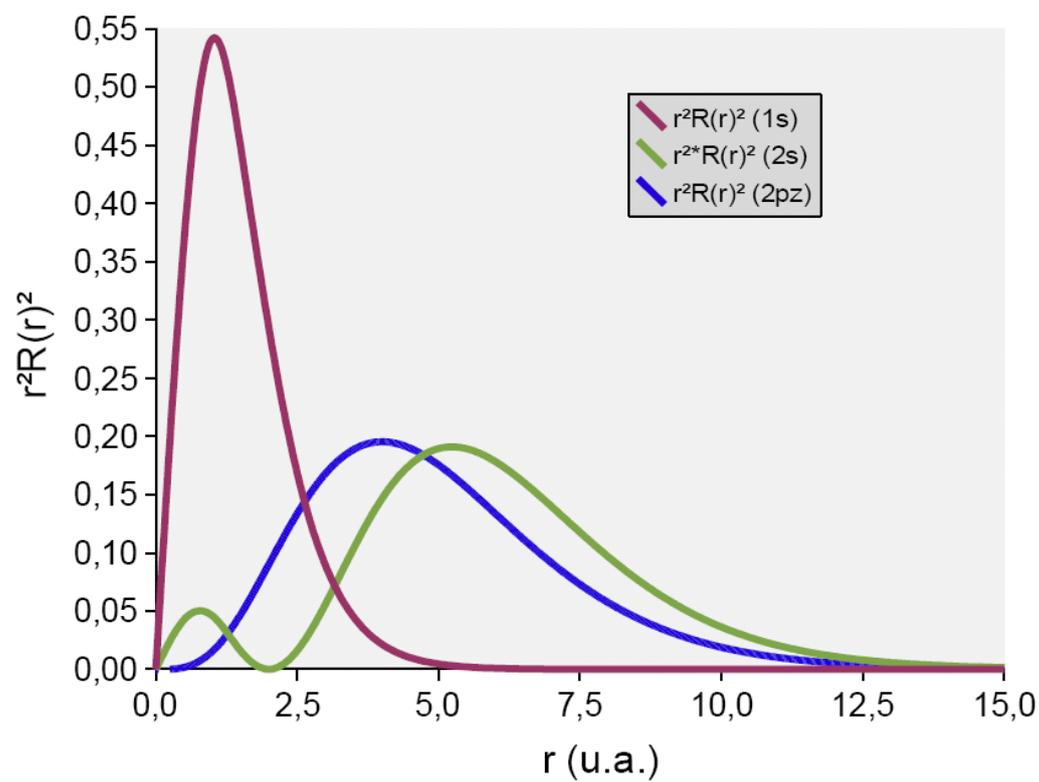
$$\begin{aligned}
& \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr = \\
& \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr = \\
& r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr
\end{aligned}$$

a la cantidad  $r^2 |R_{nl}(r)|^2$  se la denomina **función de distribución radial**, y proporciona la probabilidad de encontrar el electrón descrito por la función  $R_{nl}(r)$  en una esfera de radio interior  $r$  y exterior  $r + dr$ . Lógicamente, la integral de dicha función de distribución radial entre 0 e  $\infty$  me dará la probabilidad de encontrar el electrón en el espacio, que será 1.

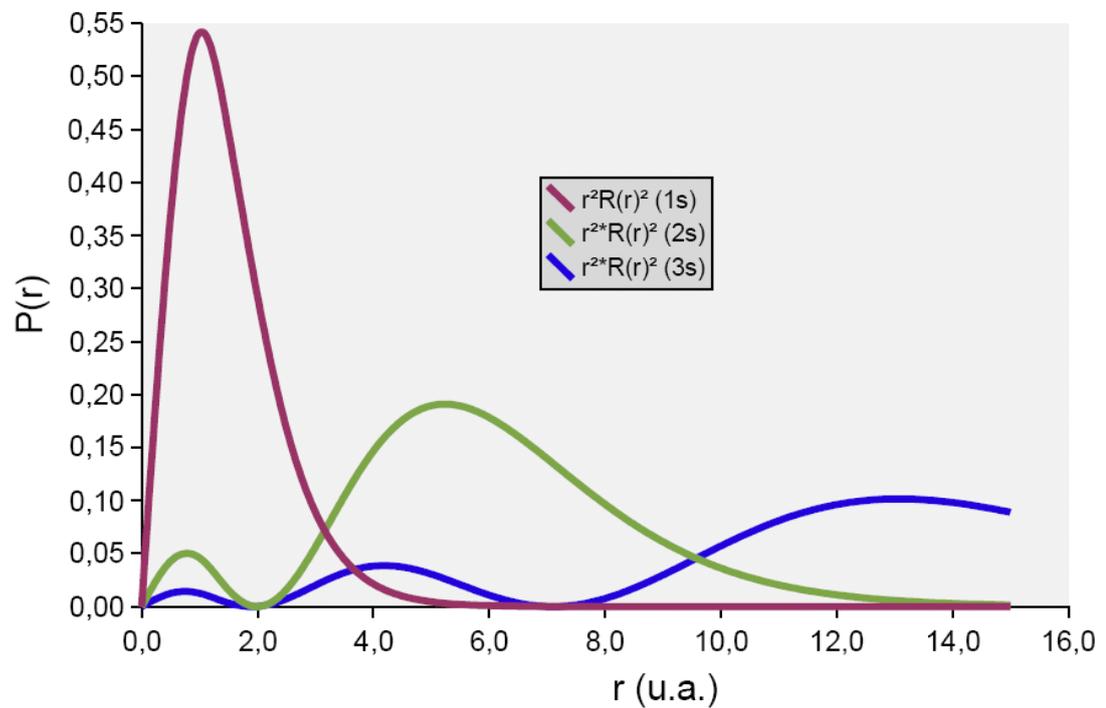
## R(r) para el H



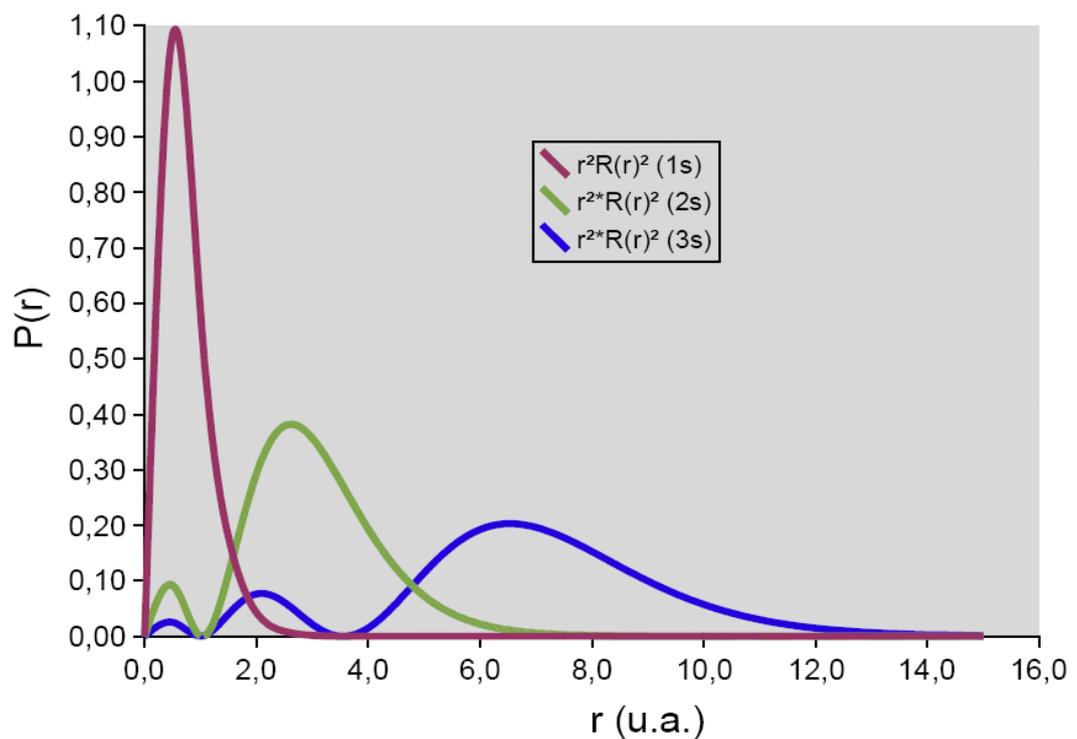
## Función de distribución radial del H



### Función de distribución radial - Hidrógeno



### Función de distribución radial - Helio+



En esta dirección tenéis una representación de los orbitales y de sus distribución radial: <http://www.falstad.com/qmatom/>

La **distancia más probable** será aquella para la que tenga el máximo, y para el 1s, este máximo se da a una distancia que es precisamente el radio de la órbita de más baja energía de la teoría de Bohr.

$$\langle r \rangle = \langle \Psi | r | \Psi \rangle = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] a_0$$

$$P_{1s}(r) = 4\pi r^2 e^{-2r} \quad \frac{\partial P_{1s}}{\partial r} = Cte(2r - 2r^2)e^{-2r} \rightarrow \text{Para } r = 0, r = 1 \text{ y } r = \infty \text{ es nula.}$$

En la gráfica tenéis otras representaciones para los orbitales 2s, en las que se ve como aparece un nodo (en la 3s aparecerían dos), y como el mayor máximo se desplaza a distancias mayores del núcleo. El **número de nodos** es n-1.

La representación de la función de distribución radial para los 2p, 3p y 3d están en las otras gráficas, y vemos como aparecen  $n - l - 1$  nodos.

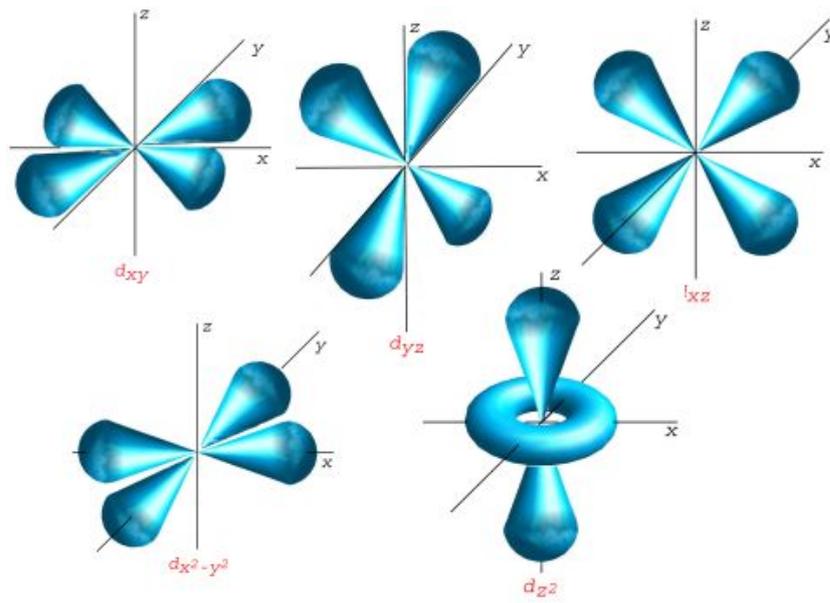
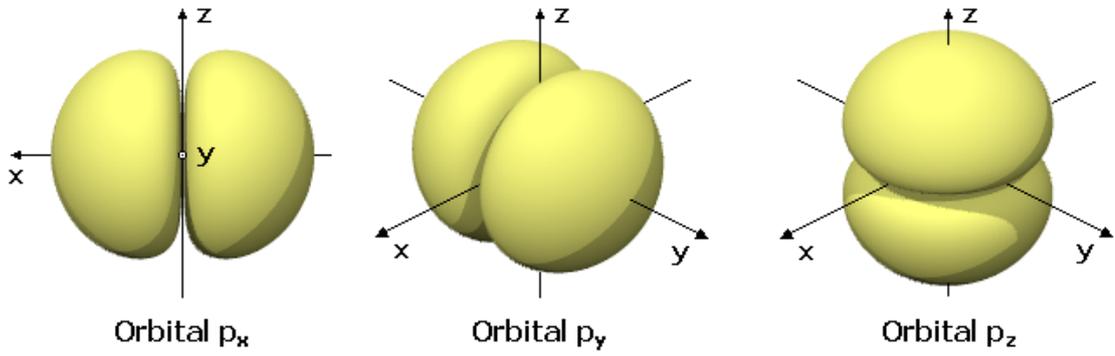
La forma en que **se representan los orbitales atómicos** es variada, las más usuales son las de emplear diagramas de sombreado proporcionales a la amplitud de la probabilidad, o representar la superficie para las cuales se tiene que dentro de ellas la probabilidad de encontrar el electrón es del 90 %, o el 99 %.

Respecto a la **forma de los orbitales**, los p, ya no tienen una simetría esférica como los s, si bien el orbital  $p_z$  ( $m_l = 0$ ) no presenta dependencia en  $\varphi$ , y tiene simetría respecto al eje z, y es a lo largo de este eje donde presenta su máxima densidad de probabilidad. La forma de estos orbitales, así como la de algunos **d** están en cualquier libro de texto (Ver p.e. el Atkins, o figuras del cap. 6 del Levine.) <sup>1</sup>

	$m_l = -3$	$m_l = -2$	$m_l = -1$	$m_l = 0$	$m_l = 1$	$m_l = 2$	$m_l = 3$
$l = 0$							
$l = 1$							
$l = 2$							
$l = 3$							

Cuadro 4.1: Representación de los armónicos esféricos reales, tomados de la página del Grupo de Química Cuántica de la Univ. de Oviedo, que ya no funciona.

<sup>1</sup>Ver y analizar la función de densidad de probabilidad del orbital 1s junto a la energía potencial y la energía total de dicho estado, para el Hidrógeno.



## 4.6. Unidades Atómicas

Antes de seguir con otros sistemas más complejos, es conveniente introducir un sistema de unidades adimensionales, utilizadas usualmente en Química Cuántica, en donde la longitud, la masa, la carga, el tiempo, la energía y el momento angular se expresan en unidades llamada UNIDADES ATÓMICAS<sup>2</sup>.

Así tenemos :

u.a. carga	$e$	=	$1.60217653 \cdot 10^{-19}$	C
u.a. masa	$m_e$	=	$9.1093826 \cdot 10^{-31}$	kg
u.a. longitud	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	=	0.5291772108	Å
u.a. energía (hartree)	$E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	=	27.211397	eV = $4.359748210 \cdot 10^{-18}$ J
u.a. momento angular	$\hbar$	=	$1.05457266 \cdot 10^{-34}$	J.s.
u.a. tiempo	$\frac{\hbar}{E_h} = \frac{a_0\hbar}{e^2}$	=	$2.41888 \cdot 10^{-17}$	s

Cuadro 4.2: Tabla de unidades atómicas.

Así, la energía del estado fundamental del  $H$  será<sup>3</sup>:

$$-\frac{Z^2 e^2}{2 \cdot 1^2 a_0} = -0.5 \text{ hartree} = 13.6057 \text{ eV} = 1312.75 \text{ kJ/mol} = 313.752 \text{ kcal/mol}$$

Como norma, se sustituye en las expresiones cuánticas, cada  $m_e$ ,  $a_0$ ,  $\hbar$  y  $e$  por 1. Y podremos expresar la energía potencial como  $\hat{V}(r) = -\frac{Z}{r}$  u.a. y la energía cinética

$$\hat{T} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right) \nabla^2 = -\frac{\nabla^2}{2} \text{ hartree}$$

<sup>2</sup>Datos tomados, en su mayoría, de *Booklet of Particle Physics*, AIP

<sup>3</sup> $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}$

## 4.7. Evidencia experimental del momento angular intrínseco o espín

Estructura fina del espectro de emisión del hidrógeno.

- El tratamiento mecano-cuántico realizado en las secciones anteriores es incompleto.
- Debido a diversos términos adicionales no incluidos en el Hamiltoniano se produce el desdoblamiento de las correspondientes líneas del espectro conformando su estructura fina.

Experimento de **Stern** y **Gerlach**. En 1922 estos dos científicos observaron que, al hacer pasar un haz de átomos de plata o alcalinos a través de un campo magnético no uniforme, se separaba en dos haces simétricos en la dirección del campo.

- Dicho experimento no podía ser explicado a partir de la Mecánica Clásica → el desdoblamiento debía ser continuo y simétrico respecto a la dirección original del haz.
- Tampoco podía ser explicado mediante la Mecánica Cuántica desarrollada hasta el momento pues sería necesario que el momento angular fuese distinto de cero, cosa que no sucedía para los átomos en cuestión.

Para justificar los resultados experimentales anteriores **Uhlenbeck** y **Goudsmit** propusieron en 1925 que, además de su momento angular orbital:

El electrón tiene un momento angular intrínseco denominado momento angular de espín o, simplemente, espín.

- En ocasiones se justifica el espín considerando que el electrón es una esfera cargada que rota (en inglés “spin”) alrededor de su eje.
- Sin embargo la imagen anterior es errónea pues el momento angular de espín no depende de los grados de libertad espaciales.
- El espín es un grado de libertad intrínseco de toda partícula microscópica que no tiene análogo clásico, siendo un concepto puramente mecano-cuántico.
- Surge de forma natural del **tratamiento mecano-cuántico relativista** desarrollado por Dirac en 1928.
- La complejidad de dicho tratamiento obliga a introducir el espín en Mecánica Cuántica no relativista mediante una serie de postulados adicionales a los del Tema 1.

Se postula que el momento angular de espín tiene asociado los correspondientes operadores  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  que están relacionados según

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (4.3)$$

y obedecen las siguientes reglas de conmutación:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z \quad [\hat{S}_x, \hat{S}^2] = 0$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x \quad [\hat{S}_y, \hat{S}^2] = 0$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \quad [\hat{S}_z, \hat{S}^2] = 0$$

y sus valores propios deben cumplir:

$$\hat{S}_z \Psi_{sm_s} = m_s \hbar \Psi_{sm_s} \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s$$

$$\hat{S}^2 \Psi_{sm_s} = s(s+1)\hbar^2 \Psi_{sm_s} \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

de manera que el electrón posee un momento magnético intrínseco dado por

$$\vec{\mu}_S = -g_e \frac{e}{2m_e c} \vec{S} \quad (4.4)$$

donde  $g_e = 2,0023$  es el denominado factor de Landé o ratio girodinámico del electrón.

Ahora bien, la experiencia indica que sólo puede presentar dos orientaciones, y ya que  $-s \leq m_s \leq s$ , variando  $m_s$  de unidad en unidad, el valor de  $s$  no puede ser entero, ya que tendría un número impar de rotaciones, y el único valor que puede tener es  $\frac{1}{2}$ , luego el valor propio de  $S^2$  será:

$$\hat{S}^2 \Psi_{sm_s} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \Psi_{sm_s} \quad |s| = \frac{1}{2} \sqrt{3} \hbar$$

y dos posibles valores para  $S_z$ :

$$\hat{S}_z \Psi_{sm_s} = \pm \frac{1}{2} \hbar \Psi_{sm_s} \quad m_s = \frac{1}{2} \hbar, -\frac{1}{2} \hbar$$

Consecuentemente, tendremos de dos distintas funciones propias, a las que denominaremos  $\alpha$  y  $\beta$ , y estas funciones solo pueden depender de una variable intrínseca, del espín  $\sigma$ . Además, estas funciones serán ortonormales, (pues  $\hat{S}_z$  es hermítico y tienen distintos valores propios).

$$\alpha = \Psi_{1/2, 1/2} \quad \beta = \Psi_{1/2, -1/2}$$

ya que ambos operadores conmutan estas funciones lo serán de  $\hat{S}_z$  y  $\hat{S}^2$ :

$$\int \alpha^2 d\sigma = 1 \quad \int \beta^2 d\sigma = 1$$

y por supuesto, podemos considerar los operadores escalera y ver como actúan, así como obtener el resultado de la aplicación del operador componente  $\hat{S}_x$   $\hat{S}_y$  :

$$\begin{aligned}\hat{S}_\pm &= \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y & \hat{S}_\mp \hat{S}_\pm &= \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 \mp \hbar \hat{S}_z \\ (\hat{S}_+ + \hat{S}_-)\beta &= \hbar\alpha & \hat{S}_x\beta &= \frac{1}{2}\hbar\alpha & \hat{S}_y\beta &= \frac{1}{2}i\hbar\alpha \\ (\hat{S}_+ - \hat{S}_-)\beta &= \hbar\alpha & \hat{S}_x\alpha &= \frac{1}{2}\hbar\beta & \hat{S}_y\beta &= \frac{1}{2}i\hbar\beta \\ \hat{S}_+\beta &= C_+\alpha = \hbar\alpha & \hat{S}_-\alpha &= C_-\beta = \hbar\beta\end{aligned}$$

Para acabar, decir que un electrón con espín  $\vec{s}$  se comporta de un modo semejante al que lo haría un momento magnético  $\vec{p}_s$

Toda partícula fundamental posee un espín específico.

Bosones: tienen espín entero. **Ejemplos:** piones ( $s = 0$ ) y fotones ( $s = 1$ ).

Fermiones: tienen espín semi-entero. **Ejemplos:** electrones, protones y neutrones ( $s = 1/2$ ).

El momento magnético de espín del electrón  $\vec{\mu}_s$  y la cuantización anterior explican la estructura fina de los espectros y la interacción con campos magnéticos, como en el experimento de Stern y Gerlach.

La función se describirá como  $\Psi(x, y, z, \sigma) = \Psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) \sigma(m_s)$  y se denominará espín-orbital.

Como  $\hat{H}$  es independiente del espín, la función que incorpora la coordenada de espín, sigue siendo función propia de  $\hat{H}$  y con el mismo valor propio.

Se nos va a duplicar el número de estados con la misma energía, la degeneración pasa de  $n^2$  a  $2n^2$ .



# Capítulo 5

## Métodos aproximados.

### Dificultad para resolver $\hat{H}\Psi = E\Psi$ en sistemas multielectrónicos.

Hasta aquí hemos hablado de problemas para los que hemos podido encontrar soluciones exactas, pero creo que los que hemos visto forman la lista de todos o casi todos los tipos de problemas físicos en que eso ocurre. Por desgracia al complicarse las interacciones, al aparecer tres o más cuerpos interaccionando, el problema no se puede descomponer exactamente en partes resolubles, es por esto que hay que buscar alguna alternativa para seguir adelante.

- Hasta el momento hemos estudiado sistemas en los que es posible resolver analíticamente y de forma exacta la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.
- Sin embargo, para átomos y moléculas con dos o más electrones la presencia del término de repulsión bielectrónica impide que el Hamiltoniano sea separable; por ejemplo, para el átomo de Helio se tiene que:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_{(1)}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{(2)}^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

- Debido a ello la ecuación de Schrödinger no se puede resolver analíticamente.
- En estos casos es necesario recurrir a técnicas matemáticas para obtener una solución aproximada a dicha ecuación.
- Para los estados estacionarios de un potencial independiente del tiempo dos de las más usadas son:
  - El método variacional.
  - La teoría de perturbaciones independiente del tiempo.

Esto no implica que las soluciones exactas no existan, sólo que no podemos encontrar una expresión analítica para la función de onda, como hemos encontrado para el Hidrógeno.

## 5.1. Métodos de variaciones.

Se basan en el [principio variacional](#), y pretende llegar a una función lo más próxima posible a la solución exacta del sistema estudiado, partiendo de una función de prueba modificable.

## 5.2. Principio variacional.

El Principio variacional dice que ”**dado un sistema cuyo hamiltoniano es  $\hat{H}$ , si  $\phi$  es cualquier función normalizada que se comporta bien y satisface las condiciones de contorno, o condiciones límite del problema, entonces:**

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_0$$

siendo  $E_0$  el autovalor más bajo posible de  $\hat{H}$ .”

Es decir, esto nos indica que cualquier función normalizada definida bien para un problema, nos va a proporcionar un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental.

La [prueba](#) de este teorema es muy sencilla. Consideremos que la función está normalizada :

$$\langle \phi | \hat{H} - E_0 | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - \langle \phi | E_0 | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - E_0$$

si [expandimos](#)  $\phi$  en una serie de autofunciones de  $\hat{H}$ ,  $\{\Psi_i\}$ , tendremos:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H} - E_0 | \phi \rangle &= \left\langle \sum_i c_i \Psi_i \left| \hat{H} - E_0 \right| \sum_j c_j \Psi_j \right\rangle = \\ &= \left\langle \sum_i c_i \Psi_i \left| \sum_j (E_j - E_0) c_j \Psi_j \right. \right\rangle = \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0) \end{aligned}$$

tenemos que  $c_i^* c_i \geq 0$ , y por definición:  $E_i \geq E_0$ , luego:

$$\langle \phi | \hat{H} - E_0 | \phi \rangle \geq 0 \Rightarrow \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - E_0 \geq 0 \Rightarrow \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_0$$

y  $E = E_0$  sólo si  $\phi = \Psi_0$ .

El método variacional, o aplicación de este teorema es igual de simple, en principio. Se toma una función de prueba normalizada  $\Phi$  que dependa de uno varios parámetros ( $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ ). Se obtiene la función **INTEGRAL VARIACIONAL**:

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

que dependerá de esos mismos parámetros, y se minimiza la función  $W$  ( $\frac{\partial W}{\partial \lambda_i} = 0$ ), respecto a los parámetros, con lo que el resultado será el más próximo al más bajo autovalor, y la correspondiente función  $\Phi$  será una aproximación a la correspondiente autofunción.

### 5.3. Funciones variacionales lineales: Ecuación secular.

Esta aplicación del método variacional sólo da información sobre el estado fundamental ( $E_0$  y  $\Psi_0$ ), nos interesa ver si es posible extenderlo a la obtención de las energías y las función de onda de estados excitados.

Un tipo de función variacional ampliamente utilizada es la función variacional lineal, que es una combinación de  $n$  funciones linealmente independientes:

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_i^n c_i f_i$$

donde  $c_i$  son los coeficientes a obtener por métodos variacionales, y donde  $f_i$  cumple las condiciones límite del problema, es decir están bien condicionadas. Nos limitaremos en el tratamiento al entorno de las funciones reales, es decir con funciones y coeficientes reales, aunque el resultado es ampliable a complejos.

Tenemos que

$$\langle \phi | \phi \rangle = \left\langle \sum_j^n c_j f_j \mid \sum_k^n c_k f_k \right\rangle = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k \langle f_j | f_k \rangle = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk}$$

y

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \left\langle \sum_j^n c_j f_j \mid \hat{H} \mid \sum_k^n c_k f_k \right\rangle = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk}$$

El valor esperado de la energía, o INTEGRAL VARIACIONAL, será:

$$W = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

hemos de minimizar  $W$ , que dependerá de  $n$  variables  $\{c_i\}$ :

$$W \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk}$$

Una condición necesaria para que sea mínimo es que :

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad /i = 1, 2, \dots, n$$

y haciendo la derivada respecto a cada uno de los  $c_i$ , tendremos  $n$  ecuaciones:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk}$$

pero

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \sum_j^n \sum_k^n \frac{\partial}{\partial c_i} (c_j c_k) S_{jk} =$$

$$\sum_j^n \sum_k^n (c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i}) S_{jk}$$

y como los  $c_i$  son variables independientes, tan sólo para  $c_j = c_i$  se verifica que  $\frac{\partial c_i}{\partial c_i} = 1$ , mientras que el resto será igual a cero, o sea:  $\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij}$ , luego

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \sum_k^n c_k S_{ik} + \sum_j^n c_j S_{ji}$$

Pero  $S_{ij} = S_{ji}^*$ , y si las funciones son reales, entonces  $S_{ij} = S_{ji}$ , por lo que

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = 2 \sum_k^n c_k S_{ik}$$

Igualmente, para el termino de la derecha, ya que  $\hat{H}$  es hermítico:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk} = 2 \sum_k^n c_k H_{ik}$$

así pues, si  $\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \Rightarrow$

$$2W \sum_k^n c_k S_{ik} = 2 \sum_k^n c_k H_{ik} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n$$

$$\sum_k^n [(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n$$

tenemos un conjunto de  $\mathbf{n}$  ecuaciones con  $\mathbf{n}$  incógnitas, las cuales para tener una solución distinta de la trivial, debe tener el determinante de los coeficientes igual a cero, (el determinante de los coeficientes de las  $\mathbf{n}$  variables debe ser nulo):

$$| H_{ik} - S_{ik}W | = 0$$

que se conoce con el nombre de **determinante secular**.

El desarrollo del determinante nos proporciona una ecuación algebraica de grado  $\mathbf{n}$  en la incógnita  $\mathbf{W}$ , que lógicamente tendrá  $\mathbf{n}$  raíces (que serán reales), que se pueden agrupar en orden creciente:

$$W_0 \leq W_1 \leq W_2 \dots \dots \leq W_{n-1}$$

y si enumeramos los estados del sistema en orden de energías crecientes:

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots \dots \leq E_{n-1}$$

por el teorema variacional ( o de Eckart ),  $W_0 \geq E_0$ , pero además, MacDonald demostró que  $E_1 \leq W_1, E_2 \leq W_2, \dots, E_{n-1} \leq W_{n-1}$ .

Si ahora queremos la función de onda de cada estado ( $m$ ), debemos sustituir en las ecuaciones originales:

$$\sum_k^n [(H_{ik} - S_{ik}W_m)c_{km}] = 0 \text{ para } i = 1, 2, \dots, n$$

el valor  $W_m$  del estado  $m$  en que estemos interesados y obtener los coeficientes, que como ya vimos, nos quedarán en función de uno de ellos, y para determinarlo recurriremos a normalizar la función.

## 5.4. Teoría de perturbaciones.

Los métodos perturbativos parten de la solución conocida de un problema simple, y por la consideración de ligeras perturbaciones en el sistema, intentan obtener una solución para su sistema real, como es lógico la principal suposición es que dicha modificación va a ser pequeña comparada con el sistema original, ya que sino, la solución de uno no se parecería nada a la del original sin perturbar.

Supongamos que tenemos un sistema cuya función de onda no conocemos, y tal que la solución de la ecuación  $\hat{H}\Psi_n = E\Psi_n$  no se puede resolver.

Pues supongamos que sin embargo, el hamiltoniano de ese sistema  $\hat{H}$  es ligeramente diferente del de otro sistema  $\hat{H}^0$ , tal que la solución de la ecuación  $\hat{H}^0\Psi_n^0 = E^0\Psi_n^0$  es posible de resolver, y conocemos sus soluciones, que serán un conjunto de funciones que nos definen un conjunto de estados  $\{\Psi_n^0\}$  cuya energía viene dada por  $\{E_n^0\}$ .

A partir de ahora, vamos a llamar a este sistema, **sistema sin perturbar**, y al otro en cuya solución estamos interesados, **sistema perturbado**. Tendremos entonces que

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$$

siendo  $\hat{H}^1$  la **perturbación** que introducimos o debemos introducir.

Lo que vamos a hacer es intentar obtener un relación entre las funciones propias del sistema perturbado y las del sistema sin perturbar. La forma de hacerlo es simulando que la perturbación se va haciendo paulatinamente, lo cual en lenguaje matemático equivale a multiplicar la perturbación por un parámetro  $\lambda$  y sumarla al hamiltoniano sin perturbar:

### 5.4.1. Desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger.

El desarrollo que vamos a seguir se conoce como de Rayleigh-Schrödinger, y se aplica a estados no degenerados independientes del tiempo. Consideremos

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}^1$$

como es lógico, para  $\lambda = 0$ , el sistema será el no-perturbado, y después podemos aumentar el valor de  $\lambda$  hasta  $\lambda = 1$ , en que tendremos el  $\hat{H}$  del sistema perturbado.

Claro está, si el  $\hat{H}$  depende de  $\lambda$ , el lógico pensar que la función de onda  $\Psi_n$  y los valores propios  $E_n$  dependerán también de  $\lambda$ , con lo que los puedo desarrollar en una serie de Taylor de potencias de  $\lambda$ :

$$\Psi_n = \Psi_n |_{\lambda=0} + \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots$$

$$E_n = E_n |_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots$$

Por hipótesis, si  $\lambda = 0$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 \quad E_n = E_n^0$$

y si tomamos el criterio de denominar :

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \frac{1}{k!} \quad E_n^{(k)} = \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \frac{1}{k!}$$

entonces :

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} \lambda + \Psi_n^{(2)} \lambda^2 + \Psi_n^{(3)} \lambda^3 + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \lambda + E_n^{(2)} \lambda^2 + E_n^{(3)} \lambda^3 + \dots$$

Es decir, la función de onda estará formada por la función de onda sin perturbar, más unas correcciones de primer orden, segundo, tercero, etc, e igualmente ocurre con la energía. Sustituyendo en la ecuación secular:

$$\hat{H} \Psi_n = E \Psi_n$$

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}^1)(\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} \lambda + \Psi_n^{(2)} \lambda^2 + \Psi_n^{(3)} \lambda^3 + \dots) =$$

$$(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \lambda + E_n^{(2)} \lambda^2 + E_n^{(3)} \lambda^3 + \dots)(\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} \lambda + \Psi_n^{(2)} \lambda^2 + \Psi_n^{(3)} \lambda^3 + \dots)$$

$$(\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} + \hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} \lambda + \hat{H}^0 \Psi_n^{(2)} \lambda^2 + \dots + \lambda \hat{H}^1 \Psi_n^{(0)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(1)} \lambda^2 + \hat{H}^1 \Psi_n^{(2)} \lambda^3 + \dots) =$$

$$(E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} \lambda + \dots + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} \lambda + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} \lambda^2 + \dots + E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} \lambda^2 + \dots)$$

y agrupando por potencias de  $\lambda$  quedará:

$$(\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}) + \lambda(\hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)})$$

$$+ \lambda^2(\hat{H}^0 \Psi_n^{(2)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)}) + \lambda^3(\dots) = 0$$

Como  $\lambda$  es un parámetro arbitrario, los coeficientes de  $\lambda$  deben ser igual a cero por separado y nos queda :

$$\begin{aligned}
\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} &= E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \\
(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} &= (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(0)} \\
(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} &= E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(1)} \\
\dots &= \dots
\end{aligned}$$

La primera ecuación es la ecuación secular del sistema sin perturbar, cuya solución conocemos.

En la [segunda ecuación](#) ya aparecen las correcciones de primer orden a la función y a la energía, tratemos de ver como son.

Tenemos que  $\hat{H}^0$  es hermítico, y el conjunto de funciones propias del sistema sin perturbar formarán un conjunto completo ortonormal, por lo que podemos desarrollar  $\Psi_n^{(1)}$  como una combinación de dichas funciones:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_j a_j \Psi_j^{(0)}$$

Con lo que tendremos:

$$\begin{aligned}
\sum_j a_j (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_j^{(0)} &= (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(0)} \\
\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_j^{(0)} &= (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(0)}
\end{aligned}$$

Si [premultiplicamos por  \$\Psi\_m^{\(0\)\*}\$](#)  e integramos en todo el espacio:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_m^{(0)} | \sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) | \Psi_j^{(0)} \rangle &= \langle \Psi_m^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) | \Psi_n^{(0)} \rangle \\
\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle &= E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \\
\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} &= E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \Rightarrow \\
a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) &= E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle
\end{aligned}$$

Podemos considerar dos situaciones, una que **m=n**, con lo que :

$$0 = E_n^{(1)} - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \Rightarrow E_n^{(1)} = H_{nn}^1$$

Antes de seguir necesitamos hablar de (o sólo recordar?) la representación matricial de un operador para una base dada (Un conjunto de funciones).

P.e.:  $\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3\}$  La representación matricial de un operador, p.e.  $\hat{H}$ , será la siguiente:

$$\hat{H} \rightarrow \mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{32} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{pmatrix} \quad / H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$$

y continuando, para  $\lambda = 1$ , en una primera aproximación:

$$E_n \cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + H_{nn}^1$$

La otra posible consideración es que  $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$ , entonces:

$$a_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = -H_{mn}^1$$

y como no es degenerada y  $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$ ,  $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$  y  $a_m = \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} a_m \Psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}$$

donde el sumatorio se extiende para todo  $\mathbf{m}$  distinto de  $\mathbf{n}$ , asignando al coeficiente  $a_n$  el valor cero, ya que la función  $\Psi_n^{(0)}$  ya forma parte de la función del sistema y lo único que haría sería modificarnos el coeficiente, que después habría que recalculara, junto con los otros para normalizar la función total del sistema perturbado. Así pues la distorsión en la función de onda está descrita por la combinación de todos los estados del sistema, excepto de aquel en el que estamos interesados. Nos queda que para  $\lambda = 1$ :

$$\Psi_n \cong \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}$$

Podemos igualmente considerar otras correcciones de orden mayor, así por ejemplo la corrección de segundo orden a la energía:

De nuevo podemos suponer que

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_j b_j \Psi_j^{(0)}$$

y sustituyendo esta expresión en la ecuación tercera anterior:

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \sum_j b_j \Psi_j^{(0)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(1)}$$

$$\sum_j b_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_j^{(0)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(1)}$$

de nuevo premultiplicando por  $\Psi_m^{(0)*}$  e integrando en todo el espacio:

$$\sum_j b_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

Si ahora consideramos  $\mathbf{m}=\mathbf{n}$  :

$$0 = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle - \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

y sustituyendo  $\Psi_n^{(1)}$  por el sumatorio:  $\sum_{k \neq n} a_k \Psi_k^{(0)}$

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq n} \langle \Psi_n^{(0)} | a_k | \Psi_k^{(0)} \rangle = \sum_{k \neq n} a_k \delta_{nk} = 0$$

y

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{H_{kn}^1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_k^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{H_{kn}^{(1)} H_{nk}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

como  $\hat{H}^1$  es hermítico, se puede escribir:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H_{kn}^1|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

por lo que

$$E_n \cong E_n^{(0)} + H_{nn}^1 + \sum_{k \neq n} \frac{|H_{kn}^1|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Vemos que para el conocimiento de la corrección energética de segundo orden es preciso conocer la corrección a la función de onda de primer orden; en general, para conocer la corrección de orden  $n$  a la energía, debemos conocer la de orden  $n-1$  a la función.

## 5.5. Aplicaciones de los métodos aproximados en Química Cuántica.

### ▪ Método Variacional.

- Aproximación OM-CLOA: Expansión de los Orbitales Moleculares como Combinación de Orbitales Atómicos. Se aplica en la mayor parte de los métodos de Química Cuántica: Hartree-Fock, Hückel, Interacción de Configuraciones, ...)

### ▪ Método Perturbativo.

- Correcciones perturbativas a partir de la solución Hartree-Fock (Møller-Plesset)
- Cálculo de pequeñas correcciones a la energía:
  - Efecto Stark: Modificación de la energía al aplicar un campo eléctrico, (cálculo de la interacción de dicho campo con las cargas de los núcleos y los electrones)
  - Efecto Zeeman: Modificación de la energía al aplicar un campo magnético, (cálculo de la interacción de dicho campo con el momento angular del electrón, tanto orbital como de espín)

- Estructura fina de espectros: Corrección de niveles de energía debida al acoplamiento espín-órbita, o a correcciones relativistas a la energía cinética de los electrones.

# Capítulo 6

## Estructura de átomos polielectrónicos.

### 6.1. El átomo de Helio.

De los átomos polielectrónicos, el que tiene menor número de electrones es el Helio y su serie ISO-electrónica, que poseen un núcleo positivo, que en el caso del He tiene una carga positiva de 2 u.a., y dos electrones. Hemos de estudiar un sistema de tres cuerpos ligados entre si por un potencial de tipo culombiano.

Antes de nada, el Helio existe, es estable, y disponemos de ciertos datos experimentales, como son sus potenciales de ionización:

$$PI_{He} = 24.588 \text{ eV} = 0.9036 E_h \quad PI_{He^+} = 54.418 \text{ eV} \approx 2.0 E_h$$

Es decir, que la energía del átomo de Helio se puede considerar como  $-2.9036 E_h$ .

El Hamiltoniano, en unidades atómicas y una vez considerado el núcleo en reposo, (recordar la separación del movimiento interno del movimiento del centro de masas y sus implicaciones), lo podemos escribir como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

que se puede expresar como:

$$\hat{H} = \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{tal que} \quad \hat{h}_i^0 = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

Es decir tenemos una suma de dos términos correspondientes a cada uno de los electrones y un término ( $1/r_{12}$ ) de interacción entre los dos electrones; y este término va a ser el que nos haga la vida imposible a los químicos teóricos, ya que por su causa no es posible obtener soluciones analíticas para el problema:

$$\hat{H}\Psi_n(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = E_n \Psi_n(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

Así pues no es un problema de seis variables independientes, sino de seis variables ligadas. Daros cuenta de que conceptualmente no hay ningún problema, pero si lo hay matemáticamente.

Consideremos como **función de prueba** una solución de orden cero, que sería aquella que puedo obtener olvidándome de la interacción entre los electrones, lo que implica la consideración de que los electrones son independientes. Entonces:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 \quad \Psi_n^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n_1}(\vec{r}_1)\phi_{n_2}(\vec{r}_2)$$

tal que

$$\left. \begin{array}{l} \hat{h}_1^0 \phi_{n_1}(\vec{r}_1) = \varepsilon_{n_1}^0 \phi_{n_1}(\vec{r}_1) \\ \hat{h}_2^0 \phi_{n_2}(\vec{r}_2) = \varepsilon_{n_2}^0 \phi_{n_2}(\vec{r}_2) \end{array} \right\} \Rightarrow E_n^{(0)} = \varepsilon_{n_1}^0 + \varepsilon_{n_2}^0, \text{ y} \quad \hat{H}^0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0$$

y esas ecuaciones ya las conocemos y son las del átomo de hidrogenoide de carga  $Z$ , y sus energías son

$$\varepsilon_{n_1}^0 = -\frac{Z^2}{2n_1^2} \quad \varepsilon_{n_2}^0 = -\frac{Z^2}{2n_2^2}$$

que para el estado fundamental será :  $n_1 = n_2 = 1$

$$E_1^0 = -Z^2 = -4.0 E_h$$

y su función de onda por lo tanto tendrá la forma:

$$\Psi_1^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

Este resultado nos proporciona una energía para el He, que aunque es del mismo orden que la experimental, ( $-2.9036 E_h$ ), presenta unas diferencias considerables, ( $\cong 38\%$  de error).

Pero claro, no he considerado la repulsión interelectrónica, y por lo que parece es importante. Podríamos optar por buscar soluciones simples para suplir esta omisión, por ejemplo la modificación de  $Z$ , es decir emplear otra  $Z'$  tal que  $Z'^2 = 2.9036 \Rightarrow Z' \cong 1.70$ , que como vemos es distinta de 2. Podríamos buscarle una explicación lógica a esto, diciendo que un electrón no ve realmente una carga puntual de 2, sino algo menor, ya que está apantallado por el otro electrón, y viceversa. Entonces, a esa diferencia entre  $Z$  y  $Z'$  es igual a  $S$  se la denominaría constante de apantallamiento, y a  $Z'$  la carga nuclear efectiva, con lo que tendría de alguna forma simulado el efecto de no considerar la repulsión interelectrónica. La función de onda me quedaría como:

$$\Psi_1^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z'^3}{\pi} e^{-Z'(r_1+r_2)}$$

Y esto nos resuelve el problema para la energía, pero si ahora mido la energía necesaria para desligar a un electrón del resto del sistema, o su potencial de ionización, tendré que es :

$$E_{n_1} = -\frac{Z'^2}{2n_1^2} \quad \text{y} \quad E_1 = -\frac{Z'^2}{2} = -1.4525,$$

que debe coincidir con su potencial de ionización experimental.

Sin embargo, sabemos que el  $P.I. = E_{He^+} - E_{He}$ , donde  $E_{He^+}$  lo conocemos exactamente (átomo hidrogenoide), y vale  $-2 E_h$ , con lo que  $P.I. = 0.9036 E_h$ , no  $1.4557 E_h$ .

Por lo tanto, esto de eliminar la repulsión electrónica no nos conduce a soluciones aceptables, a parte de su particular tratamiento, que no convence mucho<sup>1</sup>.

Hagamos uso de las aproximaciones ya estudiadas anteriormente, es decir de los métodos perturbativos o variacionales. Comencemos con el **perturbativo**, para lo cual partamos del sistema antes descrito de dos electrones independientes como sistema no perturbado:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 \quad \Psi_n^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n1}(\vec{r}_1)\phi_{n2}(\vec{r}_2)$$

donde  $\{\phi_n\}$  es un conjunto completo ortonormal, tal que

$$\left. \begin{array}{l} \hat{h}_1^0 \phi_{n1}(\vec{r}_1) = \varepsilon_{n1}^0 \phi_{n1}(\vec{r}_1) \\ \hat{h}_2^0 \phi_{n2}(\vec{r}_2) = \varepsilon_{n2}^0 \phi_{n2}(\vec{r}_2) \end{array} \right\} \Rightarrow E_n^{(0)} = \varepsilon_{n1}^0 + \varepsilon_{n2}^0 \quad \text{y} \quad \hat{H}^0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0$$

y consideremos ahora el  $\hat{H}$  perturbado:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad \text{tal que} \quad \hat{H}' = 1/r_{12}$$

que es precisamente el  $\hat{H}$  de nuestro sistema. Como sabéis:

$$E_1^{(1)} = \langle \Psi_1^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_1^{(0)} \rangle = \int \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{1s}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8} Z$$

por lo que  $E_1 \approx E_1^0 + E_1^{(1)} = -4 + 1.25 = -2.75 E_h$ ,  $\simeq 5.3\%$  de error.

No es precisamente el experimental, pero ya es del orden y eso que sólo hemos empleado el primer término perturbativo.

$$E_1^{(2)} = -0.1577 E_h, \quad \rightarrow E_1 \approx -2.9077 E_h$$

De todas formas, la corrección perturbativa es de un valor considerable respecto al sistema no perturbado, por lo que su aplicación en este caso es discutible.

Antes de seguir, repasemos la expresión de la energía, en ella vemos que hay dos términos mono-electrónicos, y otro bielectrónico, y este bielectrónico, que se puede escribir de esta forma, para el caso anterior del estado fundamental:

$$\langle \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) \rangle = [\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(1) || \phi_{1s}(2)\phi_{1s}(2)] = J$$

Se denomina integral de Coulomb, se representa por la letra  $J$ , y tiene una interpretación física muy clara,  $\phi_{1s}^*(1)\phi_{1s}(1) = |\phi_{1s}(1)|^2$  es la densidad de probabilidad de encontrar el electrón en un diferencial de volumen  $d\tau_1$ , y se puede relacionar con la carga asociada a esa región, o densidad electrónica en el punto  $\mathbf{r}_1$ , por otro lado

<sup>1</sup>Se podría haber hecho:  $\langle \Psi_1^0 | \hat{H} | \Psi_1^0 \rangle = W$ , y  $\frac{\partial W}{\partial Z} = 0$

$\phi_{1s}^*(\mathbf{2})\phi_{1s}(\mathbf{2}) = |\phi_{1s}(\mathbf{2})|^2$  es la carga asociada al elemento de volumen  $d\tau_2$ , por lo que la integral  $J$  es el valor esperado de la energía potencial de interacción de un electrón en un orbital hidrogenoide  $\phi_{1s}(\mathbf{1})$ , con otro electrón en un orbital  $\phi_{1s}(\mathbf{2})$ , que este caso son el mismo orbital, pero que bien podrían ser distintos:

$$\langle \mathbf{a}(\mathbf{1})\mathbf{b}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{a}(\mathbf{1})\mathbf{b}(\mathbf{2}) \rangle = [\langle \mathbf{a}(\mathbf{1})\mathbf{a}(\mathbf{1}) || \mathbf{b}(\mathbf{2})\mathbf{b}(\mathbf{2}) \rangle] = J_{ab}$$

Volviendo sobre la función de onda empleada, vemos que es un producto de funciones de onda mono-electrónicas, es decir, referidas a una sola partícula cada una de ellas. Este tipo de funciones pertenecen al **modelo de partículas independientes**, y se caracterizan porque no aparece en ellas ninguna variable interelectrónica ( $r_{12}$ ).

### 6.1.1. Estados excitados del Helio.

Una nueva cuestión surge si analizamos los estados excitados del helio, y consideramos el modelo de partículas independientes para resolverlo, podemos partir entonces del producto de funciones ortonormales hidrogenoides:

$$\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\vec{r}_1) \phi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\vec{r}_2) = \mathbf{a}(\mathbf{1})\mathbf{b}(\mathbf{2})$$

pero igualmente podemos partir de esta otra:

$$\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\vec{r}_1) \phi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\vec{r}_2) = \mathbf{b}(\mathbf{1})\mathbf{a}(\mathbf{2})$$

ya que a ambas les corresponde la misma energía en el sistema no perturbado.

$$\varepsilon_n^0 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad \varepsilon_{1s}^0 = -2 E_h \quad \varepsilon_{2s}^0 = \varepsilon_{2p}^0 = -0.5 E_h$$

A estas funciones las denominaremos  $\mathbf{a}(\mathbf{1})\mathbf{b}(\mathbf{2})$  y  $\mathbf{b}(\mathbf{1})\mathbf{a}(\mathbf{2})$  respectivamente y las energías para el sistema no perturbado será  $\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0$ .

Para resolver el problema, podemos aplicar la teoría perturbativa para estados degenerados (que no hemos visto en clase), o bien la teoría variacional, con dos funciones de prueba:  $\Phi_1, \Phi_2$ ,

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = C_1 \Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + C_2 \Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

La aplicación del método variacional nos lleva al siguiente conjunto de ecuaciones lineales homogéneas:

$$\left\{ \begin{array}{l} (H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 = 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 = 0 \end{array} \right\}$$

Y resolviendo el determinante secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

tal que

$$H_{11} = \langle \Phi_1 \hat{H} \Phi_1 \rangle = \int a(1)b(2) \left( \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} \right) a(1)b(2) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$\int a(1)\hat{h}_1 a(1) d\tau_1 + \int b(2)\hat{h}_2 b(2) d\tau_2 + \int a(1)b(2) \frac{1}{r_{12}} a(1)b(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$H_{11} = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J_{ab} \quad H_{22} = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J_{ab}$$

$$H_{12} = \langle \Phi_1 \hat{H} \Phi_2 \rangle = \int a(1)b(2) \left( \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} \right) a(2)b(1) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$(\varepsilon_b^0 + \varepsilon_a^0) \int a(1)b(2)a(2)b(1) d\tau_1 d\tau_2 + \int a(1)b(2) \frac{1}{r_{12}} a(2)b(1) d\tau_1 d\tau_2 = K = H_{21}$$

$$J_{1s2s} = 0.4197 E_h \quad K_{1s2s} = 0.0437 E_h$$

$$J_{1s2p} = 0.4855 E_h \quad K_{1s2p} = 0.0342 E_h$$

de esta última integral, el primer término es nulo, ya que los orbitales  $a$  y  $b$  son ortogonales, pero el segundo no tiene por que ser cero, y se denomina integral de intercambio  $K$ , cuya interpretación física no se puede hacer desde un punto de vista clásico, es por lo tanto un término cuántico, es como una corrección de la mecánica cuántica a la integral de Coulomb  $J$ .

$$J \geq 0.0 \quad K \geq 0.0 \quad y \quad J \geq K$$

$$K = \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(2)b(1) \rangle = [a(1)b(1) || a(2)b(2)]$$

El determinante entonces queda como:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} =$$

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J) - E & K \\ K & (\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J) - E \end{vmatrix} = 0$$

y sus soluciones son:

$$(\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - E)^2 - K^2 = 0 \Rightarrow (\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - E + K)(\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - E - K) = 0$$

$$E_+ = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J + K \quad E_- = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - K$$

Volvemos al conjunto de ecuaciones que surgían de la aplicación del método variacional:

$$\begin{cases} (H_{11} - E)C_1 + (H_{12})C_2 = 0 \\ (H_{21})C_1 + (H_{22} - E)C_2 = 0 \end{cases}$$

Y sustituimos cualquiera de las soluciones encontradas, p.e.  $E_-$  :

$$(\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - (\varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - K)C_{1-} + (K)C_{2-} = 0 \implies C_{2-} = -C_{1-}$$

Luego

$$\Psi_-(1, 2) = C_{1-}(a(1)b(2) - b(1)a(2)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a(1)b(2) - b(1)a(2))$$

donde el valor de  $C_{1-}$  se ha obtenido por la condición de normalización.

Así nos queda:

$$E_+ = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J + K \quad \Psi_+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a(1)b(2) + b(1)a(2))$$

$$E_- = \varepsilon_a^0 + \varepsilon_b^0 + J - K \quad \Psi_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a(1)b(2) - b(1)a(2))$$

- Indistinguibilidad de los electrones.
- $K$  tiene un valor positivo menor que  $J$ .

En primer lugar, aquí tenéis un caso donde la degeneración para las dos distintas funciones de onda del sistema no perturbado ha desaparecido, apareciendo un gap (salto) de energía de  $2K$  entre los dos niveles en el sistema perturbado

Vemos que la función  $\Psi_-$  se hace cero cuando  $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$ , es decir que en ese punto  $\Psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$  y la probabilidad de encontrar los dos electrones juntos es cero, y es un efecto de la mecánica cuántica, que no tiene nada que ver con las cargas del electrón.

Otra característica que quiero que veáis es el hecho de que mientras la función  $\Psi_+$  es **simétrica respecto al intercambio de dos electrones**, la función  $\Psi_-$  es **antisimétrica**:

$$\Psi_+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1)b(2) + b(1)a(2)] \xleftrightarrow{1 \rightarrow 2} \frac{1}{\sqrt{2}}[a(2)b(1) + b(2)a(1)] = \Psi_+(1, 2)$$

$$\Psi_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1)b(2) - b(1)a(2)] \xleftrightarrow{1 \rightarrow 2} \frac{1}{\sqrt{2}}[a(2)b(1) - b(2)a(1)] = -\Psi_-(1, 2)$$

## 6.2. Principio de antisimetría de Pauli.



Wolfgang Pauli.

Nacido el 25 April 1900 in Vienna, Austria.

Falleció el 15 Dec 1958 in Zurich, Switzerland

Hasta ahora, tan sólo hicimos mención de la existencia de otra propiedad en los electrones, la cual surgía del tratamiento relativista de la Mecánica Cuántica, y que explicaba diversos efectos experimentales, era el **espín electrónico**.<sup>2</sup>

Hemos visto que la función de orden cero para el estado fundamental la podíamos escribir como  $\Psi = \phi_{1s}(\mathbf{1}) \phi_{1s}(\mathbf{2})$ . Para tener en cuenta el espín, debemos multiplicar la parte espacial por la de espín, y como tenemos el producto de dos electrones, tendremos el producto de dos funciones de espín. Ya que cada electrón tiene dos posibles estados de espín, es decir puede venir descrito por cualquiera de las dos funciones de espín  $\alpha$  o  $\beta$ , tendremos las cuatro posibilidades siguientes:

$$\begin{array}{cccc}
 \alpha(1)\alpha(2) & \beta(1)\beta(2) & \alpha(1)\beta(2) & \beta(1)\alpha(2) \\
 \\
 \phi_1 = \alpha(1)\alpha(2) & & \phi_2 = \beta(1)\beta(2) & \\
 \\
 \phi_3 = \alpha(1)\beta(2) & & \phi_4 = \beta(1)\alpha(2) & 
 \end{array}$$

Pero tenemos conocimiento del momento de espín (modulo y componente z) asociado a cada uno de los electrones, pero el átomo como tal tendrá un momento de espín determinado, que será igualmente una magnitud vectorial. Lógicamente,

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = (s_{x1} + s_{x2})\vec{i} + (s_{y1} + s_{y2})\vec{j} + (s_{z1} + s_{z2})\vec{k}$$

$$S_z = (s_{z1} + s_{z2}) \quad \text{y} \quad [\hat{S}_z, \hat{s}_{zi}] = 0$$

luego si conocemos las componentes z de los momentos electrónicos, podemos conocer la componente z del momento de espín total, que será la suma de las componentes z de cada electrón, así para la primera función que corresponde a dos espines cuya componente  $m_s = 1/2$ , la componente total será la suma de sus proyecciones  $M_s = 1$ ; la segunda función corresponde al caso contrario  $m_s = -1/2$  para las dos funciones y  $M_s = -1$ , y las otras dos tendrán un  $m_s = 1/2$  y  $m_s = -1/2$ , por lo que  $M_s = 0$  en ambos casos. Pero estas dos funciones aplicadas por separado a dos electrones los haría distinguibles, por lo que es preciso aplicar como función de espín una combinación lineal de ellas.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)]$$

Además está el motivo de que las funciones  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son también funciones propias de  $\hat{S}^2$ , mientras que las  $\phi_3$  y  $\phi_4$  no lo son, pudiendo obtenerse funciones propias de  $\hat{S}^2$  si se combinan, tal y como veréis en el siguiente problema: (Ver problema 2.6).

Bien, tenemos así cuatro posibles funciones de espín para dos electrones:

<sup>2</sup>Ver Espín en wiki. Stern y Gerlach (1922) (Ver Experimento de Stern-Gerlach, Uhlenbeck and Goudsmit (1925), Paul Dirac (1925) y Klein-Gordon (1926)

función	$M_S$	$S$
$\alpha(1)\alpha(2)$	1	1
$\beta(1)\beta(2)$	-1	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$	0	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	0	0

de las cuales las tres primeras son simétricas respecto a la permutación de los dos electrones, y son funciones propias de  $\hat{S}^2$  con valor propio  $S = 1$ , y de  $\hat{S}_Z$  con  $M_S = 1, 0, -1$  respectivamente, y la cuarta función es antisimétrica y también es función propia de  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_Z$ , con valores propios  $S = 0$  y  $M_S = 0$ , como el lógico.

Las funciones totales para un sistema de dos electrones, como es el He, serán las formadas por el producto de las funciones espaciales por las de espín, pero tenemos un requisito, que es el que impone el **principio de antisimetría de Pauli**, el cual dice: **La función de onda total de un conjunto de electrones (en general, fermiones, o partículas con espín semientero), debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de cualquier par de electrones.** Para las partículas con espín entero, que se denominan bosones, la función de onda debe ser simétrica.

Esto implica que si tenemos una parte espacial simétrica, la parte de espín debe ser antisimétrica y viceversa. Y ahora ya podemos construir la función del estado fundamental y del estado excitado, cuya energía conocemos al igual que su parte espacial.

Estado fundamental:

$$\Psi = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Estado excitado de menor energía :

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1)b(2) - b(1)a(2)] \begin{vmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Estado excitado de mayor energía :

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1)b(2) + b(1)a(2)] \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Vemos que de la segunda función espacial tendré tres estados distintos, pero todos con la misma energía, siempre que no introduzca en el  $\hat{H}$  términos que involucren al espín.

Una consecuencia de este principio de antisimetría es el **principio de exclusión de Pauli**: *En un sistema no pueden existir dos electrones con el mismo conjunto de números cuánticos.* Es decir que tengan la misma parte espacial y de espín., ya que si tenemos:

$$\Psi = \cdots \phi_{n_i l_i m_{l_i} m_{s_i}}(r_i) \cdots \phi_{n_j l_j m_{l_j} m_{s_j}}(r_j) \cdots \xrightarrow{i \leftrightarrow j} \Psi$$

entonces esa función es simétrica respecto al intercambio del electrón  $i$  por el  $j$ .

Otra consecuencia es que el número de electrones que pueden tener la misma parte espacial, es decir que están definidos por un orbital que se caracteriza por sus números cuánticos  $n, l, m_l$ , es como máximo de dos, y además si hay dos, estos deben tener espines opuestos.

### 6.2.1. Determinantes de Slater.

Entonces, ya puedo escribir la función de onda completa para el estado fundamental como

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2)$$

o lo que es lo mismo en forma determinantal:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\beta(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) \\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) \end{vmatrix}$$

Además, al producto de un orbital, o parte espacial por la función de espín se le denomina **espín-orbital**, y a la función escrita con estos espín-orbitales en la forma anterior se la denomina **determinantes de Slater**, y por las reglas de los determinantes, se puede comprobar el anterior principio de exclusión.



John Clark Slater (1900-1976)  
Nacido en 1900 Oak Park, Illinois, USA.

En general para un sistema de  $N$  electrones la función de onda antisimetrizada se escribirá, en término de espín orbitales, de la siguiente forma:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{n!}^{1/2} |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n)|$$

Cuando tenemos un número par de electrones, puede darse el caso de que todos estén apareados, con lo que puedo describir el sistema con la mitad de funciones espaciales, ya que los espín orbitales se pueden agrupar en dos:

y entonces tendré:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} \left| \phi_1(1) \overline{\phi_1(2)} \dots \phi_{n/2}(n-1) \overline{\phi_{n/2}(n)} \right| = \left(\frac{1}{n!}\right)^{\frac{1}{2}} \left| \phi_1^\alpha(1) \phi_1^\beta(2) \dots \phi_{\frac{n}{2}}^\alpha(n-1) \phi_{\frac{n}{2}}^\beta(n) \right|$$

A un sistema así se le denomina de **capa cerrada**.

Funciones multideterminantales, p.e. la del triplete del helio excitado:

$$\begin{aligned} \Psi_-(1, 2) &= \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} [\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{2s}(2)\phi_{1s}(1)] \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = \\ &= \frac{1}{2!} [\phi_{1s}^\alpha(1)\phi_{2s}^\beta(2) - \phi_{2s}^\alpha(1)\phi_{1s}^\beta(2) + \phi_{1s}^\beta(1)\phi_{2s}^\alpha(2) - \phi_{2s}^\beta(1)\phi_{1s}^\alpha(2)] = \\ &= \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} [\phi_{1s}^\alpha(1)\phi_{2s}^\beta(2) - \phi_{2s}^\beta(1)\phi_{1s}^\alpha(2) + \phi_{1s}^\beta(1)\phi_{2s}^\alpha(2) - \phi_{2s}^\alpha(1)\phi_{1s}^\beta(2)] = \\ &= \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} \left( \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} \left| \begin{array}{cc} \phi_{1s}^\alpha(1) & \phi_{2s}^\beta(1) \\ \phi_{1s}^\alpha(2) & \phi_{2s}^\beta(2) \end{array} \right| + \left(\frac{1}{2!}\right)^{1/2} \left| \begin{array}{cc} \phi_{1s}^\beta(1) & \phi_{2s}^\alpha(1) \\ \phi_{1s}^\beta(2) & \phi_{2s}^\alpha(2) \end{array} \right| \right) \end{aligned}$$

## 6.3. Átomos polielectrónicos

### 6.3.1. Hamiltoniano multi-electrónico

Para un sistema atómico de muchos electrones, el hamiltoniano electrostático se escribe como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^0 + \sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Y ya hemos dicho que no existen soluciones analíticas al problema por lo que se han de buscar soluciones numéricas aproximadas.

### 6.3.2. El modelo Hartree-Fock.

Hartree fue el que introdujo un método muy original, que posteriormente modificarían Fock y Slater para introducir los términos de intercambio, o la consideración de las funciones antisimétricas, dando lugar al método Hartree-Fock.



Douglas Rayner Hartree.

Nació el 27 March 1897 en Cambridge, Cambridgeshire, England.  
Falleció el 12 Feb 1958 en Cambridge.

El método de Hartree-Fock utiliza el método variacional, utilizando como función de partida una función polielectrónica construida como un determinante de Slater.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) |$$

La expresión de la energía para un sistema de capa cerrada, definido por la función:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1(1) \overline{\phi_1}(2) \phi_2(3) \overline{\phi_2}(4) \dots \phi_{n/2}(n-1) \overline{\phi_{n/2}}(n) |$$

viene dada por :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = 2 \sum_{i=1}^m \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij})$$

siendo

$$\epsilon_i^0 = \langle \phi_i(\mu) | \hat{h}_\mu^0 | \phi_i(\mu) \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\mu)\phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_j(\mu)\phi_i(\nu) \rangle$$

además, se tiene que :

$$0 < K_{ij} \leq J_{ij}$$

Aparece de nuevo el término  $K_{ij}$ , ya conocido por nosotros pues surgió al introducir la condición de indistinguibilidad para dos electrones en el estado excitado del helio, y como recordareis se denomina **integral de intercambio**.

De nuevo, es preciso conocer los  $\{\phi_i\}$  para calcular la energía.

Se minimiza la expresión:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Esta minimización ( $\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0$ ) conduce a un conjunto de ecuaciones de autovalores monoelectrónicas

$$\{\hat{F}_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i\}$$

siendo  $\hat{F}_i$  el **operador de Fock**, que para un sistema capa cerrada se puede escribir como:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i^0 + \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i))$$

tal que

$$\hat{h}_i^0 = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

$$\hat{J}_j(i)\phi_i(\mu) = \phi_i(\mu) \int \frac{\phi_j(1)\phi_j(1)}{r_{\mu 1}} d\mathbf{r}_1$$

$$\hat{K}_j(i)\phi_i(\mu) = \phi_j(\mu) \int \frac{\phi_j(1)\phi_i(1)}{r_{\mu 1}} d\mathbf{r}_1$$

y  $\epsilon_i$  es la energía HF del orbital i-ésimo, que vale:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle = \epsilon_i^0 + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Podemos escribir, dado el valor anterior de la energía:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^{n/2} (\epsilon_i + \epsilon_i^0)$$

Lo que nos dice que la energía total es la suma de los autovalores *HF* y las energías de interacción de los electrones con el núcleo (considerando que cada electrón está descrito por orbital SCF).

Es importante señalar que en este método se ha aproximado la interacción entre pares de electrones, que se escribe en función de los orbitales (integrales  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$ ). Es decir se hace un promedio de la interacción entre pares de electrones, y por eso se engloba dentro de los métodos de campo medio.

**Procedimiento SCF.**

El problema estriba en que debo conocer las funciones monoeléctricas  $\phi_i$  para construir la función de onda  $\Psi$  y poder tener el  $\hat{F}$  definido, con lo cual se podría resolver el conjunto de autofunciones y obtener  $\epsilon_i$  y  $\phi_i$ .

Para ello se utiliza un potente método matemático denominado SCF (Self-consistent-field). Se parte de un conjunto de funciones bien condicionadas,  $\{\phi_i^{[0]}\}$  y así construyo unos operadores  $\hat{J}_i^{[0]}$ , después  $\hat{F}_i^{[0]}$  y resuelvo el anterior conjunto de ecuaciones

$$\hat{F}_i^{[0]}\phi_i^{[1]} = \epsilon_i^{[1]}\phi_i^{[1]}$$

el resultado son los autovalores y las autofunciones de orden uno, con estas funciones vuelvo a hacer lo mismo que con las de orden cero y llego a otro resultado de orden dos, y así se continua sucesivamente hasta llegar a que :

$$\hat{F}_i^{[n]}\phi_i^{[n+1]} = \epsilon_i^{[n+1]}\phi_i^{[n+1]} \quad \text{en que}$$

$$\phi_i^{[n+1]} \cong \phi_i^{[n]} \quad \text{y} \quad \epsilon_i^{[n+1]} = \epsilon_i^{[n]}$$

con lo que se ha logrado la auto-consistencia, y tendremos los resultados finales :

$$\{\phi_i^{SCF}\}\{\epsilon_i^{SCF}\} \quad \text{Self Consistent Field}$$

**Aproximación L.C.A.O. (C.L.O.A.).**

Hemos pasado por alto la resolución del conjunto de ecuaciones de autovalores:

$$\hat{F}_i^{[n]}\phi_i^{[n+1]} = \epsilon_i^{[n+1]}\phi_i^{[n+1]}$$

Es aquí donde generalmente se emplea el método variacional:

Se construyen los O.A.s como combinación lineal de un conjunto de funciones bien definidas, que se denominan habitualmente **funciones de base**,  $\{\chi_k\}$ :

$$\phi_i^{[0]} = \sum_k C_{ik}^{[0]} \chi_k$$

(Aproximación C.L.O.A. o LCAO), con lo que se llega a las ecuaciones variacionales, siguiendo el esquema, ya visto, de Rayleigh-Ritz:

$$\left\{ \sum_k^n [(F_{ik} - S_{ik}\epsilon)C_{ik}] = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n \right\}$$

donde  $C_{ik}$  son los parámetros variacionales a optimizar, y cuya solución no trivial pasa por la solución del **determinante secular**:

$$| F_{ik} - \epsilon S_{ik} | = 0$$

Claro que para que todo esto converja, hemos de buscar un buen punto de partida,  $\{\phi_i^{[0]}\}$ , es decir, ese punto de partida debe estar razonablemente próximo al exacto, es

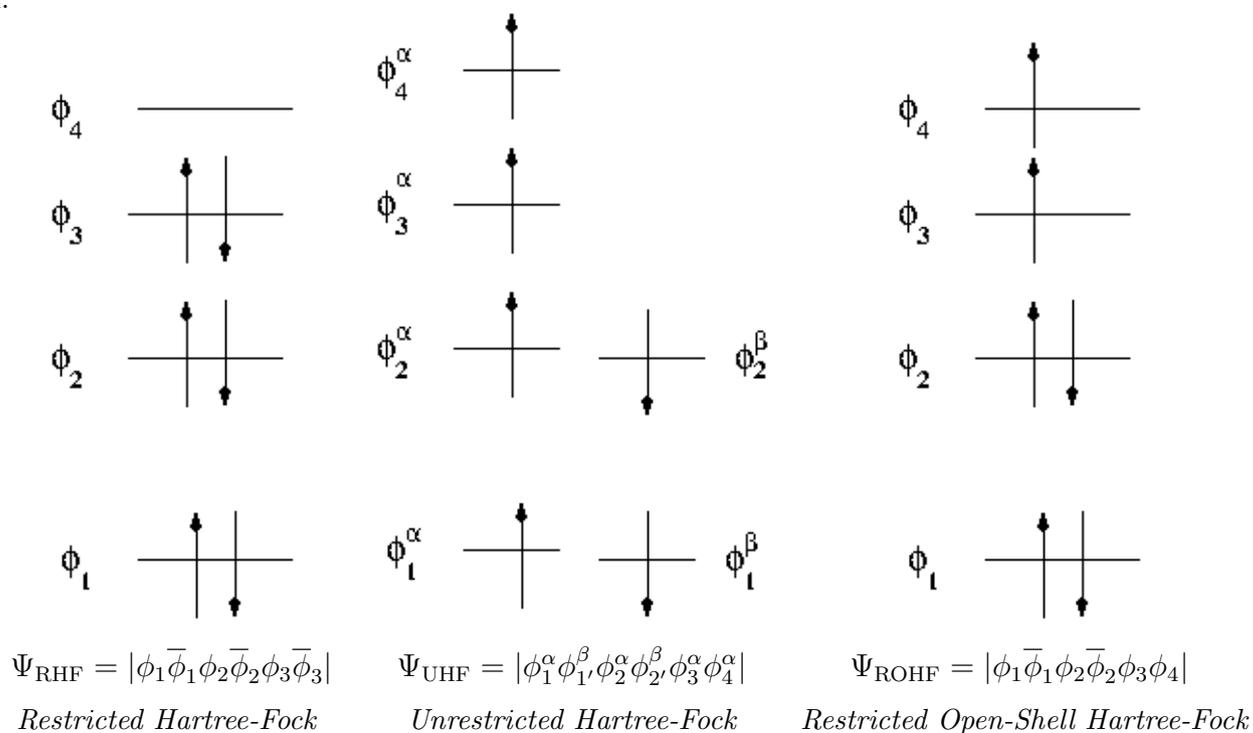
así como surge la hipótesis adicional de Hartree, que es la de suponer que el potencial efectivo tienen simetría esférica, por lo que sólo depende de  $r$  (distancia al núcleo), y así empleamos funciones del tipo

$$\chi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = \phi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_n(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

Como parte angular podemos tomar los ya conocidos armónicos esféricos, y solo queda la parte radial para la que se puede utilizar cualquier tipo de las funciones de base que después veremos.

### RHF, UHF y ROHF

Dependiendo de la distribución de espines tenemos tres variantes del método Hartree-Fock.



## 6.4. Funciones de Base.

Antes de acabar, quiero aprovechar para indicaros la idea de **funciones de base**. Daros cuenta de que al elegir las funciones de partida, tan solo las pedimos que estén bien condicionadas, no que sean funciones propias de ningún hamiltoniano en concreto. Bueno, pues a este conjunto de funciones que tomamos para construir la función de prueba para nuestro sistema es lo que se denomina **Conjunto de funciones de base**.

El método variacional es un tipo de cálculo muy empleado en Química Cuántica, y los conjuntos de funciones de Base que se utilizan son usualmente los armónicos esféricos multiplicados por una parte radial, la cual suele ser de los siguientes tipos:

1. Parte radial de las funciones **hidrogenoides**:

$$r^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1} \frac{2Zr}{n} e^{-Zr/n}$$

Tienen la característica de que son *ortogonales*, pero también presentan una muy *lenta convergencia*, es decir es preciso un conjunto muy amplio de funciones de base para poder obtener una función de onda apropiada para sistemas atómicos o moleculares de más de un electrón.

2. Funciones de **Laguerre**:

$$r^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1} 2\alpha + r e^{-\alpha r}$$

Donde  $\alpha$  es un *parámetro variacional*. Son en todo lo demás completamente similares a las anteriores.

3. Funciones de tipo **Slater** (STO, o *Slater Type Orbitals*):

$$r^{n-1} e^{-\alpha r}$$

De nuevo  $\alpha$  es un parámetro que se puede determinar bien por las reglas de Slater, bien de forma variacional. Son muy parecidas a las hidrogenoides (las *1s*, *2p* y *3d* son iguales, cuando utilizamos  $\alpha = 1$ ) Estas funciones presentan una *convergencia muy rápida*, pero tienen la contrapartida de que *no son ortogonales* y las integrales bielectrónicas son complicadas de resolver (sobre todo las de más de un centro), por lo que no han sido muy utilizadas hasta ahora.

4. Funciones de tipo **Gaussianas** (GTO o *Gaussian Type Orbitals*):

$$r^{n-1} e^{-\alpha r^2}$$

Aquí el parámetro  $\alpha$  se determina variacionalmente.

Difieren más de las hidrogenoides que las Slater, presentando problemas en el origen y a largas distancias, lo que hace necesario la utilización de mayores conjuntos de funciones de base.

Presentan sin embargo unas características que hacen que su uso sea más simple y ventajoso a la hora de efectuar integrales bielectrónicas multi-céntricas, por lo que son las más utilizadas en la actualidad.

Dada su deficiencia para aproximar orbitales atómicos, se suelen utilizar combinaciones de un mismo tipo para formar una gaussiana contraída:

$$\Phi^{CGTO} = \sum_{j=1}^L C_j g_j^{GTO}$$

(Ver la dirección de *Environmental Molecular Sciences Laboratory*)

Como ya indicamos, la solución final depende del conjunto de funciones de base, el cual ha de tener, al menos, un número de funciones igual al de orbitales que necesitemos

(**Base mínima**). Sin embargo, podemos aumentar el conjunto de funciones de base (**bases extendidas**), en principio, lo mejor sería usar un conjunto infinito, con lo que los orbitales que obtengamos, y la función total, serán mejores (más próximos a los exactos).

También, junto a los orbitales **ocupados**, nos aparecerán otros orbitales cuya energía será mayor y que no estarán ocupados por electrones. Son los orbitales **virtuales**.

Recordad que en el operador de Fock sólo aparecen los orbitales ocupados, no los virtuales.

La mejora en la función y en la energía, no es lineal con el número de funciones de base, y así llega un momento que dicha mejora deja de ser perceptible, y se dice que tenemos la solución Hartree-Fock límite o que el conjunto de funciones de base es **HF límite**.

```

*****
Gaussian 86: VAX-VMS-G86RevC 30-Apr-1986
      VAX-UV2 VMS-4.2 Thu 3-DEC-1992
*****

-----
# RHF
-----

-----
Atomo de Neon . Base minima (PI(exp) = 21.56 eV) E(HFlim)= -128.5470 E_h)
-----

Symbolic Z-matrix:
  Charge = 0 Multiplicity = 1
Ne

Standard basis: STO-3G      (S, S=P, 5D, 7F)

  5 basis functions      15 primitive gaussians
  5 alpha electrons      5 beta electrons

PROJECTED INDO GUESS.

RHF CLOSED SHELL SCF.
REQUESTED CONVERGENCE ON DENSITY MATRIX 0.1000D-08 WITHIN 64 CYCLES.

SCF DONE: E(RHF) = -126.604525089      A.U. AFTER 2 CYCLES
           CONVG = 0.1673E-16           -V/T = 2.0083

      MOLECULAR ORBITAL COEFFICIENTS
           1           2           3           4           5
EIGENVALUES --  -32.21252  -1.70610  -0.54305  -0.54305  -0.54305
1 1  Ne 1S      0.99501  -0.26941  0.00000  0.00000  0.00000
2      2S      0.01978  1.03065  0.00000  0.00000  0.00000
3      2PX     0.00000  0.00000  0.00000  1.00000  0.00000
4      2PY     0.00000  0.00000  1.00000  0.00000  0.00000
5      2PZ     0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  1.00000

```

$$E_{HF-lim} = -128.5470 E_h$$

## 6.5. El sistema periódico

Ver Tabla. Historia: Lavoisier fue el pionero en la concepción de los elementos (33 se conocían en el siglo XVIII). Dimitri Ivanovich Mendeleev (Mendeleev), (entre 1869 y 1872) los ordena en 8 columnas. Antes Lothar Meyer (1870) ordena por la masa 28 elementos de los conocidos (aproximadamente 55).

El por qué de dicho orden, se explica con los resultados obtenidos de los cálculos cuánticos.

Cuando obtenemos la función de onda de un átomo polieletrónico, por el método Hartree-Fock, partimos de un conjunto  $\mathbf{n}$  de funciones de base  $\{\chi_k\}_n$  y obtenemos un conjunto de  $\mathbf{n}$  orbitales atómicos  $\{\phi_i\}_n$ .

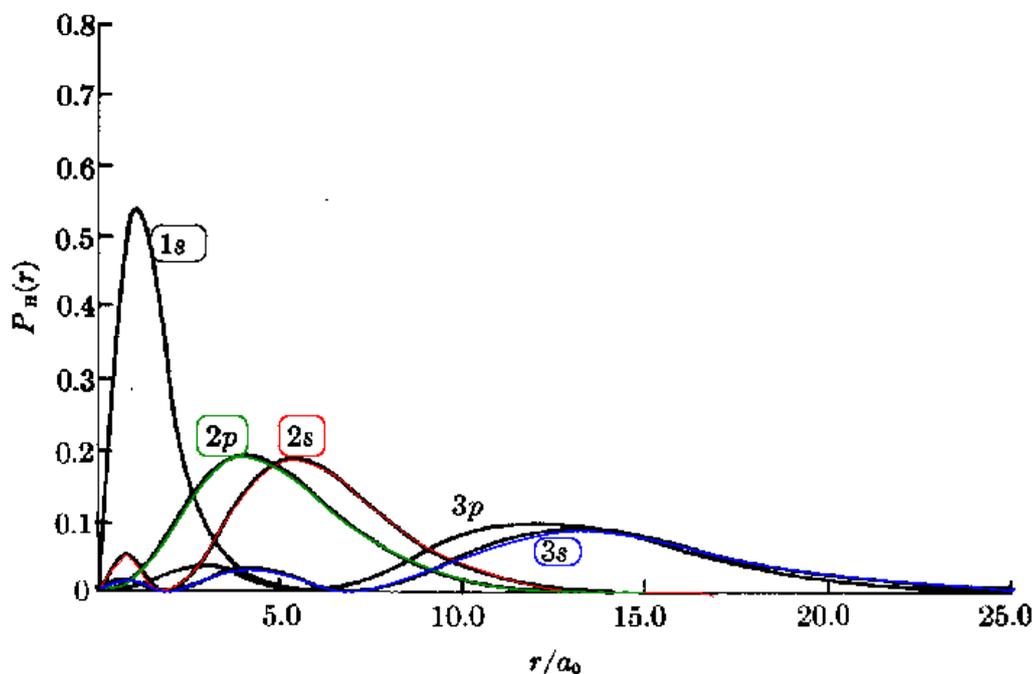
Estos orbitales se van a poder asociar con los orbitales hidrogenoides ya vistos (de hecho, podríamos tomar como función de partida el producto de dichos orbitales hidrogenoides) (Con la parte angular análoga y la radial modulada), y se denominarán como tales: **1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, ... nl**.

Podremos calcular la función de densidad electrónica radial (es de simetría esférica)  $P(r)$  tal que su integral en todo el espacio me proporcione la densidad electrónica (Ver 4.5):

$$\begin{aligned} \rho &= \int_V \phi^* \phi d\vec{r} = \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \int_{\theta=0}^\pi \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \\ &= \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = \int_0^\infty P(r) dr = 1 \end{aligned}$$

Que es la **función de distribución radial** para cada uno de los orbitales atómicos, y representa la densidad de probabilidad de encontrar el electrón entre  $\vec{r}$  y  $\vec{r} + d\vec{r}$  para cualquier  $\theta$  y  $\varphi$ , es decir encontrar el electrón en la capa esférica centrada en el origen de radio interior  $r$  y exterior  $r + dr$ .

En la siguiente figura vemos la representación de dicha distribución para un átomo hidrogenoide (con  $Z=1$ ) descrito por las distintas funciones **1s** a **3p**.



(Ver como el número de nodos es  $n - l - 1$ ).

En una práctica buscaremos la distancia al núcleo en la cual se encuentra el 99 % de la densidad electrónica, y lo relacionaremos con el radio atómico<sup>3</sup>.

De estos orbitales atómicos, sólo estarán **llenos** u **ocupados** aquellos de menor energía precisos para describir al conjunto de electrones del átomo, es decir los electrones estarán **ocupando** los descritos por aquellos orbitales de mínima energía (cuanto menor sea su energía mas estable es el sistema). Así, si tenemos **2m** electrones, y es un sistema capa cerrada, sólo estarán doblemente ocupados los **m** orbitales de menor energía. (Principio de Aufbau).

¿Cual será el orden energético de estos orbitales?, pues será similar al existente en los átomos hidrogenoides, pero con ciertas salvedades. Antes la energía sólo dependía del número cuántico  $n$ , y los orbitales **2p** y **2s** estaban degenerados. Ahora, al existir electrones en las capas internas (**1s** en este caso), los electrones **2s** y **2p** van a sufrir un distinto apantallamiento de la carga nuclear, en relación a la penetración (la forma) de dichos orbitales atómicos, lo que va a hacer que el orbital **2s** sea más estable que los **2p**. Y esto es ampliable a cualquier otro  $n$ . Claro está, que a medida que  $n$  aumenta, esas diferencias energéticas son menores.

(Ver la Fig 4.9 de *Atoms & Molecules*, M. Karplus y R.M. Porter, Benjamin (1970)).

## 6.6. Configuraciones - términos - niveles - estados.

Bien, pues vamos a denominar **configuración** electrónica de un átomo a la descripción del número de electrones y su localización en los orbitales atómicos.

<sup>3</sup>Radios atómicos experimentales hay varios, depende de como se midan (en cristales, moléculas o compuestos de van der Waals) Ver, por ejemplo: wikipedia y WebElements: Periodic Table.

Por ejemplo, para el Helio:

Estado fundamental:  $1s^2$

Primer estado excitado :  $1s^1 2s^1$

$$E_T = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J - K$$

$$E_S = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J + K$$

Segundo estado excitado:  $2s^2$

En algunos casos, (p.e. el estado fundamental) esto es suficiente para describir el estado de un átomo, pero en otros no (p.e. el primer estado excitado, donde nosotros vimos cuatro y de diferente energía).

Para identificar estos estados es por lo que echaremos mano de unas propiedades que tienen los átomos, y son sus valores propios de los operadores  $\hat{L}^2$  y  $\hat{S}^2$ , que conmutan con  $\hat{H}$ .

Hasta ahora no nos hemos vuelto a referir a la otra magnitud que nos interesó mucho, el momento angular orbital de los electrones,  $\vec{L}$ . Ahora el átomo tiene varios electrones, cada cual con su momento orbital  $\vec{l}_i$ , por lo que el momento angular orbital total del átomo será la suma vectorial de esos momentos  $\vec{l}_i$ :

$$\vec{L} = \sum_i^n \vec{l}_i$$

tal que

$$\vec{L} = \left( \sum_i^n l_{xi} \right) \vec{i} + \left( \sum_i^n l_{yi} \right) \vec{j} + \left( \sum_i^n l_{zi} \right) \vec{k}$$

por lo que

$$L_z = \sum_i^n l_{zi} \quad \text{y lógicamente : } [\hat{L}^2, \hat{l}_{zi}] = 0$$

es decir puedo conocer la componente z del momento angular orbital total del sistema conociendo la de los electrones. Por otra parte  $\hat{l}_i^2$  conmuta con cualquiera de sus componentes, y  $L^2$  se puede expresar como combinación de estos conjuntos, por lo que se puede demostrar que  $[\hat{L}^2, \hat{l}_i^2] = 0$ , lo que quiere decir que se pueden determinar simultáneamente, y además, se respetan las mismas reglas:

$$\hat{L}^2 \Psi = L(L+1)\hbar^2 \Psi \quad L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\hat{L}_z \Psi = M_L \hbar \Psi \quad / -L \leq M_L \leq L$$

Es evidente que L debe ser entero y positivo, y además, el valor que puede tener es:  $\sum_i^n l_i, \sum_i^n l_i - 1, \dots \geq 0$

luego el valor máximo que puede alcanzar es  $\sum_i^n l_i$ , ya que:

$$-L \leq M_L \leq L \text{ y } M_L = \sum_i^n m_{li} \text{ y siempre } m_{li} \leq l_i$$

$$\text{Solo si } |m_{li}| = l_i \Rightarrow |M_L| = \sum_i^n l_i \Rightarrow L = |M_L|$$

Por otra parte tenemos el espín total, del que ya hemos hablado, y cuyos operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  conmutan con  $\hat{H}$ .

Un estado de un átomo tiene de MULTIPLICIDAD el valor  $2S + 1$ , siendo  $S$  el número cuántico resultante de espín. Así, para  $S = 0$ , la multiplicidad es 1, por lo que se dice que es un estado SINGLETE, por ejemplo el estado fundamental, y esto quiere decir que tan solo se puede dar un estado con la parte espacial. Cuando  $S = 1$ , la multiplicidad es tres y tendremos TRIPLETES, que quiere decir que tenemos tres estados con la misma parte espacial, y por lo tanto con la misma energía ya que el  $\hat{H}$  depende solo de la parte espacial, por ejemplo el estado excitado de más baja energía del He. Cuando  $S = 1/2$  ( que puede ser), tendremos multiplicidad dos, un DOBLETE, es el caso de un electrón en la última capa, que puede tener un espín  $\alpha$  o  $\beta$ .

Y van a ser estos dos valores, los de  $L$  y los de  $S$  los que nos ayuden a describir los **términos atómicos** (*Estados de un átomo para una configuración dada, con un mismo valor de  $L$  y  $S$* ) así para  $L = 0$ , se denomina  $S$ , los que tengan  $L = 1 \rightarrow P$ ,  $L = 2 \rightarrow D$ ,  $L = 3 \rightarrow F$ , ..., y en el ángulo superior izquierdo se escribe la multiplicidad del término, que como sabéis es  $2S + 1$ , p.e.:

$$^{2S+1}L.$$

(Van a estar relacionados con la energía electrostática).

Para el átomo de He, su **configuración**, o *descripción del número de electrones y su localización en los orbitales atómicos*, para el estado fundamental será  $1s^2$ , y podrá tener:

$$\begin{array}{cccccc|c} m_{l1} & m_{l2} & m_{s1} & m_{s2} & M_L & M_S & \\ \hline 0 & 0 & 1/2 & -1/2 & 0 & 0 & \Rightarrow L = 0, S = 0 \Rightarrow ^1S \end{array}$$

luego solo podrá tener un término :  $^1S$ .

La configuración del primer estado excitado será  $1s^1 2s^1$  y ahora tenemos  $n_1 \neq n_2$ , son dos electrones *no equivalentes* por lo que se simplifica la obtención de  $L$  y  $S$ , ya que al estar relacionados con módulos de vectores, se pueden obtener como:  $l_1 + l_2 \dots |l_1 - l_2|$  y  $s_1 + s_2 \dots |s_1 - s_2|$ , variando de unidad en unidad:  $L = 0 + 0 = 0$   $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \dots, |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| = 1, 0$ , pero vamos a hacerlo con un esquema que sirve para cualquier caso:

$$\begin{array}{cccccc|c} m_{l1} & m_{l2} & m_{s1} & m_{s2} & M_L & M_S & \\ \hline 0 & 0 & 1/2 & 1/2 & 0 & 1 & L = 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & -1/2 & 0 & 0 & S = 0 \Rightarrow ^1S \\ 0 & 0 & -1/2 & 1/2 & 0 & 0 & S = 1 \Rightarrow ^3S \\ 0 & 0 & -1/2 & -1/2 & 0 & -1 & \end{array}$$

por lo que podremos tener cuatro funciones de onda que se pueden agrupar en dos términos :  $^3S$ ,  $^1S$ . (Los dos estados energéticos que obtuvisteis con el hamiltoniano electrostático para el Helio en su primer estado excitado).

Si ahora consideramos cualquier **sistema capa cerrada**, como el Ne, podéis comprobar que únicamente se puede tener un término y que es  $^1S$ . Es decir el conjunto de electrones que forman una capa cerrada contribuyen con  $L = 0$  y  $S = 0$ .

Pasemos ahora a cualquier otro átomo, p.e. el carbono: la configuración del estado fundamental es  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Sabemos que las capas cerradas van a contribuir con  $M_L = 0$  y  $M_S = 0$ , por lo que tan sólo debemos considerar los electrones que aparezcan en las capas incompletas que son los dos electrones del orbital  $p$

Para los electrones que difieren en el valor de  $n$  o de  $l$  o de ambos, no hay que preocuparse del principio de exclusión de Pauli, pero en los otros casos deben tenerse en cuenta las restricciones que impone y, por supuesto, la indistinguibilidad de los electrones:

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_L$	$M_S$	
1	1	1/2	-1/2	2	0	$L = 2, S = 0$
1	0	1/2	1/2	1	1	$M_L = 2, 1, 0, -1, -2$
1	0	1/2	-1/2	1	0	$M_S = 0$
1	0	-1/2	1/2	1	0	
1	0	-1/2	-1/2	1	-1	$L = 1, S = 1$
1	-1	1/2	1/2	0	1	$M_L = 1, 0, -1, M_S = 1, 0, -1$
1	-1	1/2	-1/2	0	0	$\Rightarrow^3 P$
1	-1	-1/2	1/2	0	0	$L = 0, S = 0$
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1	$\Rightarrow^1 S$
0	0	1/2	-1/2	0	0	
0	-1	1/2	1/2	-1	1	
0	-1	1/2	-1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	1/2	-1	0	
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1	
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0	

Pero este  $\hat{H}$  no está completo, sabéis que tenemos una interacción *espín-órbita*<sup>4</sup>, que ya conocíais para el caso de un electrón. En este caso la energía dijimos que era proporcional al producto escalar de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$ , por una función que depende de  $\mathbf{r}$ :

$$E = \mathcal{E}(\mathbf{r}) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \hat{H}^{SO} = \hat{\mathcal{E}}(\mathbf{r}) \hat{L} \cdot \hat{S}$$

donde  $\mathcal{E}(\mathbf{r})$  es la constante de acoplamiento espín-órbita.

<sup>4</sup>Una partícula cargada con un momento angular distinto de cero, tiene asociado un momento magnético. Este es el caso del electrón, y el que tenga además un momento angular de espín hace que éste pueda interactuar con el campo magnético asociado al momento angular orbital: Es la interacción o acoplamiento espín-órbita

Y nos interesa obtener funciones propias y valores propios del  $\hat{H}$  completo, o al menos del más completo posible, en este caso el  $\hat{H}$  electrostático, mas el  $\hat{H}^{SO}$ .

Esta interacción es débil para átomos con  $Z$  bajo, por lo que podemos utilizar la teoría perturbativa, donde consideramos que  $\hat{H}^{SO}$  es mucho menor que  $\hat{H}$  electrostático. Podemos calcular la corrección de primer orden a la energía debida a esta perturbación:

$$E_{SO} = \langle \Psi | \hat{H}^{SO} | \Psi \rangle$$

Para ver esto, consideremos el momento total, que será la suma vectorial de estos dos momentos  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , y en el supuesto anterior, las funciones de onda  $\Psi$ , que eran funciones propias de  $\hat{L}_z$  y  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}_z$  y  $\hat{S}^2$ , lo serán de  $\hat{J}_z$  y  $\hat{J}^2$ , al tiempo que mantendrán unas relaciones similares:

$$[\hat{J}^2, \hat{L}^2] = 0 \quad [\hat{J}^2, \hat{S}^2] = 0$$

$$\hat{J}^2 \Psi = J(J+1)\hbar^2 \Psi$$

$$\hat{J}_z \Psi = M_J \hbar \Psi \quad / -J \leq M_J \leq J$$

el máximo valor que puede tomar  $J$  será la suma de  $L + S$  y el mínimo el valor absoluto de la diferencia, (un módulo no puede tener valor negativo), además y puesto que  $S$  puede tomar valores semi-enteros, p.e. un electrón tiene  $s = 1/2$ , pues  $J$  podrá tomar cualquier valor entero o semi-entero

Con todo esto puedo escribir:

$$\hat{J} \cdot \hat{J} = \hat{L} \cdot \hat{L} + \hat{S} \cdot \hat{S} + 2\hat{L} \cdot \hat{S} \Rightarrow \hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}\hat{S}$$

$$\hat{L}\hat{S} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

luego

$$\hat{H}^{SO} = \frac{1}{2} \mathcal{E}(\mathbf{r})(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

Y para un átomo polielectrónico, la energía de interacción espín-órbita es

$$E_{SO} = \frac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

donde  $A$  es constante para cada término (para los estados con el mismo valor de  $L$  y  $S$ ).

Repito que si este término es de valor mucho menor que el sistema sin perturbar, el método está correctamente empleado. Este es el caso de átomos pequeños (Hasta número atómico 60 aproximadamente), por lo que la solución SCF se modificará muy ligeramente. Se dice que estamos aplicando el acoplamiento espín-órbita  $LS$  o de **Russell-Saunders**.

En este caso se puede conocer  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$  y  $J_z$ :

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\Psi &= L(L+1)\Psi \\ \hat{S}^2\Psi &= S(S+1)\Psi \\ \hat{J}^2\Psi &= J(J+1)\Psi \quad / J = L+S, L+S-1, \dots |L-S| \\ \hat{J}_z\Psi &= M_J\Psi \quad - J \leq M_J \leq J\end{aligned}$$

Cuando los átomos son muy grandes, este término es muy grande, y no tiene sentido aplicar esta corrección, es preciso aplicar el  $\hat{H}$  con el acoplamiento incluido, y siguiendo la técnica de dividir el problema de  $n$  cuerpos en  $n$  problemas de un cuerpo, el sistema se representa mejor si tomamos el momento de cada electrón, es decir acoplamos  $s_\mu$  y  $l_\mu$  para cada electrón y sumamos el momento resultante sobre todos los electrones.

$$\vec{J} = \sum_{\mu} \vec{j}_{\mu} \quad / \vec{j}_{\mu} = \vec{l}_{\mu} + \vec{s}_{\mu}$$

pero esta aproximación es más complicada de emplear y se denomina acoplamiento **j-j**.

Entonces tenemos, por lo tanto, que para un átomo, con una configuración dada existen diversos términos  $L, S$  y ahora cada uno de ellos puede dar lugar a uno o varios valores del momento acoplado  $J$ , que denominamos **niveles**, p.e. el carbono:

Configuración	Términos	Niveles	Estados
$1s^2 2s^2 2p^2$	$^1D$	$^1D_2$	$^1D_{2,1}^2, ^1D_{2,1}^1, ^1D_{2,1}^0, ^1D_{2,1}^{-1}, ^1D_{2,1}^{-2}$
	$^3P$	$^3P_2$	$^3P_{2,3}^2, ^3P_{2,3}^1, ^3P_{2,3}^0, ^3P_{2,3}^{-1}, ^3P_{2,3}^{-2}$
		$^3P_1$	$^3P_{1,3}^1, ^3P_{1,3}^0, ^3P_{1,3}^{-1}$
		$^3P_0$	$^3P_0^0$
	$^1S$	$^1S_0$	$^1S_0^0$
$n_i l_i^{n_e}$	$^{2S+1}L$	$^{2S+1}L_J$	$^{2S+1}L_J^{M_J}$

Y la energía de cada uno de estos niveles será diferente, pues depende del valor  $J$ :

$$E_{SO} = \frac{1}{2}A[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

(Depende del signo de  $A$ ) (Regla de Landé).

Por último, si se acopla un campo magnético débil  $\vec{B}$ , (y siempre existe el campo magnético generado por el momento intrínseco del núcleo), la interacción es proporcional al valor de la componente  $z$  del momento total  $\vec{J}$  ( $M_J$ ) y así se desdoblará cada nivel en uno o varios **estados** caracterizados por su componente  $M_J$ .

$$\begin{aligned}\hat{H}^B &\propto -\hat{\mu} \cdot \hat{B} \\ E^B &= \mu_B \cdot g \cdot B \cdot M_J\end{aligned}$$

tal que  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr ( $1/2$  u.a.), y  $g$  es el factor de Landé, que aparece porque la relación entre el momento magnético asociado al momento angular es distinta que la del momento magnético asociado al momento de espín:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

Siguiendo con el caso del carbono, tendremos 15 estados, de los cuales uno será el de menor energía, es decir el estado fundamental.

Para conocer de una forma apriorística su orden energético existen una reglas que se deducen del análisis de la energía y que se conocen como *reglas de Hund*

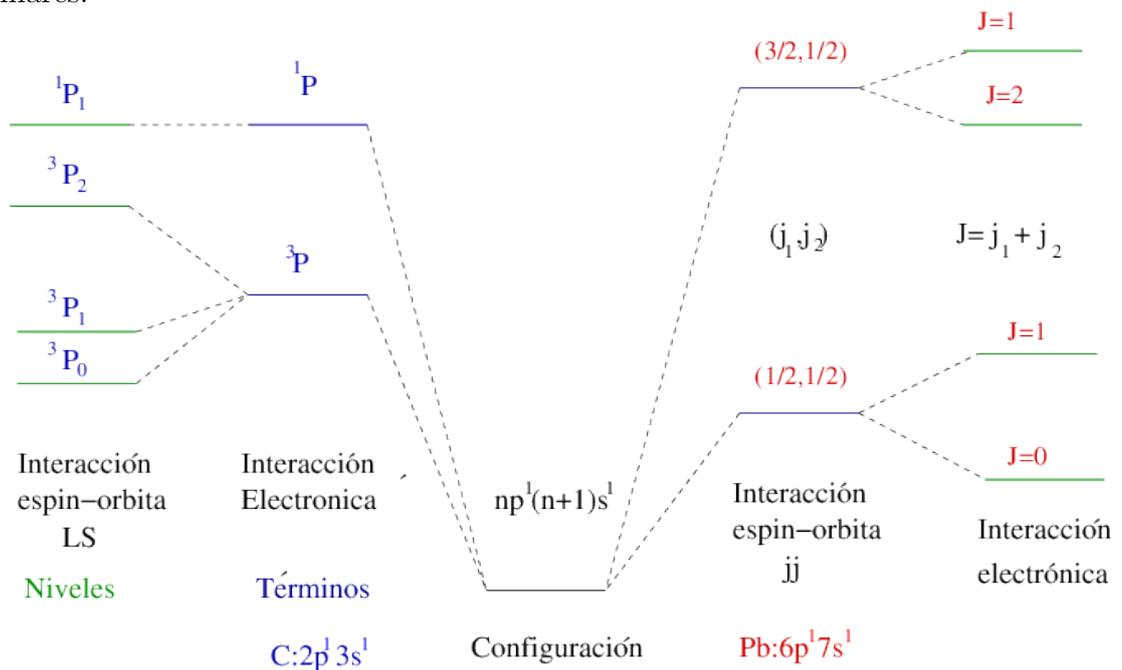
### 6.6.1. Reglas de Hund

1. Para una configuración, el término con mayor  $S$  será el más estable.
2. A igualdad de multiplicidad ( $S$ ), es más estable el término con mayor  $L$ .
3. Para un sistema de configuración  $l^q$  tal que  $q$  es el número de electrones que ocupan la capa  $l$ :
  - Si  $q < 2l + 1$ , el NIVEL más estable es el de menor  $J$ . ( $A$  es positiva).
  - Si  $q > 2l + 1$ , el NIVEL más estable es el de mayor  $J$ . ( $A$  es negativa).

Estas reglas tienen sus excepciones, sobre todo la última.

### 6.6.2. Comparación entre acoplamientos LS y jj.

Antes de acabar, veamos con un ejemplo sencillo en el que se muestra el diferente esquema de los dos tipos de acoplamiento indicados anteriormente, para configuraciones similares:



## 6.7. Más allá del H-F. La correlación electrónica y otros términos del Hamiltoniano.

1. Una de ellas es la corrección que debe añadirse al hamiltoniano Hartree-Fock para obtener la energía exacta no relativista. Esta corrección es la que se conoce con el nombre de **energía de correlación**. El cálculo de esta corrección se lleva a cabo de varias formas:
  - a) Expandiendo la función de onda con muchos otros determinantes de Slater, con lo que se mejora, en la medida que extendamos ese conjunto, la descripción de la interacción interelectrónica. Son los métodos de Interacción de Configuraciones y Perturbativos de muchos cuerpos.
  - b) Empleando funciones que incluyan de alguna forma la distancia interelectrónica. Métodos del factor de correlación, porque introducen un factor dependiente de la distancia interelectrónica.
  - c) Teorías del funcional densidad con potenciales de correlación.
2. Junto a estas componentes vistas del hamiltoniano (recordad, el electrostático, del que nosotros hemos modificado en el modelo Hartree-Fock la parte bielectrónica, más la parte del hamiltoniano de interacción espín-órbita, que se conoce como la primera contribución relativista, (el espín es considerada como una propiedad de tipo relativista), existen otras correcciones de tipo relativista, correcciones de Variación de la masa, interacciones entre momentos de los electrones (orbital-orbital, la ya vista espín-órbita, espín-espín) y además el núcleo está formado por partículas con sus correspondientes momentos que interaccionan con los de los electrones. La consideración de estas correcciones nos lleva a la denominada, en espectroscopia, estructura hiper fina, (la fina se denomina a la que obteníamos con la interacción  $LS$ )

### 6.7.1. El átomo de Boro

Por ejemplo y para acabar tenemos el átomo de  $B$ :

- La energía experimental es  $-24.6584 E_h$ ,
- la energía HF límite es  $-24.5291 E_h$ ,
- Las correcciones relativistas son del orden de  $-0.0022 E_h$ , con lo que:
- La energía de correlación será  $-0.1271 E_h$ , (aproximadamente el 0.5% de la energía total), que se puede calcular con un método del funcional densidad, o con una Interacción de configuraciones parcial (con la base cc-PVTZ , QCISD(T)  $-24.5968 E_h$ ).

En el siguiente esquema, se muestran algunas configuraciones, términos, niveles y estados del átomo de Boro, En el se puede apreciar la distinta magnitud que hay entre las energías de los distintos términos, los niveles (estructura fina) y los estados (estructura hiperfina), así como la precisión que pueden llegar a tener los cálculos teóricos, comparando el desdoblamiento hiperfino calculado con una Interacción de configuraciones con correcciones relativistas y los datos experimentales.

$1s^2 2p^3$	$\left\{ \begin{array}{l} \boxed{^4S} \\ \dots \\ \boxed{^2S} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \boxed{^4S_{3/2}} \\ \dots \\ \boxed{^2S_{1/2}} \end{array} \right.$	$3.05 \text{ eV}$	
$1s^2 2s^1 2p^2$	$\left\{ \begin{array}{l} \boxed{^2P} \\ \dots \\ \boxed{^2D} \\ \dots \\ \boxed{^4P} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \boxed{^2P_{3/2}} \\ \boxed{^2P_{1/2}} \end{array} \right. \\ \dots \\ \left\{ \begin{array}{l} \boxed{^2D_{3/2}} \\ \boxed{^2D_{5/2}} \end{array} \right. \\ \dots \\ \left\{ \begin{array}{l} \boxed{^4P_{5/2}} \\ \boxed{^4P_{3/2}} \\ \boxed{^4P_{1/2}} \end{array} \right. \end{array} \right.$	$1.11 \text{ eV}$  $2.40 \text{ eV}$  $3.58 \text{ eV}$	$(1.44 \cdot 10^{-3} \text{ eV})$  $(1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV})$  $(0.8 \cdot 10^{-3} \text{ eV})$ $(0.6 \cdot 10^{-3} \text{ eV})$
				$(HF_{cc-pVQZ} = 2.08 \text{ eV}, CCSD(T) = 3.58)$
$1s^2 2s^2 2p^1$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ \dots \\ \boxed{^2P} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ \dots \\ \boxed{^2P_{3/2}} \\ \dots \\ \boxed{^2P_{1/2}} \end{array} \right.$	$(1.9 \cdot 10^{-3} \text{ eV})$	$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \boxed{^2P_{3/2}^{3/2}} \\ \boxed{^2P_{3/2}^{1/2}} \\ \boxed{^2P_{3/2}^{-1/2}} \\ \boxed{^2P_{3/2}^{-3/2}} \end{array} \right. \\ \dots \\ \left\{ \begin{array}{l} \boxed{^2P_{1/2}^{1/2}} \\ \boxed{^2P_{1/2}^{-1/2}} \end{array} \right. \end{array} \right.$
				$(\text{Teórico , Experimental})$ $(158.5 \text{ Mhz}, 165.7 \text{ Mhz})$ $(-50.9 \text{ Mhz}, -57.0 \text{ Mhz})$ $(-195.4 \text{ Mhz}, -201.0 \text{ Mhz})$ $(-269.0 \text{ Mhz}, -271.7 \text{ Mhz})$  $(265.5 \text{ Mhz}, 274.6 \text{ Mhz})$ $(-442.5 \text{ Mhz}, -457.6 \text{ Mhz})$
<i>CONF.</i>	<i>TERM.</i>	<i>NIVE.</i>	<i>ESTADOS</i>	



# Capítulo 7

## Introducción al estudio de moléculas.

### 7.1. Hamiltoniano molecular.

El interés de los químicos no se centra en los átomos, ni mucho menos, sino que va más lejos, a los sistemas formados por diversos átomos y que se denominan moléculas. Y es su estructura, sus propiedades y su comportamiento cuando interaccionan con otras moléculas o átomos, entre otras cosas, lo que nos interesa a los químicos.

Sabemos que los átomos son estables, por lo que debemos encontrar las razones por las cuales las moléculas también lo son. Cuando planteamos el problema de una molécula, sabemos que está formada por un conjunto de núcleos y de electrones. El hamiltoniano de este sistema será por lo tanto, si lo referimos al centro de masas:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = \hat{T}^e(r_e) + \hat{T}^n(r_n) = \sum_{\mu}^{n_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2\right) + \sum_k^{n_n} \left(-\frac{1}{2m_k} \nabla_k^2\right)$$

$$\hat{V} = \hat{V}^{nn}(r_n) + \hat{V}^{ne}(r_n, r_e) + \hat{V}^{ee}(r_e) = \sum_{k<l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu<\nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

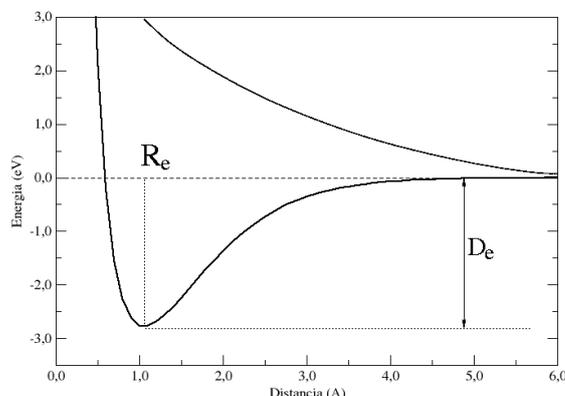
luego

$$\hat{H} = \overbrace{-\sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + \sum_{k<l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}}^{\hat{H}^n} - \overbrace{\sum_{\mu}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu<\nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}}^{\hat{H}^e}$$

Como vemos, este  $\hat{H}$  es mucho más complejo que el de los átomos, y si antes era imposible resolver exactamente  $\hat{H}\Psi(r_e, r_n) = E\Psi(r_e, r_n)$ , ahora ya sí que lo tenemos claro.

## 7.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.

Pero podemos considerar el hecho de que la masa de los núcleos es, al menos, 1836 veces mayor que la del electrón, por lo que para una energía cinética dada, la velocidad de los núcleos será mucho menor que la de los electrones, lo que nos hace pensar en la posibilidad de considerar los núcleos fijos y calcular la energía de los electrones en el campo de esos núcleos. Podría así obtener la energía para diversas posiciones de los núcleos, con lo que, en el caso más simple de una molécula diatómica, tendríamos una energía como función de la distancia entre los núcleos, que es realmente la energía potencial a la que están sometidos los núcleos de esa molécula, y representando esa  $E$  frente a las coordenadas de los núcleos ( En este caso  $R$ ), tendremos curvas del tipo :



Pero claro, como ya hemos dicho, nuestro sistema es completo, no se puede fraccionar, la energía es función de todas las variables. Por lo tanto, lo dicho anteriormente anterior es una aproximación, según la cual puedo representar la energía potencial a que están sometidos los núcleos para una posición dada, y a esa aproximación se la denominada aproximación de Born-Oppenheimer.

La aproximación de Born-Oppenheimer dará mejores resultados cuanto mayor sea la masa de los núcleos que forman la molécula (menor es la perturbación, aún así, cálculos muy precisos dan un error del 0.03 % para el  $H_2$  al utilizar dicha aproximación).

Bien, veamos como se puede particionar el  $\hat{H}$  empleando esta aproximación y considerando  $R$  como las coordenadas nucleares y  $r$  las de los electrones:

$$\hat{H}(R, r) = \hat{H}^n(R) + \hat{H}^e(R, e) = \hat{T}^n + \hat{V}^{nn} + \hat{T}^e(r_e) + \hat{V}^{ne}(r_n, r_e) + \hat{V}^{ee}(r_e) = \hat{T}^n + \hat{V}^{nn} + \hat{H}^e$$

Y

$$\Psi(r, R) = \Psi^n(R) \cdot \Psi_R^e(r)$$

si las coordenadas relativas de los núcleos no varían, las distancias internucleares son constantes, y  $\hat{H}^n$  es constante e igual a  $\hat{V}^{nn}$ , pues la energía cinética de los núcleos es cero, y

$$\hat{H}_R^{BO} = \hat{T}^n + \hat{H}_R^e + \hat{V}_R^n \quad \Psi(r, R) = \Psi^n(R) \cdot \Psi_R^e(r)$$

tal que

$$\hat{T}^n = 0 \quad \text{y} \quad \hat{V}_R^n = \left( \sum_{k<l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \right)_R = \text{Cte}$$

y sólo depende de las coordenadas de los electrones, así pues:

$$\hat{H}_R^{BO} \Psi(r, R) = E_R^{BO} \Psi(r, R) = \hat{H}_R^{BO} \Psi^n(R) \Psi_R^e(r) = \Psi^n(R) \hat{H}_R^{BO} \Psi_R^e(r) \Rightarrow$$

$$\hat{H}_R^{BO} \Psi_R^e(r) = E_R^{BO} \Psi_R^e(r)$$

donde  $R$  engloba a las coordenadas nucleares y  $r$  a las de los electrones. La solución depende por lo tanto funcionalmente de  $r$  y paraméricamente de  $R$ , y se puede reescribir como:

$$(\hat{H}_R^e + \hat{V}_R^n) \Psi_R^e(r) = E_R \Psi_R^e(r) \quad \hat{H}_R^e \Psi_R^e(r) = (E_R - V_R^n) \Psi_R^e(r)$$

Hemos de resolver los valores propios de  $\hat{H}_R^e$ :

$$\hat{H}_R^e \Psi_R^e(r) = E_R^e \Psi_R^e(r)$$

Y una vez obtenida  $E_R^e$ , que engloba la energía cinética de los electrones, la energía potencial de los electrones con los núcleos y la de los electrones entre sí, se añade la energía potencial de los núcleos entre sí, con lo que tendremos la energía B.O. (es decir sin cinética de los núcleos), que será:

$$E_R = E_R^e + V_R^n = U(R)$$

Lógicamente, la energía total del sistema  $E$  será la correspondiente al  $\hat{H}$  completo, y la podríamos *aproximar*:

$$\left[ - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + \hat{H}_R^e + V_R^n \right] \Psi_R^e(r) \Psi^n(R) = E \Psi_R^e(r) \Psi^n(R)$$

Para llegar a la ecuación de Schödinger para el movimiento nuclear:

$$\left[ - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + U(R) \right] \Psi_R^e(r) \Psi^n(R) = E \Psi_R^e(r) \Psi^n(R)$$

$$\left[ - \sum_k^{n_n} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + U(R) \right] \Psi(r, R) = [T^n(R) + U(R)] \Psi(r, R) = E \Psi(r, R)$$

con una parte de energía cinética de los núcleos y la **Energía potencial** ( $U(R)$ ) que actúa sobre los núcleos, que es justo la que hemos obtenido durante la aproximación Born-Oppenheimer. A la representación de esta energía potencial ( $U(R)$ ) frente a la distancia internuclear se la denomina **curva de energía potencial** (Ver figura anterior).

Si esa curva de energía potencial presenta un mínimo para una distancia internuclear determinada, entonces tendrá sentido la existencia de ese sistema (de la molécula en ese estado) ya que es más estable a esa distancia  $R_e$  (que se denomina distancia de equilibrio) que cuando los átomos están más próximos, o más alejados. Y será necesaria una energía para romperla en los átomos que la forman ( $D_e$ ).

Y la función será el producto de la parte electrónica y nuclear.

$$\Psi(r, R) = \psi_R^e(r)\Psi^n(R)$$

### 7.2.1. Resolución de la ecuación del movimiento nuclear

Para la resolución de la ecuación del movimiento nuclear se considera la separación del movimiento del centro de masas y del movimiento relativo interno de los núcleos, que quedará en función de la distancia internuclear  $R$ .

$$\Psi^n(R) = \Psi_{tr}^n(R)\Psi_{int}^n(R) \quad E = E_{tr} + E_{int}$$

Las soluciones translacionales se obtienen como las de una partícula en una caja.

Y las internas, para una molécula diatómica, se llega a soluciones del problema de fuerzas centrales, que dependen de la distancia internuclear, con soluciones similares a las del hidrógeno,

$$\Psi_{int}^n(R) = P_n(R)Y_J^M(\theta_n, \varphi_n), \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad M = J, \dots, J$$

$Y_J^M(\theta_n, \varphi_n)$  son los armónicos esféricos.

Y la función radial  $P_n(R)$  se resuelve a partir de

$$\begin{aligned} & \left[ \hat{T}^n(R) + U(R) \right] \Psi^n(R) = E\Psi(R) \\ & -\frac{1}{2\mu} \left[ P_n''(R) + \frac{2}{R}P_n'(R) \right] + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2}P_n(R) + U(R)P_n(R) = E_{int}P_n(R) \end{aligned}$$

Es habitual expandir el potencial al que están sometidos los núcleos,  $U(R)$ , en un desarrollo en serie de Taylor entorno a la posición de equilibrio.

$$\begin{aligned} & \stackrel{=0 \text{ (min.)}}{=} \\ U(R) &= U(R_e) + \overbrace{U'(R_e)} (R - R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2 + \dots \\ U(R) &\approx U(R_e) + \frac{1}{2}k_e(R - R_e)^2, \quad k_e \equiv U''(R_e) \\ E_{int} &\approx \overbrace{U(R_e)}^{E_{elec}} + \overbrace{\left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e}^{E_{vib}} + \overbrace{\frac{J(J+1)}{2\mu R_e^2}}^{E_{rot}}, \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad J = 0, 1, 2, \dots, \\ \nu_e &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \quad \text{frecuencia vibracional de equilibrio} \end{aligned}$$

Energía total:

$$E \approx E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{tr}} \geq U(R_e) + \frac{1}{2}h\nu_e = \text{energía de punto cero}$$

En realidad el que el conjunto de los núcleos (para una posición relativa fija dada) se muevan a una u otra velocidad, no nos interesa a fin de conocer su estructura, y será la  $U(R) = E_R^e + V_R^n$  y la función  $\psi_R^e(r)$  las que nos hablen de la estabilidad y las propiedades del sistema. Salvo cuando estemos interesados en rotaciones y vibraciones moleculares, ya que a esta energía electrónica (POTENCIAL) se le añadiría la rotacional y vibracional de los núcleos.

### 7.3. La molécula de $H_2^+$ .

En primer lugar, sabemos que esta molécula existe experimentalmente, por lo que los cálculos de su estructura debe darnos una curva de energía potencial en la que aparezca un mínimo a:

La distancia de equilibrio:  $(R_e(\text{exp})) = 1.052\text{\AA} = 1.988u.a.)$  (Base de Datos NIST),  
y

La energía de disociación experimental:

$$D_0 = 0.09741 \text{ hartree} = 2.650 \text{ eV} = 21378.7 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1} (\text{Herberg 1969}). \quad ^1$$

Supongamos que los núcleos de Hidrógeno están situados en el eje  $z$ :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_{H_a}}\nabla_{H_a}^2 - \frac{1}{2m_{H_b}}\nabla_{H_b}^2 + \hat{H}^{BO} \quad \hat{H}_R^{BO} = \hat{H}_R^e + \frac{1}{R} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{R}$$

$$\hat{H}_R^e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \quad \hat{H}_R^e \Psi_R^e(r_{1a}, r_{1b}, \varphi) = E_R^e \Psi_R^e(r, \theta, \varphi)$$

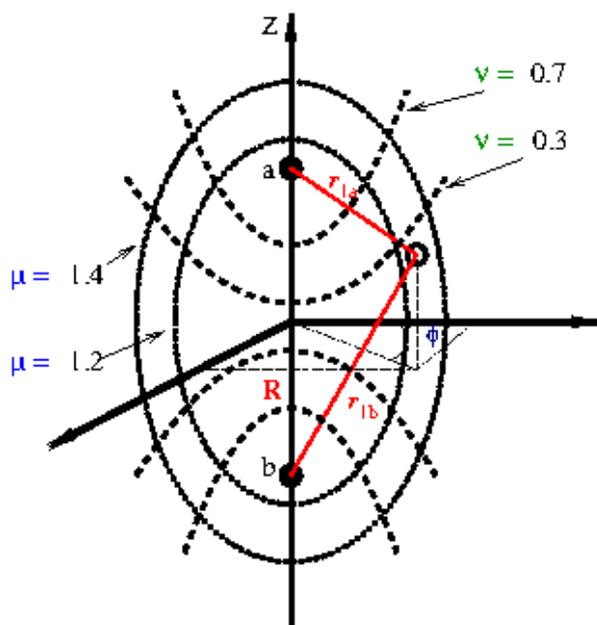
$$E_R^{BO} = E_R^e + \frac{1}{R} = E$$

Para resolver este problema se recurre a las coordenadas confocales elípticas:

---

<sup>1</sup> $ZPVE = 2321/2 - 66/4 \text{ cm}^{-1} = 1144 \text{ cm}^{-1} \cdot 1.239841 \cdot 10^{-4} \text{ eV/cm}^{-1} = 0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}$  (Base de Datos NIST)

$D_e = D_0 + ZPVE = 22522.7 \text{ cm}^{-1} = 2.7924 \text{ eV} = 0.10262 \text{ u.a.}$



$$\mu = \frac{r_{1a} + r_{1b}}{R} \quad / 1 \leq \mu \leq \infty$$

$$\nu = \frac{r_{1a} - r_{1b}}{R} \quad / -1 \leq \nu \leq 1$$

$$\varphi \quad / 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Y en estas coordenadas el  $\hat{H}$  resulta ser separable :

$$\hat{H}_R^e(\mu, \nu, \varphi) = \hat{h}_R^\mu(\mu) + \hat{h}_R^\nu(\nu) + \hat{h}^\varphi(\varphi)$$

con lo que la función de onda se puede escribir como:

$$\Psi_R^e(\mu, \nu, \varphi) = \Psi_R(\mu, \nu, \varphi) = \phi_R^\mu(\mu) \phi_R^\nu(\nu) \phi^\varphi(\varphi)$$

$$\hat{h}^\mu(\mu) \phi^\mu(\mu) = \varepsilon^\mu \phi^\mu(\mu) \quad \hat{h}^\nu(\nu) \phi^\nu(\nu) = \varepsilon^\nu \phi^\nu(\nu) \quad \hat{h}^\varphi(\varphi) \phi^\varphi(\varphi) = \varepsilon^\varphi \phi^\varphi(\varphi)$$

la solución de estas funciones no es trivial, y sólo la función  $\phi^\varphi(\varphi)$  presenta una solución *analítica*:

$$\phi^\varphi(\varphi) = \mathcal{N} e^{i\lambda\varphi}$$

donde  $\mathcal{N}$  es una constante de normalización y  $\lambda$  un parámetro numérico que debe tomar un valor entero  $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ , para que la función esté bien condicionada (Ver relación con los átomos).

Las funciones  $\phi^\mu(\mu)$  y  $\phi^\nu(\nu)$  sólo tienen soluciones *numéricas*. Además, se puede comprobar que  $E = f(\lambda^2)$  (y que cuanto menor es el valor absoluto de  $\lambda$ , menor es la energía), por lo que habrá dos estados degenerados por cada  $\lambda$  distinto de cero.

Por otro lado, esta función  $\phi^\varphi$  es la única dependiente de las variables de que depende la componente  $z$  del momento angular, y es función propia de  $\hat{L}_z$  tal que :

$$\hat{L}_z \phi^\varphi(\varphi) = -\frac{i\partial}{\partial\varphi} \phi^\varphi(\varphi) = \lambda \phi^\varphi(\varphi)$$

$\Psi(\mu, \nu, \varphi)$  es función propia de  $\hat{L}_z$  y su valor propio es  $\lambda$ .

Así pues, al aplicar un campo magnético se romperá la degeneración.

Tenemos dos constantes para este sistema, la energía y  $L_z$ , además el valor propio de  $\hat{L}_z$  está relacionado con la cuantización de la energía. Este valor de  $L_z$  también nos va a servir para identificar los distintos estados del  $H_2^+$  y en forma análoga a la relación de  $l$  en los átomos hidrogenoides, tendremos:

$ \lambda $	$\rightarrow$	$\sigma$	$ \lambda $	$\rightarrow$	$\pi$
0	$\rightarrow$	$\delta$	1	$\rightarrow$	$\phi$
2	$\rightarrow$	$\gamma$			
4	$\rightarrow$				

Por lo tanto y resumiendo:

- La función depende paraméricamente de  $R$  y está cuantificada por  $\lambda$ .
- La energía es función de  $\lambda^2$ .
- Se obtiene  $\phi^\varphi(\varphi) = \mathcal{N}e^{i\lambda\varphi}$  y valores numéricos de las funciones  $\phi^\mu(\mu)$  y  $\phi^\nu(\nu)$  para distintos valores de  $\mu$  y  $\nu$ .

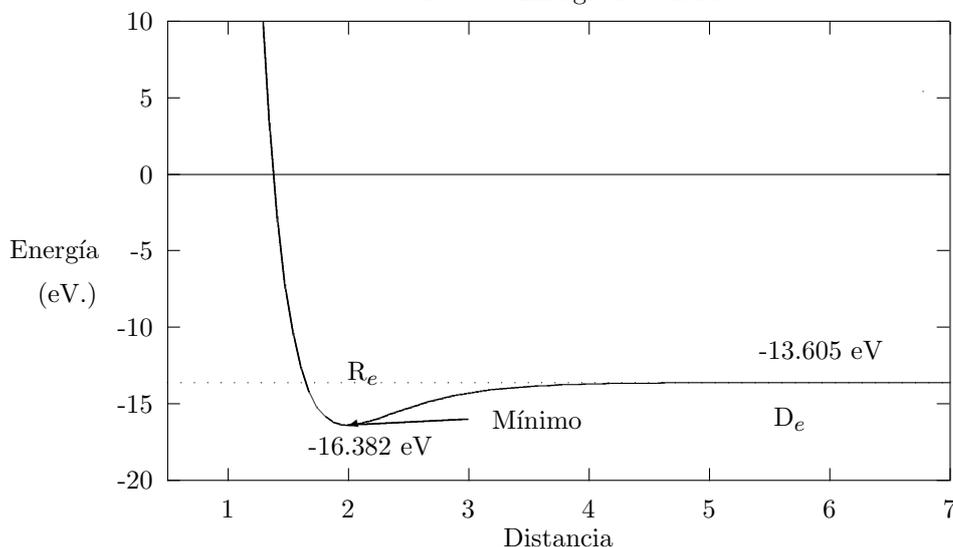
Estas funciones de onda del  $H_2^+$  son funciones que describen el comportamiento de un electrón en el campo creado por los núcleos de la molécula, que es la definición de **orbital molecular**.

Bueno, pues con esto ya podemos calcular muchas soluciones para distintas posiciones nucleares ( $R$ ), con lo que puedo escribir la energía potencial como:

$$E_T = E_R^e + \frac{1}{R}$$

y su representación nos dará la siguiente curva (Estos cálculos los realizó en 1965 H. Wind, junto a los niveles vibracionales y rotacionales, con una precisión de 7 cifras decimales, (JCP-42-2371) :

Curvas de Energía Potencial



	Teoría	Experimento
$R_e$ (Å)	1.057	1.052
$U(\infty)$	0.5	
$U(R_e)$	-0.6021	
$D_e$	0.1021	
ZPVE	0.00521	
$D_0$	0.09689	0.09741

Energías en hartree.

En ella aparece un mínimo a  $R_e = 1.9975 \text{ u.a.} = 1.057 \text{ \AA}$  con una energía de  $-132132 \pm 10 \text{ cm}^{-1} = -16.382 \text{ eV} = -0.6021 \text{ u.a.}$  (Ver: Johnson, V.A.. Phys. Rev. 60, 373 (1941))

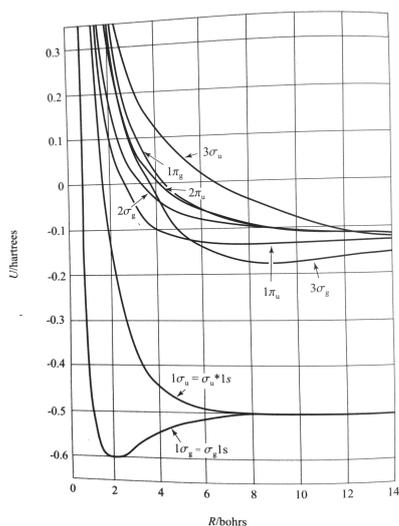
Además sabemos que la energía del  $H + H^+$  ( a  $R$  infinito) es la del  $H$  ( $-0.5 \text{ u.a.}$ ), por lo que la energía necesaria para separar los componentes de esta molécula, para disociarla, por lo que se denomina energía de disociación, será de tan sólo  $0.1021 \text{ u.a.} = 2.778 \text{ eV}$ , aproximadamente 64.1 Kcal/mol, o lo que es lo mismo tan sólo un 17 % de la energía total del sistema, por lo que un pequeño error en ésta, será un gran error en su energía de disociación. Este es el problema de los químicos, que trabajamos con diferencias de energías, y esta son de ordenes mucho menores que las energías de los sistemas que estamos manejando.

Veamos como ha funcionado la aproximación Born-Oppenheimer.

- En primer lugar nos confirma la existencia del  $H_2^+$ .
- La distancia de equilibrio calculada ( $1.057 \text{ \AA}$ ) es muy próxima a la experimental ( $R_{e-exp} = 1.052 \text{ \AA}$ ).
- La energía de disociación experimental es de  $0.09771 \text{ u.a.} = 2.650 \text{ eV}$ , por lo que no está tan mal, máxime si consideramos que existe una energía de vibración residual (recordad que el oscilador armónico no podía estar en reposo).

Si se calcula se tiene un valor de  $0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}$ <sup>2</sup> y entonces:

$D_e = D_0 + ZPVE = 22522.7 \text{ cm}^{-1} = 2.7924 \text{ eV} = 0.10262 \text{ u.a.}$ , que es un valor muy próximo al calculado ( $0.1021 \text{ u.a.} = 2.778 \text{ eV}$ .)



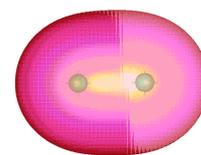
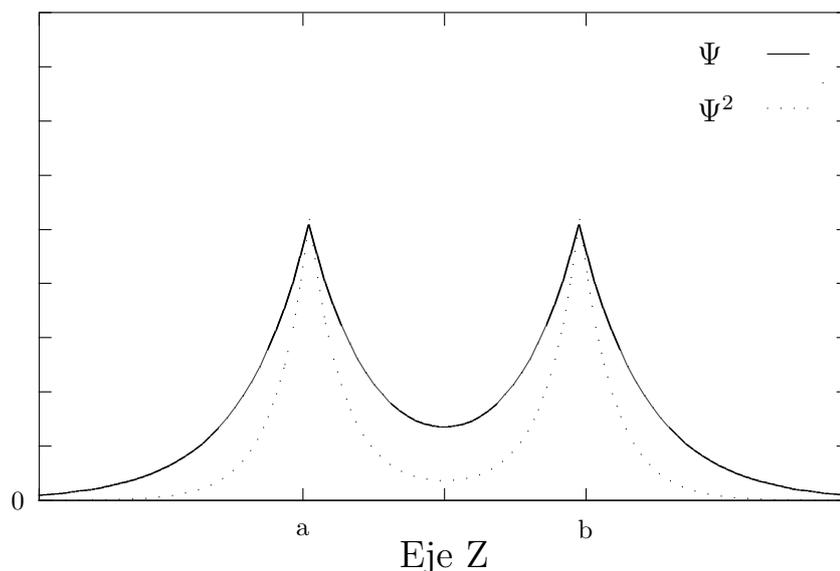
Además de este estado de mínima energía, se pueden obtener otros que nos proporcionan distintas curvas de energía potencial, y que son bien  $\sigma$ , ó  $\pi$ , ..., etc (Ver página 372 en la 5ª edición de "Química Cuántica" de I.N. Levine.)

<sup>2</sup> $ZPVE = 2321/2 - 66/4 \text{ cm}^{-1} = 1144 \text{ cm}^{-1} \cdot 1.239841 \cdot 10^{-4} \text{ eV/cm}^{-1} = 0.14184 \text{ eV} = 0.00521 \text{ u.a.}$  (Base de Datos NIST)

## 7.4. Orbitales moleculares.

*Son las funciones que describen el comportamiento de un electrón en una molécula.*

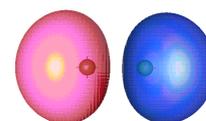
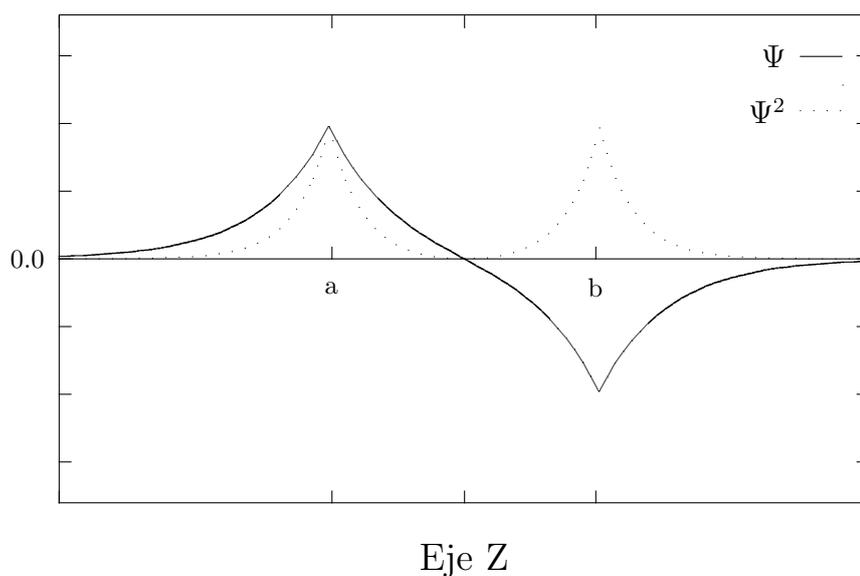
Si ahora analizamos la función de onda del estado fundamental (el de menor energía), proyectando la en el eje  $z$ , vemos que tiene una forma de este tipo:



Presenta una simetría cilíndrica respecto al eje  $z$ , lo cual es característico de las funciones tipo  $\sigma$ . Además presenta un punto de simetría respecto al centro de la molécula, es por esto que se denomina estado  $\sigma_g$  (gerade).

(Inversión  $(x,y,z) = (-x,-y,-z)$ , Reflexión plano perpendicular  $(x,y,z) = x,y,-z$ )

Si analizo la función del siguiente estado excitado, puedo ver que también es  $\sigma$ , pero su representación a lo largo del eje  $z$ , proyectada en el plano  $XZ$ , es de esta forma:



Vemos que es antisimétrica respecto al centro de la molécula, por lo que se la denomina  $\sigma_u$  (ungerade).

(Inversión -, Reflexión -)

También, los máximos de la función están desplazados hacia el exterior de la molécula-

la; además, mientras que en el caso anterior la función y por consiguiente la densidad presentaba un notable valor en el centro del enlace, en este caso la función toma un valor nulo en el centro, y hay una zona de densidad nula, además este estado energéticamente es antienlazante.

*Parece, por lo tanto, que es esa densidad electrónica internuclear la que estabiliza el sistema.*

## 7.5. Aproximación OM-CLOA (MO-LCAO).

Para resolver la molécula  $H_2^+$ , solamente hemos empleado la aproximación de Born-Oppenheimer, todo lo demás se puede resolver, bien analíticamente, bien numéricamente, de forma exacta, sin más aproximaciones. Pero claro, cuando tengamos más electrones, ya no podremos hacer lo mismo, debemos buscar algún método aproximado que nos permita resolver problemas más complejos.

Una forma de hacerlo es emplear una función de onda aproximada obtenida como combinación lineal de un conjunto completo de funciones  $\{\phi_i\}$ :

$$\Psi(1) = \sum C_i \phi_i(1)$$

Dado que el conjunto de funciones, que suelen ser orbitales atómicos, es conocido de partida, nos queda por conocer los coeficientes  $C_i$ . Como ya hemos dicho anteriormente, esta aproximación no es nueva, lo único nuevo respecto a los átomos es que suelen ser funciones que no están centradas en un único origen, y como ya dijimos, se denomina con el nombre de *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos* (OM-CLOA o MO-LCAO).

Lógicamente esta combinación se debería hacer con todo el conjunto de funciones atómicas, pero en la práctica es preciso truncar, cortar la base de funciones de partida. De todas formas, cuanto mas amplia sea la base mejor representada estará la función. También es cierto que para cada sistema existe un número de funciones que aunque se amplié no se mejora la energía dentro del orden de magnitud en que estamos usualmente interesados.

Consideremos el ejemplo del  $H_2^+$ , utilizando la *base mínima*, es decir como conjunto de funciones los orbitales atómicos  $1s$  centrados en cada uno de los núcleos (**Que están normalizadas, pero NO son ortogonales**)

$$\phi_a(1) = 1s_a(1) \quad \phi_b(1) = 1s_b(1)$$

Mi función de prueba será<sup>3</sup>:

$$\Psi(1) = C_a \phi_a(1) + C_b \phi_b(1) \quad \hat{H}^e \Psi(1) = E^e \Psi(1)$$

Empleando el método variacional de Rayleigh-Ritz, recordáis que teníamos la ecuación secular:

---

<sup>3</sup> $\phi_a(1) = \phi_{1s_a}(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Z(r_1-r_a)}$

$$\hat{H}^e \Psi = E^e \Psi \quad \hat{H}^e = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

$$\hat{H}^e (C_a \phi_a + C_b \phi_b) = E^e (C_a \phi_a + C_b \phi_b)$$

y premultiplicando por cada una de las funciones  $\phi_a$  y  $\phi_b$  e integrando, se llega a las ecuaciones variacionales de R.R.  $\left(\frac{\partial E}{\partial C_a} = 0\right)$ :

$$\begin{cases} C_a(H_{aa} - E^e S_{aa}) + C_b(H_{ab} - E^e S_{ab}) = 0 \\ C_a(H_{ba} - E^e S_{ba}) + C_b(H_{bb} - E^e S_{bb}) = 0 \end{cases}$$

cuya solución no trivial pasa porque el determinante de los coeficientes sea nulo:

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - E^e S_{aa}) & (H_{ab} - E^e S_{ab}) \\ (H_{ba} - E^e S_{ba}) & (H_{bb} - E^e S_{bb}) \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{Recordad que } H_{aa} = -\frac{1}{2} \langle \phi_a | \nabla^2 \phi_a \rangle - \langle \phi_a | \frac{1}{r_a} \phi_a \rangle - \langle \phi_a | \frac{1}{r_b} \phi_a \rangle = \alpha = H_{bb}$$

$$\text{igualmente: } H_{ab} = H_{ba} = \beta \quad S_{ab} = \langle \phi_a | \phi_b \rangle = S_{ba}$$

por lo que aplicando los valores de antes :

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E^e) & (\beta - E^e S_{ab}) \\ (\beta - E^e S_{ba}) & (\alpha - E^e) \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$(\alpha - E^e)^2 - (\beta - E^e S_{ab})^2 = 0 \Rightarrow (\alpha - E^e + \beta - E^e S_{ab})(\alpha - E^e - \beta + E^e S_{ab}) = 0$$

$$[\alpha + \beta - E^e(1 + S_{ab})][\alpha - \beta - E^e(1 - S_{ab})] = 0 \Rightarrow$$

$$E_+^e = \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}} \quad E_-^e = \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}$$

e igualmente, sustituyendo los valores de la energía en las ecuaciones originales se obtienen los coeficientes, similares a los de antes:

$$(\alpha - E^e)C_a + (\beta - E^e S_{ab})C_b = 0$$

Para  $E^e = E_+^e$ :

$$\left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}}\right)C_a + \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}}S_{ab}\right)C_b = 0$$

$$C_a(\alpha + \alpha S_{ab} - \alpha - \beta) + C_b(\beta + \beta S_{ab} - \alpha S_{ab} - \beta S_{ab}) = 0$$

$$C_a(\alpha S_{ab} - \beta) + C_b(\beta - \alpha S_{ab}) = 0 \Rightarrow C_a = C_b \Rightarrow \Psi_+ = C_a(\phi_a + \phi_b)$$

$$\text{Como } \langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle = 1 \Rightarrow \langle C_a(\phi_a + \phi_b) | C_a(\phi_a + \phi_b) \rangle =$$

$$C_a^2(1 + S_{ab} + S_{ab} + 1) = 2C_a^2(1 + S_{ab}) \Rightarrow C_a = C_b = \sqrt{\frac{1}{2(1 + S_{ab})}}$$

$$E_+ = E_+^e + \frac{1}{R}$$

$$\Psi_+(1) = \sqrt{\frac{1}{2(1+S_{ab})}} (\phi_a(1) + \phi_b(1))$$

Para  $E^e = E_-^e$ :

$$\left(\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}\right)C_a + \left(\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}S_{ab}\right)C_b = 0$$

$$C_a(\beta - \alpha S_{ab}) + C_b(\beta - \alpha S_{ab}) = 0 \Rightarrow C_a = -C_b \Rightarrow \Psi_- = C_a(\phi_a - \phi_b)$$

$$\text{Como } \langle \Psi_- | \Psi_- \rangle = 1 \Rightarrow \langle C_a(\phi_a - \phi_b) | C_a(\phi_a - \phi_b) \rangle =$$

$$\Rightarrow C_a = -C_b = \sqrt{\frac{1}{2(1 - S_{ab})}}$$

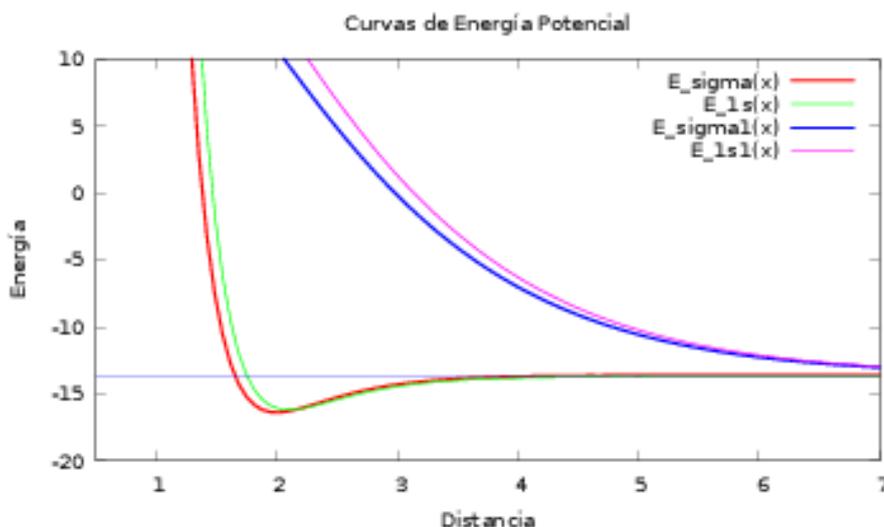
$$E_- = E_-^e + \frac{1}{R}$$

$$\Psi_-(1) = \sqrt{\frac{1}{2(1-S_{ab})}} (\phi_a(1) - \phi_b(1))$$

(No confundir estos valores  $\alpha$  y  $\beta$  con las funciones de espín, que habría que multiplicar por la función de onda espacial, con lo que tendríamos dos estados, uno con espín  $\alpha(1)$  y otro  $\beta(1)$ , con la misma energía.)

¿Cual de estos estados corresponde al fundamental y cual al excitado?

Del hecho de que  $\alpha$  y  $\beta$  sean menores que cero, además de que  $|\alpha| > |\beta|$ , junto a que  $0 \leq S \leq 1$ , no podemos decir nada, pero si se analizan los valores que toman, entonces se comprueba que  $\langle E_+ \rangle < \langle E_- \rangle$  y representando estas energías frente a  $R$ , podemos compararlas con las calculadas exactamente, sin esta aproximación:



Cualitativamente el resultado no es muy distinto, ya que nos justifica la existencia de la molécula  $H_2^+$ , y la distancia de equilibrio no se desplaza excesivamente de la exacta. Además, respecto a la forma de las funciones ambas presentan simetría  $\sigma$ , siendo la del estado fundamental  $\sigma_g$  y la del excitado  $\sigma_u$ . Estas funciones representan a dos orbitales moleculares ocupados por un electrón, el primero es enlazante, como ya hemos indicado anteriormente, y se denomina con la letra característica de su valor propio de  $\hat{L}_z$ , y el subíndice  $g$  o  $u$ , mientras que el otro orbital molecular es antienlazante y en el además se escribe un asterisco como superíndice derecho.

Podríamos haber utilizado un conjunto mayor de funciones de base, p.e. cuatro, que podrían ser de tipo  $s$ :

$$\{\phi_{1s_a}, \phi_{2s_a}, \phi_{1s_b}, \phi_{2s_b}\}$$

y habríamos obtenido cuatro funciones:

$$\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4\}$$

$$\Psi_1 = C_{11}\phi_{1s_a} + C_{21}\phi_{2s_a} + C_{31}\phi_{1s_b} + C_{41}\phi_{2s_b} \quad \Psi_2 = C_{12}\phi_{1s_a} + C_{22}\phi_{2s_a} + C_{32}\phi_{1s_b} + C_{42}\phi_{2s_b}$$

$$\Psi_3 = C_{13}\phi_{1s_a} + C_{23}\phi_{2s_a} + C_{33}\phi_{1s_b} + C_{43}\phi_{2s_b} \quad \Psi_4 = C_{14}\phi_{1s_a} + C_{24}\phi_{2s_a} + C_{34}\phi_{1s_b} + C_{44}\phi_{2s_b}$$

También sucede que en algunos casos, como este del  $H_2^+$ , ciertos coeficientes son mucho menores que otros, por lo que se pueden despreciar en una primera aproximación, quedándonos:

$$\Psi_1 \approx C_{11}\phi_{1s_a} + C_{31}\phi_{1s_b} \quad \rightarrow \sigma_{1s} \quad (\sigma_{g1s}) \quad (1\sigma_g)$$

$$\Psi_2 \approx C_{12}\phi_{1s_a} + C_{32}\phi_{1s_b} \quad \rightarrow \sigma_{1s}^* \quad (\sigma_{u_{1s}}) \quad (1\sigma_u)$$

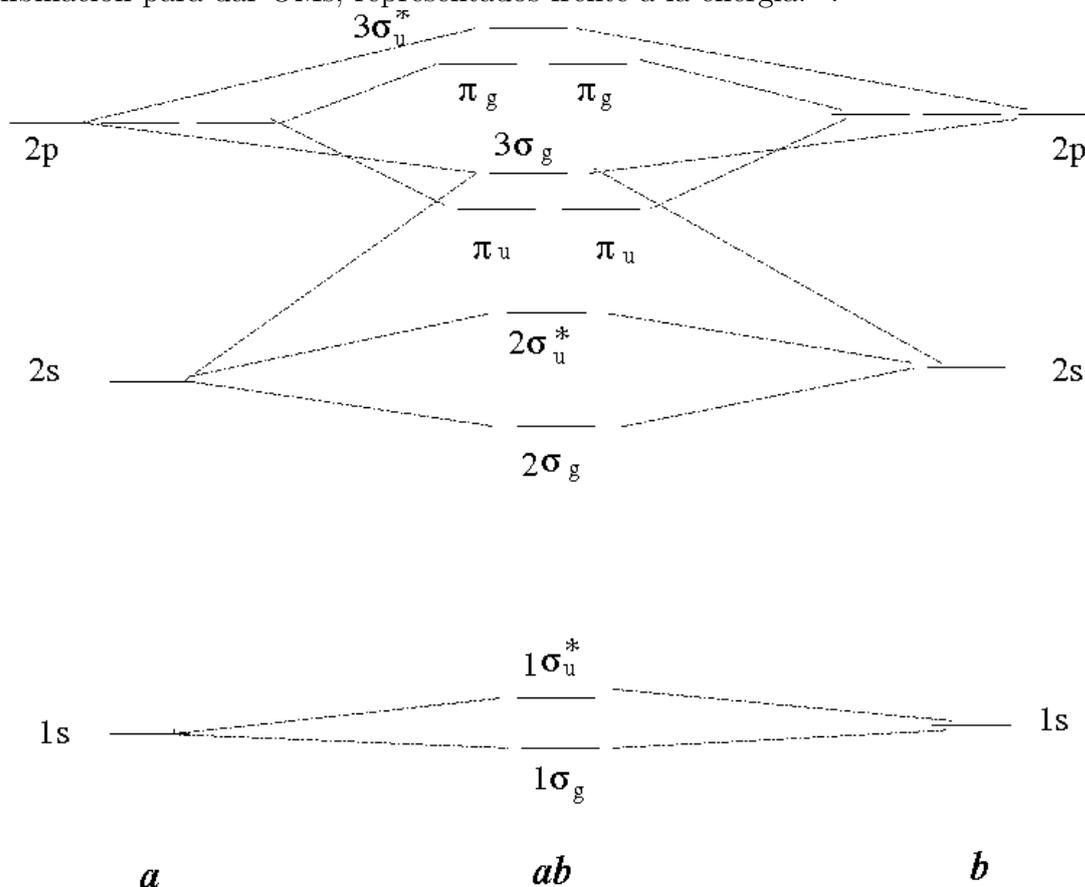
$$\Psi_3 \approx C_{23}\phi_{2s_a} + C_{43}\phi_{2s_b} \quad \rightarrow \sigma_{2s} \quad (\sigma_{g_{2s}}) \quad (2\sigma_g)$$

$$\Psi_4 \approx C_{24}\phi_{2s_a} + C_{44}\phi_{2s_b} \quad \rightarrow \sigma_{2s}^* \quad (\sigma_{u_{2s}}) \quad (2\sigma_u)$$

Tenemos por lo tanto en este caso cuatro orbitales moleculares del tipo  $\sigma$ , dos enlazantes y otros dos antienlazantes, además por estar formados fundamentalmente por un tipo determinado de orbital atómico, se suelen denominar con el nombre de dichos orbital atómico como subíndice. En realidad, recordad que no son  $\sigma_{1s}$  o  $\sigma_{2s}$  puros, siempre son una mezcla, aunque sea pequeña.

Si amplio la base a los orbitales atómicos  $p$ , tengo dos tipos de orbitales, si nos fijamos en la simetría, los  $p_z$  con simetría respecto a la rotación respecto al eje  $z$ , y por lo tanto de carácter  $\sigma$ , y los  $p_x$  y  $p_y$ , que no presentan este tipo de simetría, estos orbitales dan lugar a orbitales moleculares  $\pi$ , el  $\pi_x$  y el  $\pi_y$ .

Podríamos construir un [diagrama de correlación](#) con los orbitales atómicos y su combinación para dar OMs, representados frente a la energía: <sup>4</sup>:



De estos diagramas se ve que existe un principio de simetría por el cual los orbitales moleculares de una simetría dada sólo están formados por orbitales atómicos de la misma simetría ( $s, p_z \rightarrow \sigma$ ;  $p_x, p_y \rightarrow \pi$ ).

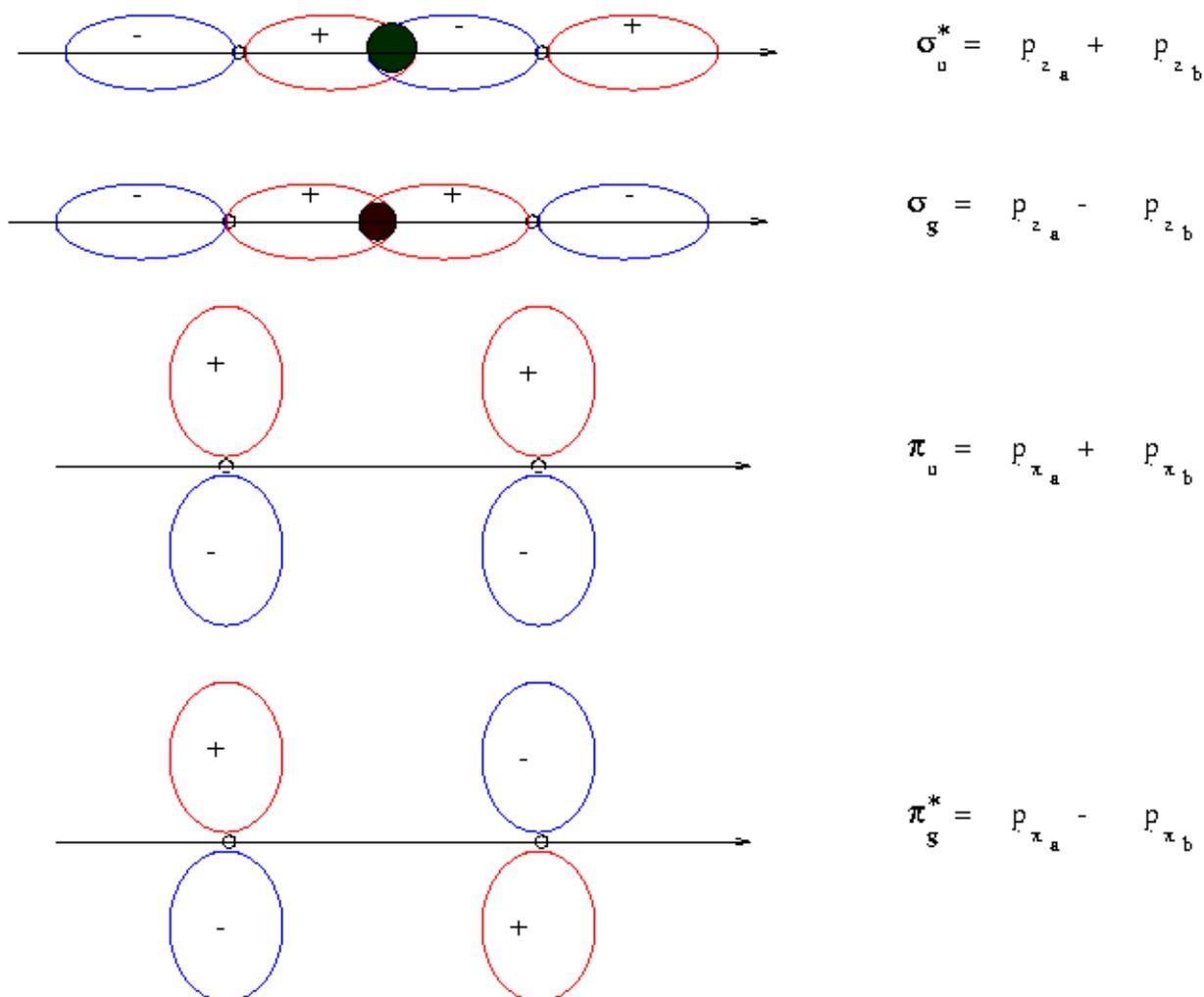
<sup>4</sup>Para los átomos hidrogenoides  $E_{2s} = E_{2p}$

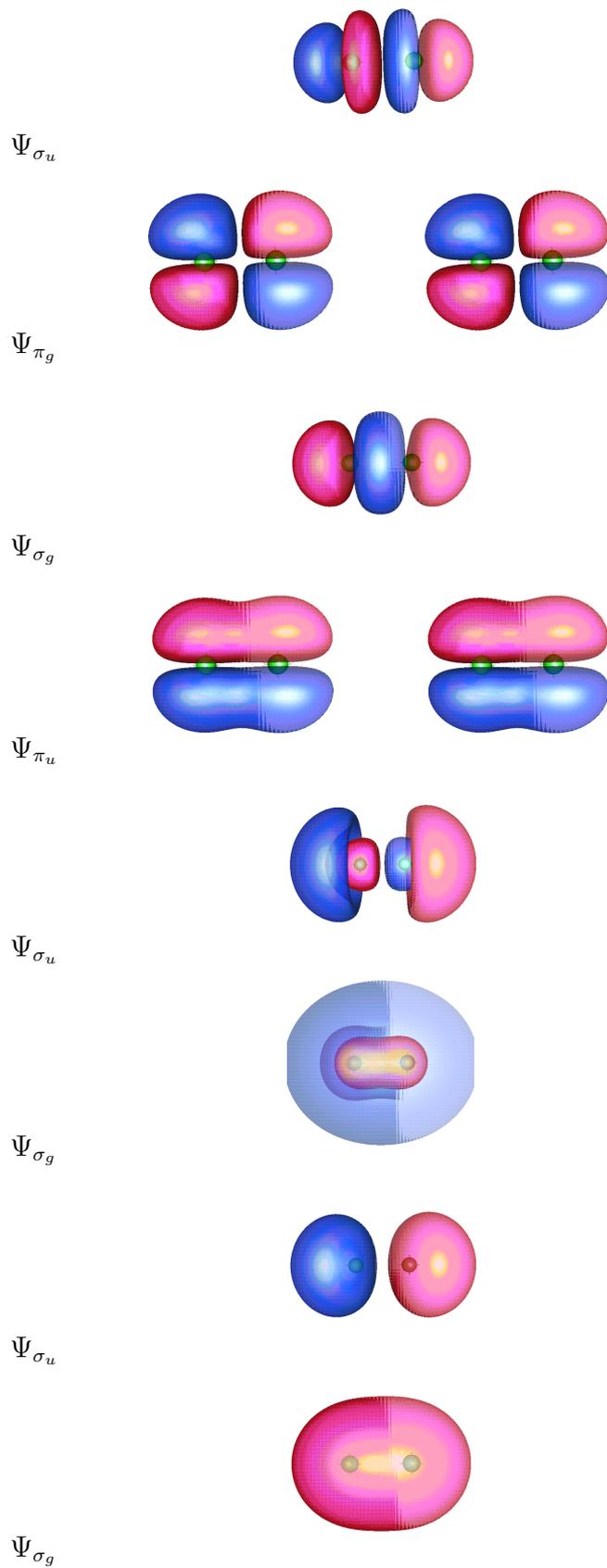
Otra consecuencia es que cuanto más distinta sea la energía de los diferentes orbitales atómicos, menor será la mezcla de esos orbitales atómicos entre sí. Así por ejemplo, los orbitales atómicos  $1s$ , en general, no se mezclan con ningún otros dando orbitales moleculares  $\sigma_{g1s}, \sigma_{u1s}^*$ , no ocurre lo mismo con los  $2s$  y  $2p_z$ .

Podemos ver la **representación espacial** de los orbitales atómicos  $p_z$  y  $p_x$  para formar orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\pi$  respectivamente:

Vimos que la suma de los  $s$  daba  $\sigma_g$  enlazantes y la diferencia, antienlazantes  $\sigma_u^*$ .

Para los  $p_z$  y para los  $p_x$  y  $p_y$ :





Ver los Orbitales Moleculares del  $H_2^+$  en <http://www.falstad.com/qmno/>

## 7.6. La molécula de hidrógeno. Método de Orbitales Moleculares.

Pasemos al estudio del sistema que le sigue en complejidad, la molécula de hidrógeno. Aquí el Hamiltoniano se complica un poco, ya que aparecen términos de interacción entre los dos electrones, se puede escribir como:

$$\hat{H} = \hat{H}^e + 1/R$$

$$\hat{H}^e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\hat{H}^e = \hat{h}_{(1)}^0 + \hat{h}_{(2)}^0 + \frac{1}{r_{12}}$$

El  $\hat{H}^e$  no es separable en hamiltonianos mono-electrónicos y la solución no puede ser una función producto de las funciones mono-electrónicas (Algo muy similar nos ocurría en el caso de los átomos).

Antes de continuar, y con objeto de después podamos comprobar la calidad de los resultados, tenemos que las medidas experimentales nos indican que

$$R_e = 0.740 \text{ \AA} = 1.4006 \text{ u.a.},$$

$$D_e = 4.74759 \text{ e.V} = 0.1745 \text{ u.a.}$$

y la energía total a la distancia de equilibrio será de  $-1.1745 \text{ u.a.}$  ( $D_0 = 4.491 \text{ eV} = 0.1650 \text{ u.a.}$ ).

Para abordar el problema de resolver la ecuación de Schrödinger para este sistema, podemos suponer que  $1/r_{12}$  es un término pequeño comparado con el resto y buscar soluciones para el  $\hat{H} = \hat{h}_{(1)}^0 + \hat{h}_{(2)}^0$ , que serán del tipo  $\Psi^0(1, 2) = \phi_1^0(1) \phi_2^0(2)$ .

Y estas funciones son las funciones propias del  $\hat{H}$  del  $H_2^+$ .

Podemos tomar las funciones de más baja energía  $\sigma_g$ , multiplicadas por la función de espín. Lógicamente, la función de los dos electrones no puede ser completamente igual (principio de exclusión de Pauli, que nos dice que una función espacial sólo puede estar relacionada con dos electrones, uno  $\alpha$  y otro  $\beta$ ). Pero el principio de antisimetría nos dice que  $\Psi^0$  debe ser antisimétrica, luego una posible aproximación de orden cero será:

$$\Psi^0(1, 2) = |\sigma_g \bar{\sigma}_g| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(1)\beta(1) \\ \sigma_g(2)\alpha(2) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \sigma_g(1)\sigma_g(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Es decir, una función de onda escrita como producto antisimetrizado de orbitales moleculares (OM). Y tenemos que la  $E^0 = E_1^0 + E_2^0$ , pero a la hora de calcular la corrección perturbativa correspondiente a  $\hat{H}' = 1/r_{12}$ , tenemos que las funciones  $\sigma_g$  no son nada fáciles de manejar (recordad que la solución es numérica), por lo que el problema es prácticamente intratable matemáticamente.

Una aproximación es la de reemplazar estos orbitales moleculares exactos por la aproximación que vimos el otro día, es decir tomar los orbitales moleculares  $\Psi_+ \equiv \sigma_{g1s}$ , que eran combinación lineal de orbitales atómicos

$$\Psi^0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma_{g1s} \bar{\sigma}_{g1s}| = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_+(1)\Psi_+(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

donde  $\Psi_+(i) = \sigma_{g_{1s}}(i) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}(\phi_a(i) + \phi_b(i))$

$$\Psi^0(1, 2) = \frac{1}{2(1+S_{ab})} [(\phi_a(1) + \phi_b(1))(\phi_a(2) + \phi_b(2))] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

En este caso concreto, y dado que nuestro  $\hat{H}$  no depende del espín, podemos omitirlas sin que ello signifique nada para la energía, y tendremos que, si  $\hat{H}^0 = \hat{h}_{(1)}^0 + \hat{h}_{(2)}^0$ ,

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}^0 \rangle &= E^0 = \langle \Psi_+(1)\Psi_+(2) | \hat{H}^0 | \Psi_+(1)\Psi_+(2) \rangle = \\ &= 2\langle \Psi_+(1) | \hat{h}_{(1)}^0 | \Psi_+(1) \rangle = \\ &= \frac{2}{2(1+S_{ab})} \left[ \langle (\phi_a(1) + \phi_b(1)) | \hat{h}_{(1)}^0 | (\phi_a(1) + \phi_b(1)) \rangle \right] = \\ &= \frac{2}{2(1+S_{ab})} [h_{aa} + h_{ab} + h_{bb} + h_{ba}] = \frac{2(\alpha + \beta)}{1+S_{ab}} \end{aligned}$$

Que lógicamente es dos veces la energía electrónica que obtuvimos con estas funciones para la molécula  $H_2^+$ . La energía total será:

$$E_T^0 = E^0 + 1/R$$

La energía perturbativa de primer orden para el  $H_2$  será:

$$E^1 = \langle \Psi_+(1)\Psi_+(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_+(1)\Psi_+(2) \rangle = J_{++}$$

Que es la integral molecular de Coulomb, cuyo significado es similar al de la integral de Coulomb atómica.

Si sustituimos  $\Psi_+$  por la combinación de orbitales atómicos, la integral  $J_{++}$  se puede escribir en términos de integrales atómicas:

$$\begin{aligned} J_{++} &= \frac{1}{4(1+S)^2} \langle (\phi_a(1) + \phi_b(1))(\phi_a(2) + \phi_b(2)) | \frac{1}{r_{12}} | (\phi_a(1) + \phi_b(1))(\phi_a(2) + \phi_b(2)) \rangle \\ &= \frac{1}{2(1+S)^2} [ \langle (\phi_a(1)\phi_a(2) | \phi_a(1)\phi_a(2)) \rangle + \langle (\phi_a(1)\phi_b(2) | \phi_a(1)\phi_b(2)) \rangle \\ &\quad + 4\langle (\phi_a(1)\phi_a(2) | \phi_a(1)\phi_b(2)) \rangle + 2\langle (\phi_a(1)\phi_b(2) | \phi_b(1)\phi_a(2)) \rangle ] \end{aligned}$$

La primera es una integral atómica de Coulomb mono-céntrica ( $J_{aa}$ ), la segunda es igual pero bi-céntrica ( $J_{ab}$ ), la tercera es mixta de Coulomb-Intercambio bicéntrica, y por último la cuarta es bicéntrica de intercambio ( $K_{ab}$ ).

Todas estas expresiones no son más que integrales definidas, cuyo valor podemos calcular y con ellas resolver la energía potencial para diferentes distancias internucleares ( $R_s$ ) con lo que representándola obtendremos la **curva de energía potencial**, en la

<sup>5</sup>No confundir estos valores  $\alpha$  y  $\beta$  con las funciones de espín

que se puede ver que, para una función  $\phi_{1s}$  con exponente  $\xi = 1.0$  se obtiene  $R_e = 1.61$  u.a y  $D_e = 0.0990$  u.a.,

$$\phi_{1s_a}(1) = \mathcal{N} e^{-\xi r_{1a}}$$

pero si optimizamos las funciones  $\phi_{1s}$  y utilizamos un exponente  $\xi = 1.197$ , entonces la curva de energía potencial que tenemos nos produce  $R_e = 0.732 \text{ \AA} = 1.38$  u.a. y  $D_e = 3.488 \text{ eV} = 0.12826$  u.a..

Este es el tratamiento de orbitales moleculares, y repito, cuando los orbitales moleculares se aproximan como combinaciones lineales de OAs, estamos en el tratamiento OM-CLOA.

Esta función  $\Psi^0$  sigue siendo función propia de  $\hat{L}_z$ , ya que las funciones  $\Psi_+$  son funciones propias de  $\hat{L}_z$ , y además su valor propio será la suma de los valores propios de las funciones que la forman es decir  $0 + 0 = 0$ . Podríamos emplear distintos orbitales moleculares (después lo haremos) con  $\lambda s$  mayores que cero, y tendríamos otras funciones de estados excitados también funciones propias de  $\hat{L}_z$ . Al valor propio de  $\hat{L}_z$  de la función molecular se le denomina con la letra  $\Lambda$  (landa mayúscula):

$$\hat{L}_z \Psi = \Lambda \Psi \quad / \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Lambda = \sum_{\mu=1}^{n_e} \lambda_{\mu}$$

E igualmente, a los **términos**, que en los átomos se caracterizaban por el valor propio de  $\hat{L}^2$ , se pasa a denominarlos como a los orbitales moleculares, pero con mayúsculas:

$$\text{O.M.s} \quad |\lambda| = \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 2 & \dots \\ \sigma & \pi & \delta & \dots \end{array}$$

$$\Psi \quad |\Lambda| = \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 2 & 3 \\ \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi \end{array}$$

Con lo que los términos moleculares, que son el conjunto de estados de una configuración con el mismo valor de  $\Lambda$  y de  $S$ , se denominan <sup>6</sup>:

$${}^{2S+1} |\Lambda|_g \quad \text{o} \quad {}^{2S+1} |\Lambda|_u$$

Consideremos por ejemplo la molécula  $H_2$ , todos los posibles términos que se pueden obtener a partir de la base de orbitales atómicos  $1s_a$  y  $1s_b$ , que como vimos nos proporcionaban dos orbitales moleculares:

$$\sigma_{g_{1s}}(i) = 1s_a(i) + 1s_b(i) \quad \sigma_{u_{1s}}(i) = 1s_a(i) - 1s_b(i)$$

<sup>6</sup>Y un superíndice a la derecha con + ó -, según sean simétricos o antisimétricos respecto al plano  $\sigma_v$  que contiene el eje del enlace

$$\begin{array}{l}
\sigma_{g_{1s}}(1)\sigma_{g_{1s}}(2) \\
\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_{g_{1s}}(1)\sigma_{u_{1s}}(2) + \sigma_{u_{1s}}(1)\sigma_{g_{1s}}(2)) \\
\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_{g_{1s}}(1)\sigma_{u_{1s}}(2) - \sigma_{u_{1s}}(1)\sigma_{g_{1s}}(2)) \\
\sigma_{u_{1s}}(1)\sigma_{u_{1s}}(2)
\end{array}
\begin{array}{l}
\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\} \\
\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{array} \right\}
\end{array}
\begin{array}{l}
\Rightarrow {}^1 \Sigma_g \\
\Rightarrow {}^1 \Sigma_u \\
\Rightarrow {}^3 \Sigma_u \\
\Rightarrow {}^1 \Sigma_g
\end{array}$$

Algunas de estas funciones se pueden escribir como un determinante de Slater:

$${}^1\Sigma_g \Rightarrow |\sigma_{g_{1s}}\bar{\sigma}_{g_{1s}}| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_{g_{1s}}(1)\alpha(1) & \sigma_{g_{1s}}(1)\beta(1) \\ \sigma_{g_{1s}}(2)\alpha(2) & \sigma_{g_{1s}}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \sigma_{g_{1s}}(1)\sigma_{g_{1s}}(2)|\alpha\beta|$$

$${}^3\Sigma_u \Rightarrow |\sigma_{g_{1s}}\bar{\sigma}_{u_{1s}}| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_{g_{1s}}(1)\alpha(1) & \sigma_{u_{1s}}(1)\alpha(1) \\ \sigma_{g_{1s}}(2)\alpha(2) & \sigma_{u_{1s}}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \alpha(1)\alpha(2)|\sigma_{g_{1s}}\sigma_{g_{1s}}|$$

Pero otros estados necesitan varios determinantes:

$$\begin{aligned}
{}^1\Sigma_u &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|\sigma_{g_{1s}}\bar{\sigma}_{u_{1s}}| + |\sigma_{u_{1s}}\bar{\sigma}_{g_{1s}}|] = \\
&\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \begin{vmatrix} \sigma_{g_{1s}}(1)\alpha(1) & \sigma_{u_{1s}}(1)\beta(1) \\ \sigma_{g_{1s}}(2)\alpha(2) & \sigma_{u_{1s}}(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \sigma_{u_{1s}}(1)\alpha(1) & \sigma_{g_{1s}}(1)\beta(1) \\ \sigma_{u_{1s}}(2)\alpha(2) & \sigma_{g_{1s}}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \right] = \\
&\sigma_{g_{1s}}(1)\sigma_{u_{1s}}(2)|\alpha\beta| + \sigma_{u_{1s}}(1)\sigma_{g_{1s}}(2)|\alpha\beta|
\end{aligned}$$

## 7.7. Modelo de Heitler-London. Teoría de Enlace de Valencia.

Un serio problema de los cálculos sencillos de la teoría de orbitales moleculares es que la función de onda, cuando  $R$  tiende a infinito, no lleva a la función de onda de dos átomos neutros de hidrógeno. Veamos lo, considerando la parte espacial (sin olvidarnos del espín):

$$\begin{aligned}
\Psi(1, 2) = \sigma_{g_{1s}}(1)\sigma_{g_{1s}}(2) &= \frac{1}{2(1+S)} [(\phi_a(1) + \phi_b(1))(\phi_a(2) + \phi_b(2))] = \\
&\frac{1}{2+2S} [(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)) + (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))]
\end{aligned}$$

*Iónicos*

*Covalentes*

Estos dos últimos términos están relacionados con el solapamiento, es decir con la interacción y el enlace, y se denominan **covalentes**, mientras que los otros dos nos

están describiendo un sistema iónico, los dos electrones en **a** o en **b**, son los términos **iónicos**. Estamos tratando el sistema  $H_2$  un 50 % como iónico y otro tanto como covalente. Cuando  $R$  tiende infinito, el solapamiento será nulo, con lo que el sistema, que estará compuesto por dos átomos de hidrógeno no interaccionantes, estará representado fundamentalmente por la función :

$$\Psi_{\infty}(1, 2) = \frac{1}{2}[(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)) + (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2))] =$$

$$\frac{1}{2}[\chi_1(1, 2) + \chi_2(1, 2) + \chi_3(1, 2) + \chi_4(1, 2)]$$

Los términos del hamiltoniano relacionados con la distancia internuclear serán nulos, así:

$$E_{\infty} = \langle \Psi_{\infty} | \hat{H}^e | \Psi_{\infty} \rangle = \langle \Psi_{\infty} | \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{\infty} \rangle =$$

$$\frac{1}{4} \left[ \langle \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 | \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 \rangle \right] =$$

$$\stackrel{a}{=} \frac{1}{4} \left[ \langle \chi_1 | \hat{H}^e | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | \hat{H}^e | \chi_2 \rangle + \langle \chi_3 | \hat{H}^e | \chi_3 \rangle + \langle \chi_4 | \hat{H}^e | \chi_4 \rangle \right] =$$

$$\stackrel{b}{=} \frac{1}{4} [E_{H^-} + E_{H^-} + 2E_H + 2E_H] =$$

$$E_{\infty} = \frac{1}{4} [2(2E_H) + 2E_{H^-}] = \frac{1}{2} [2E_H + (E_{H^-} + E_{H^+})]$$

que representa la superposición de dos estados, una mezcla entre la correcta disociación en átomos neutros y la separación en  $H^-$  y  $H^+$ , lo cual no es cierto.

Surge así otro planteamiento molecular diferente propuesto inicialmente por Walter Heitler y Fritz London en 1927 <sup>g</sup>, y que se denomina **Método de Enlace de Valencia** (**Valence Bond**), desarrollado más extensamente por John Slater y Linus Pauling en 1930.

En vez de partir del sistema  $H_2^+$  como modelo no perturbado para describir el comportamiento de los electrones descritos por orbitales moleculares, es decir donde tenemos ya el enlace formado, vamos a considerar otro modelo más simple como es el de suponer que tenemos dos átomos de hidrógeno que no interaccionan, es decir que esos dos átomos de **H** están muy distanciados, por lo que su función de orden cero se podría escribir como producto de las funciones del átomo de **H**:

$$\stackrel{a}{\langle \chi_1 | \hat{H}^e | \chi_2 \rangle} = \langle \phi_a(1)\phi_a(2) | \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \phi_b(1)\phi_b(2) \rangle = \langle \phi_a(2)\phi_b(2) | \hat{h}_1^0 \rangle + \langle \phi_a(1)\phi_b(1) | \hat{h}_2^0 \rangle + \langle \phi_a(1)\phi_a(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_b(1)\phi_b(2) \rangle = 0$$

$$\stackrel{b}{\langle \chi_1 | \hat{H}^e | \chi_1 \rangle} = \langle \phi_a(1)\phi_a(2) | \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \phi_a(1)\phi_a(2) \rangle = E_{H^-} = \langle \chi_2 | \hat{H}^e | \chi_2 \rangle$$

$$\langle \chi_3 | \hat{H}^e | \chi_3 \rangle = \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \hat{h}_1^0 + \hat{h}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle = \langle \phi_a(1) | \hat{h}_1^0 | \phi_a(1) \rangle + \langle \phi_b(2) | \hat{h}_2^0 | \phi_b(2) \rangle + 0 = 2E_H = \langle \chi_4 | \hat{H}^e | \chi_4 \rangle$$

<sup>g</sup>Zeitschrift für Physik, 44, 455 (1927). Traducido al inglés por H. Hettema, Quantum Chemistry, Classic Scientific Papers, World Scientific, Singapore (2000)

$$\Psi_1^0(1, 2) = \phi_a(1)\phi_b(2) \quad \text{o como} \quad \Psi_2^0(1, 2) = \phi_b(1)\phi_a(2)$$

o como cualquier combinación de ellas, en general:

$$\Phi(1, 2) = (C_1\Psi_1^0(1, 2) + C_2\Psi_2^0(1, 2))f(\alpha, \beta)$$

En un planteamiento perturbativo, su  $\hat{H}^0$  será:

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}$$

y la corrección perturbativa,  $\hat{H}'$ , será:

$$\hat{H}' = -\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1/R \text{ aparte})$$

de forma que  $\hat{H}^e = \hat{H}^0 + \hat{H}'$

Si aplicamos el método variacional, Los coeficientes de la función de onda los podremos obtener de la forma habitual:

$$\hat{H}^e\Phi = E\Phi = (\hat{H}^0 + \hat{H}') (C_1\Psi_1^0 + C_2\Psi_2^0) = E(C_1\Psi_1^0 + C_2\Psi_2^0)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1(H_{11} - E) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ C_1(H_{21} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - E) = 0 \end{array} \right\}$$

$$\left| \begin{array}{cc} (H_{11} - E) & (H_{12} - ES_{12}) \\ (H_{21} - ES_{12}) & (H_{22} - E) \end{array} \right| = 0$$

Obteniéndose dos valores para la energía, y por supuesto dos funciones de onda, correspondientes a esos dos estados energéticos:

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$\Phi_+(1, 2) = \frac{\Psi_1^0(1, 2) + \Psi_2^0(1, 2)}{[2(1 + S_{12})]^{1/2}} \quad \Phi_-(1, 2) = \frac{\Psi_1^0(1, 2) - \Psi_2^0(1, 2)}{[2(1 - S_{12})]^{1/2}}$$

En estas expresiones,

$$H_{ij} = \langle \Psi_i^0 | \hat{H} | \Psi_j^0 \rangle \quad H_{12} = \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \hat{H}^e | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle$$

$$S_{12} = \langle \Psi_1^0 | \Psi_2^0 \rangle = \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle = S_{ab}^2$$

Por lo tanto la función de onda completa para el estado fundamental, en términos de los orbitales atómicos y con la parte de espín incluida será:

$$\Phi_+(1, 2) = \frac{1}{[2(1 + S_{ab}^2)]^{1/2}} (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Si volvemos a las expresiones de los  $H_{ij}$ , podríamos poner el  $\hat{H}^e$  descompuesto en las partes ya indicadas previamente:

$$\hat{H}^e = \hat{h}_a^0(1) + \hat{h}_b^0(2) + \hat{H}'$$

y tendré una  $E$  suma de las  $E_a$ ,  $E_b$  y  $E^1$ , y entonces:

$$H_{11} = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \hat{H}' | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle = -1 + \mathbf{Q}$$

...                    ...                    +                    *Culombiana*

e igualmente:

$$H_{12} = -\frac{1}{2}S_{ab}^2 - \frac{1}{2}S_{ab}^2 + \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \hat{H}' | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle = -S_{ab}^2 + \mathbf{K}$$

...                    ...                    +                    *Intercambio*

con lo que :

$$E_+ = \frac{-1 + \mathbf{Q} - S_{ab}^2 + \mathbf{K}}{1 + S_{ab}^2}$$

$$E_+ = -1 + \frac{\mathbf{Q} + \mathbf{K}}{1 + S_{ab}^2} \qquad E_- = -1 + \frac{\mathbf{Q} - \mathbf{K}}{1 - S_{ab}^2}$$

Los resultados obtenidos por Heitler y London fueron los siguientes:

Para una función  $1s$  con  $\xi = 1.0$ ,  $D_e = 0.1160 \text{ u.a.} = 3.156 \text{ eV}$  y  $R_e = 1.64 \text{ u.a.}$

Si optimizamos los exponentes de las funciones atómicas,

Para  $\xi = 1.166$ ,  $D_e = 0.1390 \text{ u.a.} = 3.782 \text{ eV}$  y  $R_e = 1.41 \text{ u.a.}$

Si además tomamos como funciones una combinación de  $s$  y  $p_z$ :

$$\phi_a = (1 - c_1 z_{a1})e^{-\xi r_{1a}}$$

llegamos a

$\xi = 1.190$ ,  $D_e = 0.1485 \text{ u.a.} = 4.04 \text{ eV}$  y  $R_e = 1.416 \text{ u.a.}$

## 7.8. Comparación entre las funciones EV y OM.

Podemos escribir resumidamente los dos esquemas propuestos y sus resultados

	O.M.	E.V.
$\hat{H}^0$	$-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}}$	$-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}$
$\hat{H}^1$	$\frac{1}{r_{12}}$	$-\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}}$
$\Psi$	$\sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) \alpha\beta\rangle$	$N[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] \alpha\beta\rangle$

	O.M.		E.V.	
	$D_e$ (eV)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (eV)	$R_e$ (Å)
$1s_a, 1s_b$	3.49	0.732	3.78	0.80
CI mínima	4.02	0.75	4.13	0.751
$1s_a, 1s_b (s + p_z)$			4.02	
CI (33 términos)	4.71	0.75		
James y Coolidge	4.75	0.740		
GVB + F.Densidad			4.74	0.740
Experimental	4.75	0.740	4.75	0.740

## 7.9. Mejora de las funciones EV y OM.

Podemos de nuevo considerar la función O.M. y omitir los términos iónicos, con lo que nos quedará la función E.V.. Pero claro esta función E.V. no es perfecta, pues aunque los electrones tiendan a estar lo más separados posible, también existe cierta probabilidad de que los dos electrones estén en la proximidad del mismo núcleo, por lo que en vez de despreciarlos, dichos términos iónicos, podemos multiplicarlos por un factor ajustable, es decir construimos una función E.V. mejorada del tipo:

$$\Psi_{EV_{mejorada}}(1, 2) = [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \delta(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2))]| \alpha \beta |$$

Donde tenemos ya una mezcla de las funciones iónicas y covalentes.

Lógicamente, como el  $H_2$  se disocia en dos  $H$ , pues el valor de  $\delta(\infty) = 0$ , sin embargo, para  $R_e$ , el mejor parámetro (con las funciones  $1s$  óptimas, de  $\xi = 1.19$ ) es de 0.26, con lo que se llega a una  $D_e = 4.02$  eV.

También podíamos haber optado por mejorar la función orbital molecular:

$$\Psi_{OM}(1, 2) = \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2)| \alpha \beta |$$

considerando por ejemplo que la función no está formada sólo por la configuración del estado fundamental, sino que puede haber una contribución del primer estado doblemente excitado (que tienen la misma simetría y función de espín, que no ponemos):

$$\Psi_{OM_{mejorada}}(1, 2) = \sigma_{g1s}(1)\sigma_{g1s}(2) + \gamma\sigma_{u1s}(1)\sigma_{u1s}(2)$$

A este tratamiento en el que se consideran funciones combinación lineal de varias configuraciones, se denomina **Interacción de Configuraciones**. Y se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} \Psi_{OM_{mejorada}}(1, 2) &= [\phi_a(1) + \phi_b(1)](\phi_a(2) + \phi_b(2)) + \gamma[\phi_a(1) - \phi_b(1)](\phi_a(2) - \phi_b(2)) \\ &= \phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2) + \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \gamma[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2) - \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] \\ &= [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)](1 - \gamma) + [\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)](1 + \gamma) \end{aligned}$$

Puedo multiplicar por la constante:  $1/(1 - \gamma)$  y llegar a :

$$\Psi_{OM_{mejorada}}(1, 2) = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \left(\frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}\right) [\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)] = \Psi_{EV_{mejorada}}(1, 2)$$

que tiene la misma forma que la función  $\Psi_{EV_{mejorada}}$ .

En la actualidad se están empleando ambos modelos, pero usualmente se emplea el de orbital molecular para cálculos de sistemas moleculares a distancias de equilibrio y modelos de EV o IC para obtener curvas de energía potencial correctas.

Como es lógico, seguimos teniendo mal representada la interacción entre los electrones, pues en ambos casos se parte de funciones no perturbadas que no incluyen esa interacción, ese déficit que nos provoca en la energía se denomina (como ya indicamos para los átomos) energía de correlación. Y se puede calcular con IC completas, y con otros métodos. En concreto la molécula  $H_2$  fue resuelta exactamente por [H.M. James y A.S. Coolidge](#)<sup>h</sup>, que extendieron el método que utilizó [Hylleraas para el He](#)<sup>i</sup>, y emplearon funciones variacionales del tipo:

$$\Psi(1, 2) = e^{-\xi(\mu_1 + \mu_2)} \sum_{k,l,m,n,p} C_{klmnp} [\mu_1^k \mu_2^l \nu_1^m \nu_2^n u^p + \mu_2^k \mu_1^l \nu_2^m \nu_1^n u^p]$$

en coordenadas elípticas:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{r_{1a} + r_{1b}}{R} & \mu_2 &= \frac{r_{2a} + r_{2b}}{R} & u &= \frac{2r_{12}}{R} \\ \nu_1 &= \frac{r_{1a} - r_{1b}}{R} & \nu_2 &= \frac{r_{2a} - r_{2b}}{R} \end{aligned}$$

llegando a obtener un  $R_e = 1.4011$  u.a. y  $D_e = 4.7476$  eV = 0.1745 u.a., que concuerdan con gran precisión con los datos experimentales

<sup>h</sup>Hubert M. James and Albert Sprague Coolidge, J. Chem. Phys. 1, 825 (1933)

<sup>i</sup>E. A. Hylleraas, Z. Phys. 54, 347 (1929)

Función de onda	Ref.	Parámetros	$D_e$ (eV)	$R_e$ (u.a.)
$[1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)]$	a	$\xi = 1.0$	2.695	1.61
$(1s_a(1) + 1s_b(1))(1s_a(2) + 1s_b(2))$	a	$\xi = 1.197$	3.488	1.38
$1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)s_a(2)$	a,b	$\xi = 1.0$	3.156	1.64
$1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)$	a,c	$\xi = 1.166$	3.782	1.41
$c[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]$ $+ [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]$	d	$\xi = 1.0$ $c = 6.322$	3.230	1.67
$c[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]$ $+ [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]$	d	$\xi = 1.194$ $c = 3.78$	4.025	1.43
$\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)$ $\phi = 1s + \lambda 2p_z$	e	$\xi_{1s} = \xi_{2p} = 1.19$ $\lambda = 0.105$	4.040	1.416
Kolos & Wolniewicz (n=100)	f		4.74759	1.4011
Experimental			4.74759	1.4006

<sup>a</sup> C.A. Coulson, Trans. Faraday Soc. 33, 1479 (1937)

<sup>b</sup> W. Heitler and F. London, Z. Physik 44, 455 (1927)

<sup>c</sup> S.C. Wang, Phys. Rev. 31, 579 (1928)

<sup>d</sup> S. Weinbaum, J. Chem. Phys. 1, 593 (1933)

<sup>e</sup> N. Rosen, Phys. Rev. 38, 2099 (1931)

<sup>f</sup> W. Kolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 49, 404 (1968)

## 7.10. El modelo Hartree-Fock aplicado a moléculas.

Ya hemos visto dos métodos diferentes de abordar el problema del cálculo de la función de onda del  $H_2$ , que en general se pueden aplicar a moléculas diatómicas. Sin embargo, a medida que aumenta el tamaño de las moléculas su número de electrones es mayor, y la optimización de las funciones de onda se complica, y hay que recurrir a métodos como el ya expuesto para los átomos, el método de **Hartree-Fock**.

En general, el hamiltoniano electrónico se puede desarrollar, escribiendo lo tal y como hicimos en la aproximación de O.M., y considerando la aproximación Born-Oppenheimer, como:

$$\hat{H}^e = \sum_{\mu}^{n_e} \hat{h}_{\mu} + \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

tal que

$$\hat{h}_{\mu} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\alpha=1}^{n_n} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\mu\alpha}}$$

Esta última parte es la que difiere del  $\hat{H}$  electrónico de los átomos polielectrónicos.

Así mismo, y en esta aproximación de O.M., podemos escribir la función de onda  $\Psi$  como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas (espín-orbitales - determinante de Slater):

$$\Psi(1, \dots, n) = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_{\mu} \dots \Phi_n| = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\Phi_1(1) \Phi_2(2) \dots \Phi_{\mu}(\mu) \dots \Phi_n(n)|$$

Supongamos, por simplicidad, que  $n$  es par ( $n = 2N$ ) y es un sistema capa cerrada, es decir para cada  $\Phi_{\mu}(\mu) = \phi_i(\mu)\alpha(\mu)$  existe  $\Phi_{\nu}(\nu) = \phi_i(\nu)\beta(\nu)$ , es decir, hay dos electrones con la misma parte espacial y diferente parte de espín, con lo que el orbital  $\phi_i$  esta doblemente ocupado. Entonces se puede escribir la energía como:

$$E^e = \langle \Psi | \hat{H}^e | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^N \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N 2J_{ij} - K_{ij}$$

$$E_{HF} = E^e + V^{nn}$$

siendo

$$\epsilon_i^0 = \langle \phi_i(\mu) | \hat{h}_{\mu} | \phi_i(\mu) \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mu) \phi_i(\mu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_j(\nu) \phi_j(\nu) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\mu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_j(\nu) \phi_i(\nu) \rangle$$

Pero no conocemos  $\Psi$ , para lo cual podemos emplear el método variacional, que, con la restricción de ortonormalidad de los OMs, nos lleva a unas ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock:

$$\left\{ \hat{F}(\mu)\phi_i(\mu) = \epsilon_i\phi_i(\mu) \right\}$$

que es un conjunto de ecuaciones de *pseudo-autovalores*, ya que los  $\phi_i(\mu)$  son auto-vectores de un operador  $\hat{F}$ , el operador de **Fock**, que se forma con dichos auto-vectores  $\phi_i(\mu)$ :

$$\hat{F}(\mu) = \hat{h}_\mu + \sum_{j=1}^N \left[ 2\hat{J}_j(\nu) - \hat{K}_j(\nu) \right]$$

$$\text{tal que } \hat{h}_\mu = -\frac{1}{2}\nabla_\mu^2 - \sum_{\alpha=1}^{n_n} \frac{Z_\alpha}{r_{\mu\alpha}}$$

$$\hat{J}_j(\nu)\phi_i(\mu) = \phi_i(\mu)\langle\phi_j(\nu)|\frac{1}{r_{\mu\nu}}|\phi_j(\nu)\rangle$$

$$\hat{K}_j(\nu)\phi_i(\mu) = \phi_j(\mu)\langle\phi_j(\nu)|\frac{1}{r_{\mu\nu}}|\phi_i(\nu)\rangle$$

Utilizando la aproximación **OM-CLOA** (propuesta por Roothaan y por Hall, en 1951<sup>j</sup>), cada O.M.  $\phi_i$  se puede escribir como combinación lineal de un conjunto completo de funciones de base (P.e., una combinación lineal de orbitales atómicos)  $\{\chi_k\}^P$ .

$$\phi_i(\mu) = \sum_k^P C_{ki}\chi_k(\mu)$$

Así pues, la  $E$  será una función de estos coeficientes:  $E = f(C_{ki})$ , con lo que la ecuación variacional anterior se puede escribir matricialmente:

$$\mathbb{F}\mathbb{C}_i = \epsilon_i\mathbb{S}\mathbb{C}_i$$

tal que  $\mathbb{F}$  y  $\mathbb{S}$  son matrices cuadradas de dimensión  $\mathbf{p} \times \mathbf{p}$

$$\mathbb{S} = (S_{ij}) \quad / S_{ij} = \langle\chi_i | \chi_k\rangle$$

$$\mathbb{F} = (F_{ij}) \quad / F_{ij} = \langle\chi_i | \hat{F} | \chi_k\rangle$$

$\mathbb{C}_i$  es un vector columna de  $\mathbf{p}$  elementos y  $\epsilon_i$  es un escalar que representa la energía del orbital molecular  $\phi_i$ .

P.e en el caso de  $\mathbf{p} = 3$  :

<sup>j</sup>C. C. J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*, Rev. Mod. Phys. 23, 69-89 (1951)

G.G. Hall, *The molecular orbital theory of chemical valency. VIII - A Method of calculating ionization potentials*, Proc. Roy. Soc. [London], A 205, 541-552 (1951)

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} F_{11}C_{1i} + F_{12}C_{2i} + F_{13}C_{3i} \\ F_{21}C_{1i} + F_{22}C_{2i} + F_{23}C_{3i} \\ F_{31}C_{1i} + F_{32}C_{2i} + F_{33}C_{3i} \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} S_{11}C_{1i} + S_{12}C_{2i} + S_{13}C_{3i} \\ S_{21}C_{1i} + S_{22}C_{2i} + S_{23}C_{3i} \\ S_{31}C_{1i} + S_{32}C_{2i} + S_{33}C_{3i} \end{pmatrix}$$

con lo que podemos igualar cada término de las matrices y queda el conocido sistema de ecuaciones homogéneo:

$$\left\{ \begin{array}{l} (F_{11} - \epsilon_i S_{11})C_{1i} + (F_{12} - \epsilon_i S_{12})C_{2i} + (F_{13} - \epsilon_i S_{13})C_{3i} = 0 \\ (F_{21} - \epsilon_i S_{21})C_{1i} + (F_{22} - \epsilon_i S_{22})C_{2i} + (F_{23} - \epsilon_i S_{23})C_{3i} = 0 \\ (F_{31} - \epsilon_i S_{31})C_{1i} + (F_{32} - \epsilon_i S_{32})C_{2i} + (F_{33} - \epsilon_i S_{33})C_{3i} = 0 \end{array} \right\}$$

Estas ecuaciones solamente tienen la solución no trivial si el determinante de los coeficientes es nulo:

$$\begin{vmatrix} (F_{11} - \epsilon_i S_{11}) & (F_{12} - \epsilon_i S_{12}) & (F_{13} - \epsilon_i S_{13}) \\ (F_{21} - \epsilon_i S_{21}) & (F_{22} - \epsilon_i S_{22}) & (F_{23} - \epsilon_i S_{23}) \\ (F_{31} - \epsilon_i S_{31}) & (F_{32} - \epsilon_i S_{32}) & (F_{33} - \epsilon_i S_{33}) \end{vmatrix} = 0$$

Se resuelve y tendremos tres valores de  $\epsilon_i$  y los correspondientes coeficientes

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_1 & \epsilon_2 & \epsilon_3 \\ \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C_{12} \\ C_{22} \\ C_{32} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C_{13} \\ C_{23} \\ C_{33} \end{pmatrix} \end{array}$$

Claro, el problema está en resolver el determinante secular, pues  $\hat{F}$  depende de  $\hat{J}_j$  y  $\hat{K}_j$  y estos operadores de los O.M.s, es decir de los coeficientes, que son lo que queremos buscar.

Lo que se hace es postular unos coeficientes de partida y a través de un proceso SCF se llega a las soluciones auto-consistentes.

Los métodos que parten de un conjunto de funciones y calculan todas las integrales que aparecen en el  $\hat{H}$  antes visto, son los denominados métodos *ab initio*, y sus resultados serán tanto mejor cuanto más completo sea el [conjunto de funciones de base](#).

Una base **mínima** es aquella en que se toman las funciones (O.A.s) precisas para llenar la capa de valencia de los electrones del sistema disociado. Base Simple Z.

Una base **más amplia** será aquella en la que se emplean más funciones de base, con lo que tendremos un conjunto de O.M. mayor del preciso para colocar los electrones del sistema. Lógicamente los electrones se asignan a los O.Ms con menor energía, y a esos orbital molecular se les denomina orbital molecular ocupados, mientras que el resto que están vacíos se denominan orbital molecular virtuales. Base Doble Z, doble Z para la capa de valencia, tripe Z, ....

Base **límite Hartree-Fock** es aquella que, dentro de un error dado, nos proporciona la mejor energía que se puede obtener con el método Hartree-Fock, y que no se mejorará por mucho que amplíemos la base.

(Recordad la dirección: Bases)

Vamos a analizar una serie de cálculos Hartree-Fock y los más sofisticados de tipo Interacción de Configuraciones (CI) para la molécula de  $H_2$ , utilizando diversas bases:

Base	Descripción de la Base	Hartree-Fock			CI		
		$R_e(\text{Å})$	E(hartree)	t (s) <sup>a</sup>	$R_e(\text{Å})$	E(hartree)	t (s) <sup>a</sup>
STO-3G	(3s) → [1s]	0.7122	-1.117506	1.6	0.7359	-1.137296	1.8
3-21G	(3s) → [2s]	0.7346	-1.122960	1.5	0.7498	-1.147877	1.8
cc-pVDZ	(4s,1p) → [2s,1p]	0.7483	-1.128746	2.0	0.7609	-1.163673	2.4
cc-pVTZ	(5s,2p,1d) → [3s,2p,1d]	0.7344	-1.132990	2.4	0.7426	-1.172337	3.0
cc-pVQZ	(6s,3p,2d,1f) → [4s,3p,2d,1f]	0.7337	-1.133495	3.3	0.7419	-1.173796	4.8
cc-pV5Z	(7s,4p,3d,2f,1g) → [5s,4p,3d,2f,1g]	0.7335	-1.133646	8.5	0.74154	-1.174223	20.8
cc-pV6Z	(10s,5p,4d,3f,2g) → [6s,5p,4d,3f,2g]	0.7335	-1.133663	48.4	0.74147	-1.174346	151.0
Exp.	( $D_0 + 0.5\omega_e$ )	0.74144	-1.17456		0.74144	-1.17456	

<sup>a</sup> G03 Rev D.01, en un Intel(R) Core(TM)2 Quad CPU Q6600 @ 2.40GHz (4GB, 2 proc)

$E_{corr} = -0.04091$  hartrees

## 7.11. Moléculas diatómicas homonucleares.

Pasemos a ver la estructura electrónica de las moléculas diatómicas. Para estos sistemas, si seguimos empleando el modelo de orbital molecular-CLOA, tendremos que su función de onda será un producto antisimetrizado de esos O.M.s, los cuales van a tener unas características de simetría similares a los ya vistos, pues se forman de igual manera, es decir a partir de O.A.s, por lo que serán funciones propias de  $L_z$ .

- Inversión respecto al centro del enlace  $\Rightarrow \begin{cases} g \text{ (gerade)} \\ u \text{ (ungerade)} \end{cases}$
- Reflexión a través de un plano en el centro de enlace y perpendicular a él  $\Rightarrow \begin{cases} \textit{enlazante} \\ \textit{antienlazante} \end{cases}$
- Rotación respecto al eje del enlace  $\Rightarrow \sigma, \pi, \delta, \dots$

Y se les denominará con los símbolos (letras griegas) ya indicados para el  $H_2^+$  y  $H_2$  ( $\sigma_g, \sigma_u, \pi_u, \dots$ ) Estos O.M.s se irán llenando por orden energético, es decir primero los de menor energía. Aunque no se puede dar un orden definitivo, si se suele verificar el siguiente orden energético :

$$1s\sigma_g < 1s\sigma_u < 2s\sigma_g < 2s\sigma_u < 2p_x\pi_u = 2p_y\pi_u \neq 2p\sigma_g < 2p_x\pi_g = 2p_y\pi_g < 2p\sigma_u$$

$$\sigma_{g1s} < \sigma_{u1s} < \sigma_{g2s} < \sigma_{u2s} < \pi_{u2p_x} = \pi_{u2p_y} \neq \sigma_{g2p} < \pi_{g2p_x} = \pi_{g2p_y} < \sigma_{u2p}$$

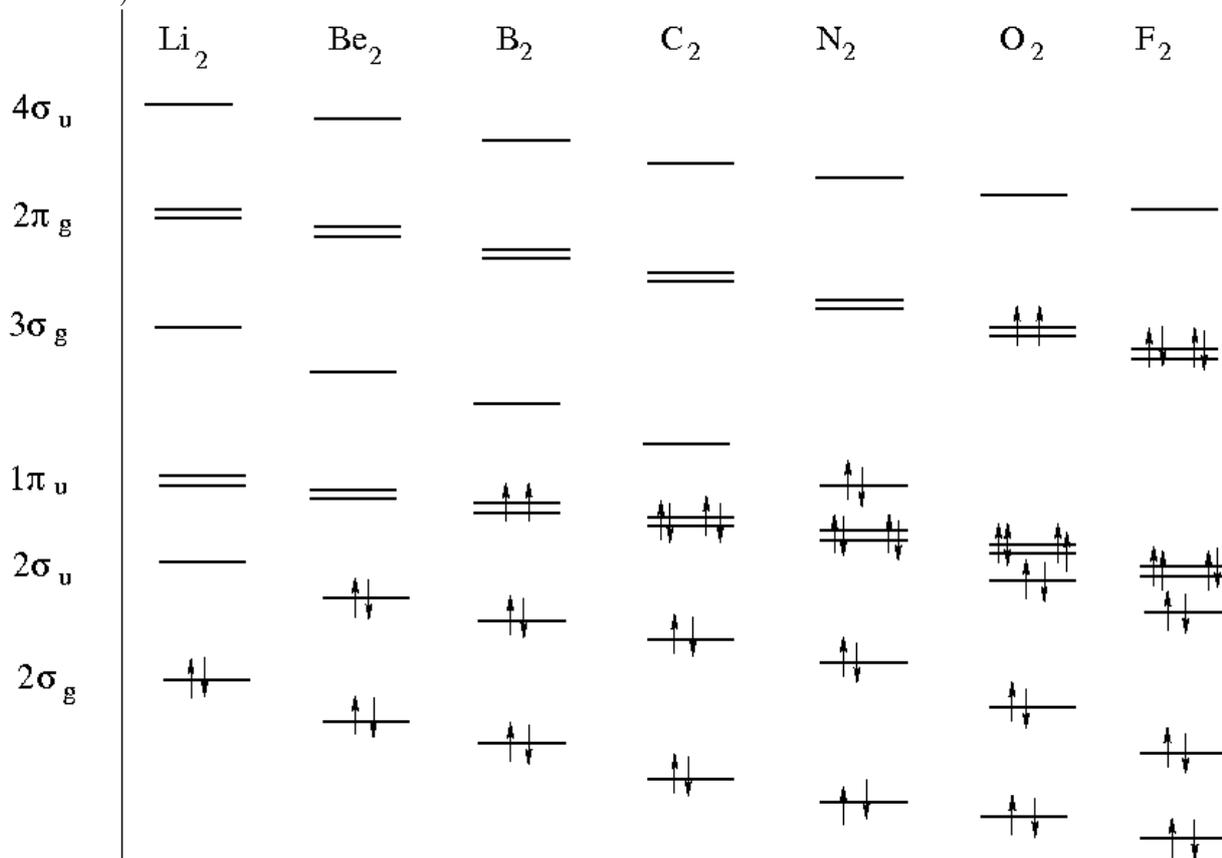
tal que

$$\begin{array}{|l} \sigma \rightarrow \lambda = 0 \\ \pi \rightarrow \lambda = \pm 1 \\ \delta \rightarrow \lambda = \pm 2 \\ \dots \end{array}$$

Otra forma de designarlos es numerando los de la misma simetría, y dando por sabido su carácter enlazante y antienlazante, lo cual es más correcto ya que suelen ser combinación de O.A. de su simetría:

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 1\pi_u = 1\pi_u \neq 3\sigma_g < 1\pi_g = 1\pi_g < 3\sigma_u$$

El orden energético no es el mismo para todas las moléculas diatómicas, así, para las del primer periodo tenemos la siguiente estructura (Pag. 235 de "QUANTA", P.W. Atkins)



Con este esquema, vemos que para el  $H_2$ , los dos electrones estarían en el orbital molecular de menor energía, su configuración sería  $1\sigma_g^2$ , y su función de onda sería:

$$\Psi(1, 2) = |1\sigma_g 1\bar{\sigma}_g| = \frac{1}{\sqrt{2}} |1\sigma_g(1)1\bar{\sigma}_g(2)|$$

Para el  $He_2$ , con cuatro electrones se llenarán los O.M.s  $1\sigma_g$  y  $1\sigma_u$  ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ ). Tendremos dos electrones con carácter enlazante y otros dos de carácter antienlazante, lo que sugiere que no sea un sistema estable, como ocurre experimentalmente.

Aparece un concepto el de *orden de enlace* (O.E.), que se define como la mitad de la suma de los electrones enlazantes menos los electrones antienlazantes, y que está relacionado con la existencia y fortaleza del enlace (cantidad de energía precisa para romperlo).

$$\text{O.E.} = \frac{(n_e - n_e^*)}{2}$$

Podemos así llegar al  $B_2$ , cuya configuración es  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$ , que presenta un orden de enlace de 1, por lo que será estable.

Dado que los ordenes de enlace están relacionados con la fortaleza del enlace, existirá una relación directa con su energía de disociación y con la distancia de equilibrio de

dicho enlace.

Sistema	O.E.	$R_e(\text{Å})$	$D_e$ (eV)	Configuración	Término <sup>k</sup>
$H_2$	1	0.741	4.747	$1\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$
$He_2$	0	2.970	0.001	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	$1\Sigma_g^+$
$Li_2$	1	2.673	1.057	$KK 2\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$
$*Be_2$	0	2.450	<0.005	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	$1\Sigma_g^+$
$B_2$	1	1.590	3.060	$KK 1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$	$3\Sigma_g^-$
$C_2$	2	1.242	6.334	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$	$1\Sigma_g^+$
$N_2^+$	2.5	1.116	8.860	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$	$2\Sigma_g^+$
$N_2$	3	1.098	9.945	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	$1\Sigma_g^+$
$O_2^+$	2.5	1.123	6.770	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$	$2\Pi_g$
$O_2$	2	1.207	5.263	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	$3\Sigma_g^-$
$F_2$	1	1.412	1.658	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	$1\Sigma_g^+$
$Ne_2$	0	3.150	0.003	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$	$1\Sigma_g^+$

- Tomados, en su mayoría, del NIST WebBook.

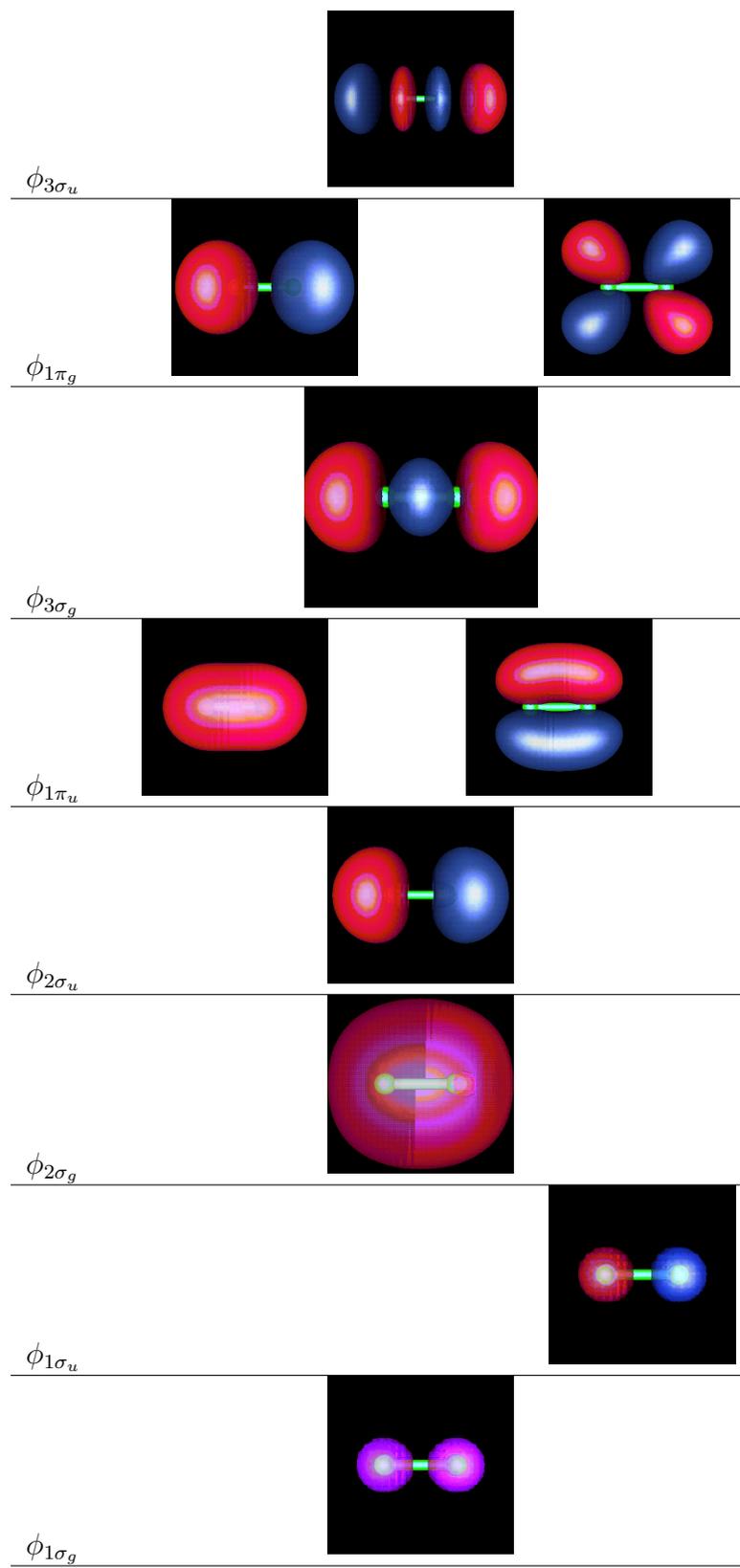
- \* Se ha detectado en experimentos a muy baja temperatura JCP-113-4083(2000).

Hay otra cuestión de la que no hemos hablado antes, es **cuántos posibles términos puedo tener con una configuración dada.**

Pero eso queda para la Espectroscopía.

<sup>k</sup>Los superíndices + y - se refieren a la simetría respecto al plano que contiene al eje del enlace  $\sigma_v$ .

Esta es una **representación gráfica** de los orbitales moleculares del  $C_2$ :



## 7.12. Moléculas diatómicas heteronucleares

El tratamiento de moléculas diatómicas heteronucleares es similar al de las moléculas diatómicas homonucleares. Sigamos con la descripción de O.M., en este caso seguirán teniendo simetría respecto al giro entorno al eje de enlace, pero ya no podrán tener la propiedad simétrica de poderse invertir respecto al centro del enlace, (inversión de coordenadas) y desaparecen las propiedades  $g$  o  $u$ , por lo demás se seguirán llamando  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ , enumerándose en orden de energías crecientes.

$$1\sigma < 1\sigma^* < 2\sigma < 2\sigma^* < 1\pi < 3\sigma < 1\pi^* < 3\sigma^*$$

Si analizamos la representación gráfica de los orbitales atómicos y moleculares (diagramas de correlación) para una hipotética molécula heteronuclear, hay que tener en cuenta la distinta energía de los orbitales atómicos, lo que puede llevar en muchos casos a que prácticamente no se mezclen si esa diferencia es muy grande (Como veremos en el  $FH$  p.e.), y los orbitales moleculares de más baja energía serán prácticamente los atómicos del sistema aislado.

Es decir :

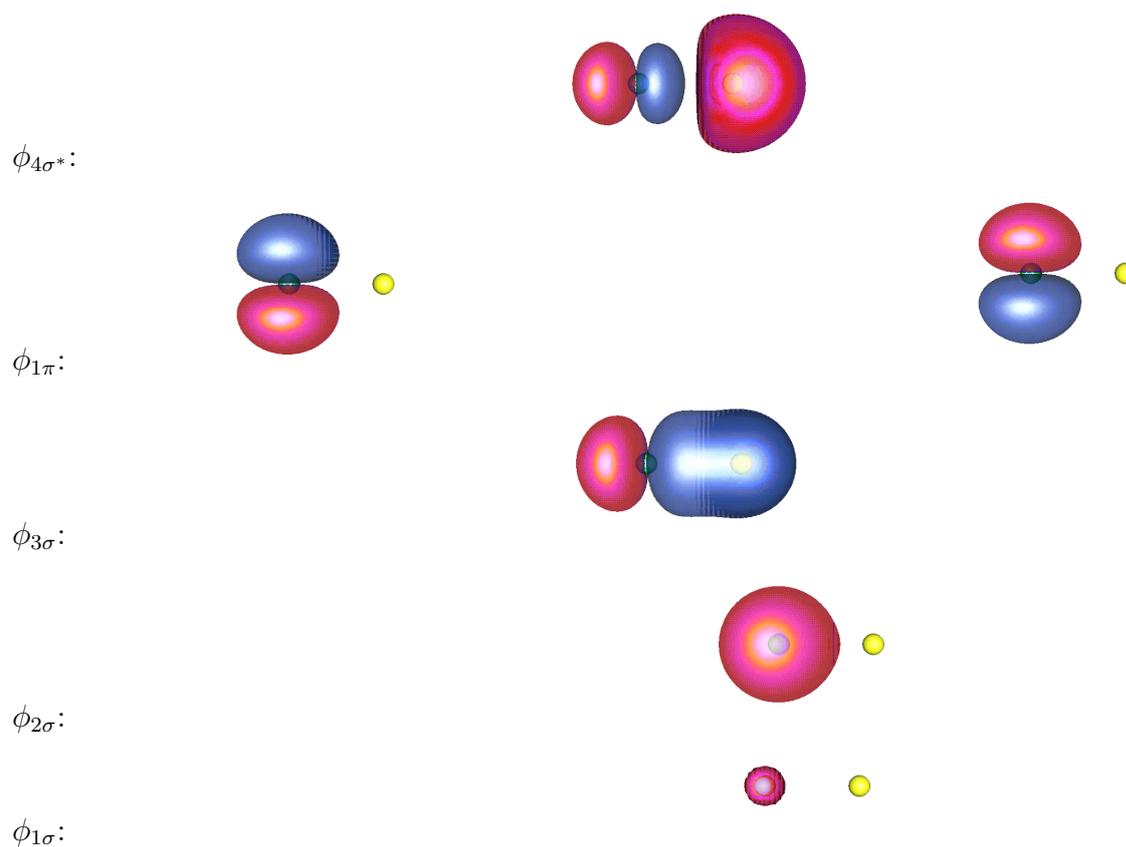
- Siguen siendo funciones propias de  $L_z$ .
- Tiene sentido hablar de O.M.  $\sigma, \pi, \delta, \dots$
- Las funciones de onda **NO** tienen la propiedad simétrica de la inversión ( $g$  y  $u$  desaparecen de la denominación de los O.M.s)
- Los orbitales moleculares que se combinan deben ser de la misma simetría y de energías similares.
- Aparece una transferencia de electrones entre los átomos, que al no ser iguales produce unas cargas netas en los átomos, cosa que no ocurría en las moléculas diatómicas, produciéndose una polarización y caracterizándose por tener un momento dipolar. Una propiedad relacionada con esto es la electronegatividad de los átomos, o capacidad por atraer y retener electrones. Una idea de esa transferencia la podemos ver en el análisis de cargas de algunas moléculas diatómicas, en su estado fundamental:

AH	LiH	BeH	BH	CH	NH	OH	FH
$R_{exp}$ Å	1.596	1.343	1.232	1.120	1.036	0.970	0.917
$q_A$ (u.a.)	0.229	0.306	0.0817	-0.283	-0.276	-0.313	-0.427
	-H-Li <sup>+</sup>	-H-Be <sup>+</sup>	-H-B <sup>+</sup>	+H-C <sup>-</sup>	+H-N <sup>-</sup>	+H-O <sup>-</sup>	+H-F <sup>-</sup>
$ \vec{\mu} $ (u.a.)	2.364	0.109	-0.6857	-0.624	-0.643	-0.692	-0.757
Estado X	<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	<sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	<sup>2</sup> Π	<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	<sup>2</sup> Π	<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>

AF	LiF	BeF	BF	CF	NF	OF	FF
$R_{exp}$ Å	1.564	1.361	1.267	1.272	1.317	1.354	1.412
$q_A$ (u.a.)	0.824	0.656	0.503	0.338	0.282	0.161	0.000
	+Li-F <sup>-</sup>	+B-F <sup>-</sup>	+B-F <sup>-</sup>	+C-F <sup>-</sup>	+N-F <sup>-</sup>	+O-F <sup>-</sup>	
$\vec{\mu}$ (u.a.)	-2.540	-0.503	0.342	0.178	0.127	0.125	0.0000
Estado X	<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	<sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	<sup>2</sup> Π	<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	<sup>2</sup> Π	<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>

Calculos HF/aug-cc-pVQZ, a  $R_e$  exp.



Cuadro 7.1: Representación gráfica de los orbitales moleculares del  $FH$

### 7.13. Curvas de energía potencial

Para finalizar indiquemos que para las moléculas, los estados energéticos aunque se caracterizan por su energía, y es única para ese estado, depende de la conformación de la molécula, de su geometría, así para distintas geometrías, dentro de un mismo estado energético tenemos distintas energías. A su vez, para una geometría dada, podemos tener distintos estados con sus respectivas energías, que si no son degenerados, serán diferentes entre sí. (Ver curvas de energías potencial).

Indicar algo sobre los **niveles vibracionales** y los **rotacionales**.

Considerad que para cada estado electrónico, tendremos su *curva de energía potencial*, que es la suma de la energía electrónica y la de repulsión entre las cargas nucleares; pero además, las moléculas están vibrando dentro de esa curva de energía potencial, y si se aproxima por un oscilador armónico, se puede ver que esa energía estará cuantizada y los niveles energéticos vendrán definidos por la expresión :

$$E_{vib} = h\nu_e\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{siendo } v = 0, 1, 2, \dots$$

donde la *frecuencia vibracional de equilibrio* que está relacionada con la contante de fuerza de dicho oscilador ( $k_e$ ) y su masa reducida ( $\mu$ ) por:  $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$

(Esta solución la visteis para el oscilador armónico, pero las CEP reales no son parábolas centradas en la distancia de equilibrio. Se consideran anarmonicidades)

Y no sólo vibra la molécula, también puede rotar. Un primer modelo es el considerar la molécula como un rotor rígido, cuyos niveles energéticos se pueden calcular en función del momento de inercia ( $I = \mu R_e^2$  para una molécula diatómica),

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad \text{con } J = 0, 1, 2, \dots$$

Por último, también puede moverse, trasladarse, y tendrá la energía de traslación de su centro de masas  $E_{tras} = \frac{1}{2}\mu v^2$ , siendo  $v$  la velocidad con que se desplaza.

$$E = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tras}$$

No olvidar las diferentes magnitudes de cada una de estas componentes energéticas.

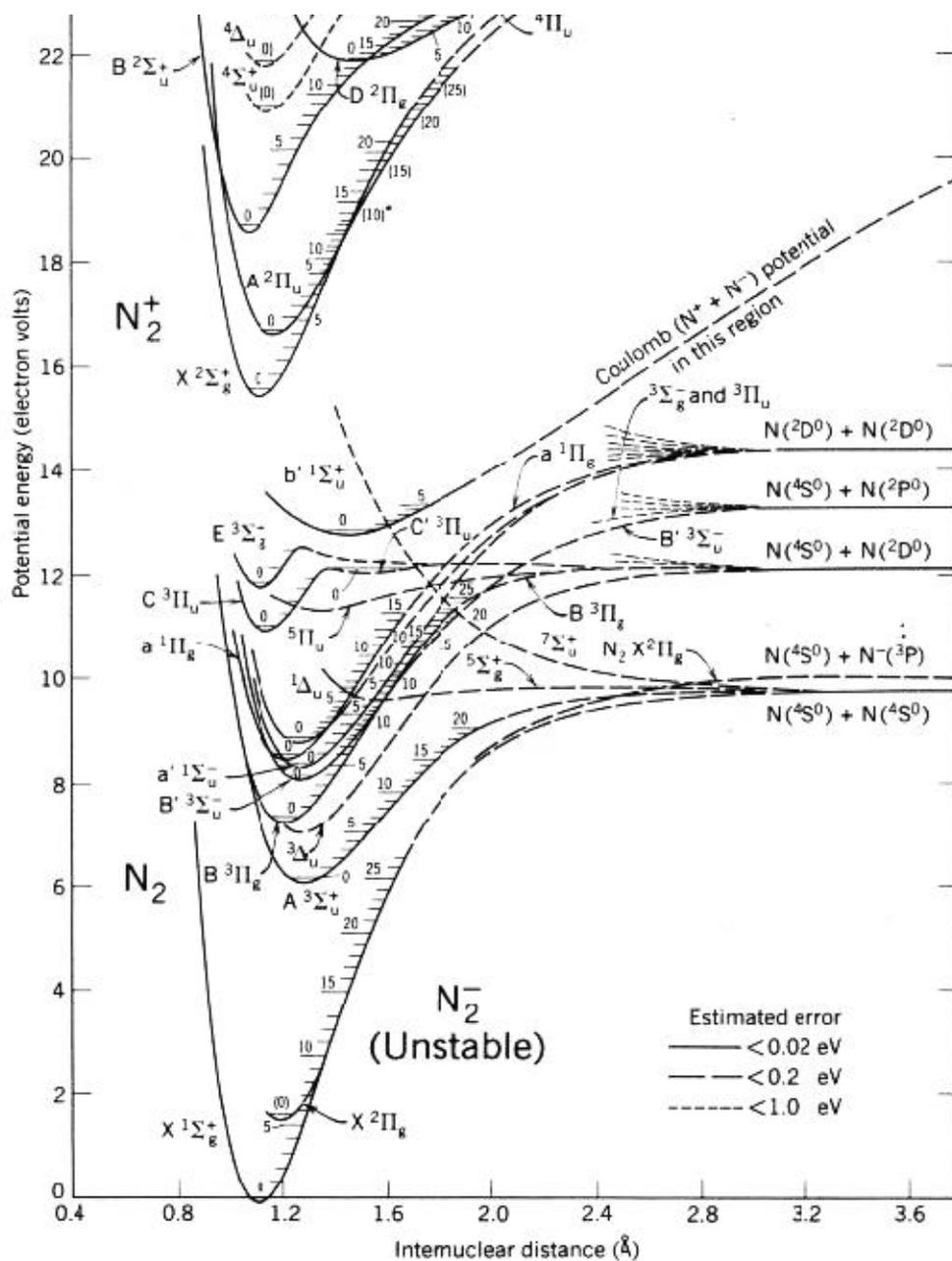


Figura 7.1: Curvas de energía potencial de la molécula de  $N_2$ . [?, ?]

# Capítulo 8

## Simetría molecular

### 8.1. Hamiltoniano de las moléculas poliatómicas. La simetría molecular.

El paso de moléculas diatómicas a poliatómicas va a suponer una ligera complicación numérica, pero no así una complicación formal, ya que el Hamiltoniano tendrá los mismos términos ya conocidos por todos. Si seguimos empleando la aproximación Born-Oppenheimer, el  $H$  se puede escribir, siendo  $n$  el número de electrones y  $N$  el de núcleos, como:

$$\hat{H} = \hat{H}^e + \sum_A^{N-1} \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} = \hat{H}^e + \sum_{A<B}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$
$$\hat{H}^e = \sum_{\mu}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) - \sum_{\mu}^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{\mu A}} + \sum_{\mu}^{n-1} \sum_{\nu>\mu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} = \sum_{\mu}^n \hat{h}_{\mu} + \sum_{\mu<\nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

De las dos teorías aproximadas que hemos visto la más empleada hasta ahora ha sido la de O.M.s, lo que no quita para que se hayan empleado, y de hecho se empleen cada vez más, modelos surgidos de la teoría de enlace de valencia (E.V.).

Además, y al igual que en átomos y moléculas planas, el  $\hat{H}$  no depende del espín, por lo que conmuta con  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  y podremos seguir conociendo sus valores propios

$$[\hat{S}^2, \hat{H}] = 0 \quad [\hat{S}_z, \hat{H}] = 0$$

Respecto al momento angular, en los átomos  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  conmutaban con  $\hat{H}$ , luego al pasar a moléculas diatómicas tan sólo conmutaba  $\hat{L}_z$ , y teníamos los términos definidos por  $S$  y  $\Lambda$ ; ahora, en el caso de las moléculas policéntricas ya no se da la conmutación de  $\hat{H}$  con  $\hat{L}_z$ , (salvo en moléculas lineales como el  $CO_2$ ) y **no podremos conocer al tiempo su energía y el valor de la componente  $z$  del momento angular total**. Hemos de buscar algo que nos ayude a identificar los distintos estados moleculares, y eso va a ser la **simetría de la molécula**, se cumple que el  $\hat{H}$  conmuta con las operaciones de simetría del sistema  $\hat{O}_R$ .

$$[\hat{O}_R, \hat{H}] = 0$$

Vamos a dedicar un tiempo a analizar estas operaciones de simetría, qué son, cuales son y la estructura matemática que forman, para analizar en qué nos pueden ayudar.

## 8.2. Elementos y operaciones de simetría

(Ver las páginas Web:

<http://symmetry.otterbein.edu/>,

<http://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/>,

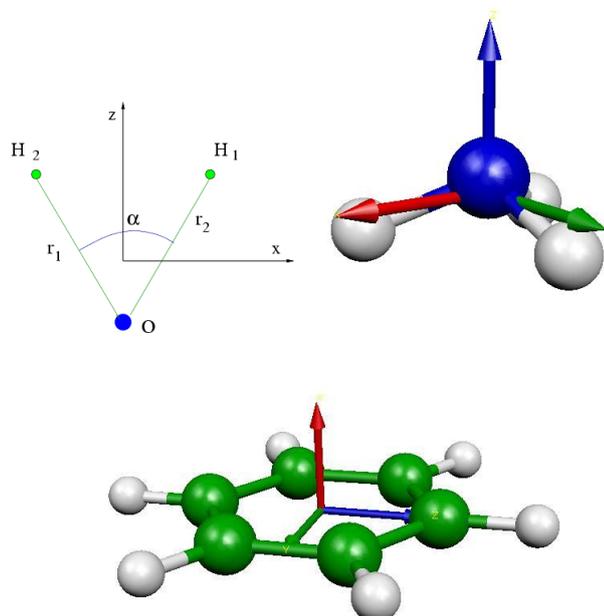
<http://www.webqc.org/symmetry.php>)

En la naturaleza nos encontramos la simetría por todos los lados, como ejemplo podemos admirar la belleza y la distinta simetría que tienen estas flores:



Al igual que hay flores con mayor simetría que otras, Hay objetos más simétricos que otros, así, una esfera es más simétrica que un cubo, porque parece la misma después de haberla rotado un ángulo cualquiera con respecto a cualquier diámetro, mientras que un cubo sólo parece el mismo si se rota ángulos de 90 grados, 180 o 270, respecto a los ejes que pasan por el centro de sus caras, o 120 ó 240 grados con respecto a los ejes que pasan por vértices opuestos. Pues igual pasa en las moléculas, una molécula de  $NH_3$  es más simétrica que la de  $H_2O$ , porque se ve igual después de rotarla 120 ó 240 grados con respecto al eje que pasa por el N y es perpendicular al plano en que

están los Hs., mientras que la de  $H_2O$  sólo se ve igual después de una rotación de 180 grados, el benceno, con rotaciones de 60 grados...



Las *operaciones de simetría* son transformaciones geométricas que, después de su aplicación a un objeto lo dejan indistinguible respecto a como estaba inicialmente.

Las operaciones de simetría están relacionadas con los *elementos de simetría*

Los *elementos de simetría* son una entidad geométrica tal como un **punto**, una **línea** o un **plano**, respecto a la cual se realiza una o más operaciones de simetría.

Los objetos, y en particular las moléculas, se pueden clasificar en grupos de simetría, sin más que identificar todos sus elementos de simetría. Así, la molécula  $H_2O$  estará en un grupo distinto al de la molécula  $NH_3$ .

Hay cinco tipos de *operaciones de simetría*, que dejan al menos un punto inalterado, dando lugar a los *grupos puntuales*.

### Identidad ( E ) .

Esta operación consiste en no hacer nada, y el elemento correspondiente es el objeto entero, ya que permanece inalterado todo él. Todo objeto (molécula) posee al menos esta simetría. Algunas, como el  $CHClBrF$  solamente tienen este elemento de simetría.

$$E(x, y, z) = (x, y, z)$$

### Rotación (operación) con respecto a un eje de simetría (elemento) ( $C_n$ ).

Si una rotación de  $\frac{360^\circ}{n} \equiv \frac{2\pi}{n}$  deja la molécula aparentemente inalterada, es que tiene un **eje de simetría de orden  $n$**  ( $C_n$ ). Así, el  $H_2O$  tiene un eje de simetría binario  $C_2$ , y el  $NH_3$  un eje terciario  $C_3$ , pero le corresponden dos operaciones de rotación, según sea el sentido del giro. Se considera rotación positiva a la que se efectúa en sentido contrario al reloj, visto desde arriba. La esfera tiene mucha más simetría, porque tiene infinitos ejes de orden infinito. Un objeto puede tener varios

ejes de rotación, en este caso el que tiene el mayor valor de  $n$  se denomina *eje principal*. Si hay varios ejes del mismo  $n$ , el principal es el que atraviese mayor número de átomos. Tened en cuenta que tanto la operación como el elemento se denominan de igual forma.

$$C_n, C_n^2, \dots, C_n^n \equiv E$$

$$C_4, \quad C_4^2 \equiv C_2, \quad C_4^3 \equiv C_4^{-1}, \quad C_4^4 \equiv E$$

- Se adopta como signo positivo el contrario al de las agujas del reloj.
- Se considera como eje principal el de mayor  $n$ .
- Si hay varios ejes del mismo  $n$ , el principal es el que atraviese mayor número de átomos.

### Reflexión en un plano de simetría ( $\sigma$ ).

El símbolo utilizado es  $\sigma$  tanto para la operación como para el elemento. Cuando el plano contiene al eje principal, se denomina *vertical* ( $\sigma_v$ ). El  $H_2O$  tiene dos planos de simetría verticales, el  $NH_3$  tiene tres. Cuando el plano de simetría es perpendicular al eje principal, se denomina *horizontal* ( $\sigma_h$ ). La molécula de benceno tiene un eje principal  $C_6$  y un plano especular horizontal (y otros elementos). Cuando el plano de reflexión es vertical y biseca el ángulo formado por dos ejes  $C_2$  perpendiculares al eje principal, se denomina *plano diedral* o diagonal ( $\sigma_d$ ) Existen moléculas con infinitos planos de simetría, tales como las moléculas lineales.

P.e.: el plano  $xy$  nos transforma el punto  $(x,y,z)$  en el  $(x,y,-z)$ :

$$\sigma_{xy}(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$$

$$\sigma^n = E \quad \text{si } n \text{ es par}$$

$$\sigma^n = \sigma \quad \text{si } n \text{ es impar}$$

En resumen:

- $\sigma_h$ , horizontal, pasa por el origen y es perpendicular al eje principal.
- $\sigma_v$ , vertical, pasa por el origen y contiene al eje de más alta simetría.
- $\sigma_d$ , diedro o diagonal, además de vertical, biseca el ángulo entre dos ejes perpendiculares al eje principal.

### Inversión a través del centro de simetría ( $i$ ).

Imagínese que se toma un punto de un objeto, se mueve hasta su centro y luego se aleja la misma distancia hacia el otro lado. Si el objeto aparenta estar inalterado, es que tiene un centro de inversión. El cubo, el octaedro regular y el benceno tienen un centro de inversión.

$$i(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

$$i^n = E \quad , \text{ si } n \text{ es par}$$

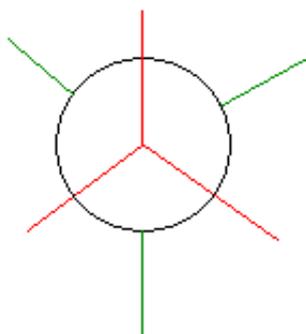
$$i^n = i \quad , \text{ si } n \text{ es impar}$$

Se indica con  $g$  o  $u$ , según sea simétrica o antisimétrica respecto a la inversión.

### Rotación impropia respecto a un eje de rotación impropio ( $S_n$ ).

Una rotación impropia de orden  $n$  consiste en una rotación de orden  $n$  seguida de una reflexión en un plano horizontal. El  $CH_4$  tiene tres ejes  $S_4$  ( y seis operaciones correspondientes, tres en el sentido del reloj y tres en el sentido contrario).

Si existe  $C_n$  y  $\sigma$  perpendicular, entonces existe  $S_n$ , pero es más interesante cuando no existen separadamente los  $C_n$  y el  $\sigma$ . Por ejemplo en el etano alternado:



Existe  $C_3$ , pero no el  $C_6$  y sin embargo  $\sigma C_6 \equiv C_6 \sigma \equiv S_6$

$$S_n^n = E \quad ,$$

Si  $n$  es par:  $S_n^n = E$

$$S_6^2 = C_6^2 = C_3 \quad S_6^3 = S_2 = i \quad S_6^4 = C_3^2 \quad S_6^6 = E$$

luego sólo quedan:  $S_6$  y  $S_6^5$ .

La existencia del  $S_6$  implica que existe el  $C_3$   $\{E, C_3, C_3^2\}$  e  $i$ . En general  $S_n$  implica la existencia del eje  $C_{n/2}$ .

Cuando  $n$  es impar:  $S_n^n = \sigma \quad S_n^{2n} = E$

$$S_5 \quad S_5^2 = C_5^2 \quad S_5^3 \quad S_5^4 = C_5^4 \quad S_5^5 = \sigma$$

$$S_5^6 = C_5 \quad S_5^7 \quad S_5^8 = C_5^3 \quad S_5^9 \quad S_5^{10} = E$$

### 8.2.1. Grupo.

El conjunto de operaciones de un sistema molecular forman un **grupo puntual de simetría**:

Grupo: Es un conjunto de elementos (las operaciones de simetría) para los que se ha definido la operación producto y están interrelacionados con un conjunto de reglas:

1. El producto de cualesquiera dos elementos del grupo debe ser un elemento del grupo. (**Cierre**)
2. Existe un elemento del grupo que conmuta con todos los demás y su producto les deja invariantes, es decir como estaban. Dicho elemento se denomina **elemento Identidad (E)**.
3. Cumplen la **propiedad asociativa respecto al producto**:

$$A(BC) = (AB)C$$

4. Todo elemento del grupo, **R**, tiene su **inverso**, **S**, tal que  $R \cdot S = S \cdot R = E$ .

$$(ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

$$\sigma_v C_3 = \sigma'_v \quad (\sigma_v C_3)^{-1} = C_3^{-1} \sigma_v^{-1} = C_3^2 \sigma_v = \sigma'_v$$

#### Orden de un grupo

Es el **número de elementos** de un grupo finito. ( $h$ ).

Los grupos para los que se cumple que  $A \cdot B = B \cdot A$  para todas las operaciones, se denominan **grupos abelianos**.

Siempre conmutan las siguientes operaciones de simetría:

- Dos rotaciones sobre el mismo eje.
- Reflexiones a través de planos perpendiculares entre sí.
- La inversión y cualquier reflexión o rotación.
- Dos rotaciones  $C_2$  sobre ejes perpendiculares.
- Rotación y reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación.

#### Clases de las operaciones de simetría.

Otra forma de agrupar los elementos de un grupo es por **clases**. Consideremos la siguiente operación denominada **transformación de semejanza**:

$$B = X^{-1}AX$$

Donde A, B y X (que no tiene por qué ser distinto de A o B) son elementos de un grupo. Se dice que B es la transformada de semejanza de A por X. O lo que es lo mismo, **A y B son elementos conjugados**.

Propiedades de elementos conjugados

- Todo elemento es conjugado consigo mismo:  $EAE = A$ .
- Si A es conjugado de B, entonces B es conjugado de A.
- Si A es conjugado de B y C, entonces B y C son conjugados entre sí.

El conjunto completo de elementos que son conjugados entre sí forma una **clase** del grupo.

### 8.3. Clasificación de las moléculas por simetría

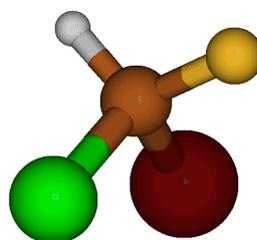
El número de grupos puntuales de simetría es limitado. Y cada molécula pertenece a uno de dichos grupos.

Grupo	$C_n$	$\sigma$	$i$	$S_n$
$\mathcal{C}_1$		1		
$\mathcal{C}_s$			$\checkmark$	
$\mathcal{C}_i$			$\checkmark$	
$\mathcal{C}_n$	$1 (n \geq 2)$			
$\mathcal{C}_{nh}$	$1 (n \geq 2)$	$1 \sigma_h$	$\checkmark (n \text{ par})$	$\checkmark$
$\mathcal{C}_{nv}$	$1 (n \geq 2)$	$n \sigma_v$		
$\mathcal{S}_n$				$1 (n = 4, 6, \dots)$
$\mathcal{D}_n$	$1 (n > 2) + nC_2 \perp$			
$\mathcal{D}_{nh}$	$1 (n > 2) + nC_2 \perp$	$1 \sigma_h + n\sigma_v \perp$	$\checkmark (n \text{ par})$	$\checkmark$
$\mathcal{D}_{nd}$	$1 (n > 2) + nC_2 \perp$	$n\sigma_d$	$\checkmark (n \text{ impar})$	$\checkmark$
$\mathcal{T}_d$	$> 1$	$\checkmark$		$\checkmark$
$\mathcal{O}_h$	$> 1 \nexists C_5$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
$\mathcal{I}_h$	$> 1 \exists C_5$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
$\mathcal{C}_{\infty v}$	$(n \infty: \text{eje diatómica heteron.})$	$\checkmark$		
$\mathcal{D}_{\infty h}$	$(n \infty: \text{eje diatómica homon.})$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$

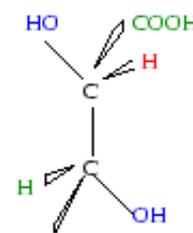
Lo que hay que hacer es **buscar sus elementos de simetría y agrupar aquellas que tienen los mismos**. Así, el  $H_2O$  estará en un grupo distinto del  $NH_3$  y ambos en otro que el  $CH_4$ , el cual estará en el mismo que el  $CCl_4$  o el tetraedro regular. El nombre que se les da depende de los elementos de simetría que tengan:

(Ver: <http://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/Molecules.l3d.html>)

- Grupo  $C_1$ : Pertenecen a él las moléculas que sólo tienen el elemento de simetría

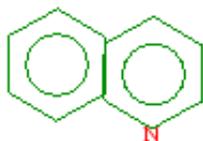


identidad (E). P.e. CHFCIBr

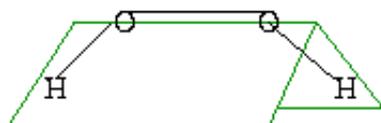


- Grupo  $C_i$ : Si tienen la **identidad** y la **inversión**. P.e. Ácido Mesotartárico. COOH

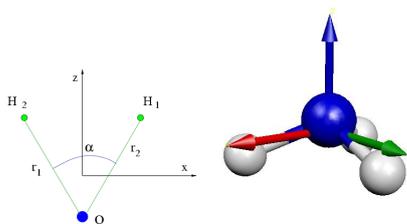
- Grupo  $C_s$ : Si tienen la **identidad** y un **plano de reflexión**, como la quinoleína:



- Grupos  $C_n$ : Cuando tienen la **identidad** y un **eje de orden n**. P.e. el  $H_2O_2$  pertenecería al  $C_2$  ( $C_2$  es el grupo, es la operación y es el elemento de simetría).

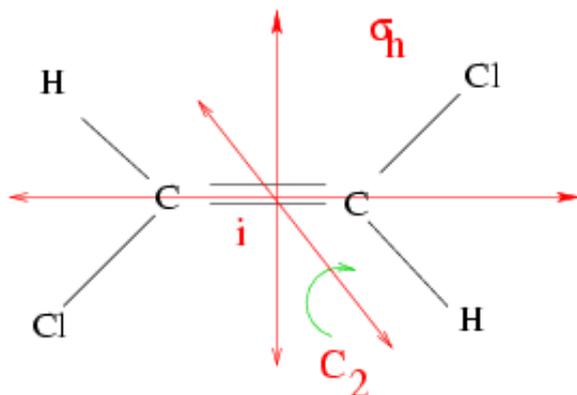


- Grupos  $C_{nv}$ : Tienen la **identidad**, un **eje  $C_n$**  y **n planos de reflexión verticales** ( $n\sigma_v$ ). Entonces el  $H_2O$  pertenecerá al  $C_{2v}$ , y el  $NH_3$  al  $C_{3v}$ .

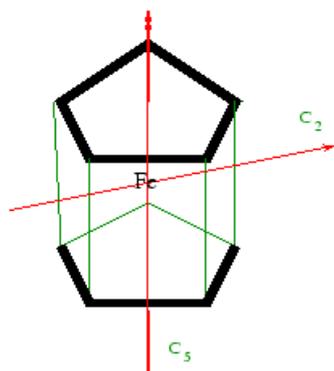


Muchas moléculas lineales son  $C_{\infty v}$

- Grupos  $C_{nh}$ : Las moléculas de este grupo tienen la **identidad**, un **eje principal de orden n** y un **plano de reflexión horizontal**. Un ejemplo es el *trans*  $CHCl=CHCl$ , que tiene  $(E, C_2, \sigma_h, i)$  y pertenece al grupo  $C_{2h}$ . Nótese que a veces la presencia de un elemento de simetría está implicado por otros, en este caso el  $C_2$  y el  $\sigma_h$  implican la presencia de la inversión.

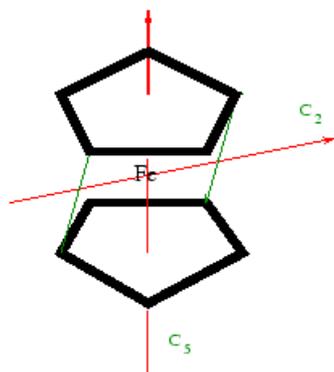


- Grupos  $D_n$ : Tienen la **identidad**, un **eje principal de orden n** y **n ejes binarios perpendiculares a  $C_n$**
- Grupos  $D_{nh}$ : Son los que pertenecen a  $D_n$  y además tienen un **plano de reflexión horizontal**. P.E. el  $BF_3$  o el  $PCl_5$  con  $(E, C_3, 3C_2, \sigma_h)$  pertenecen al  $D_{3h}$ . El Ferroceno eclipsado  $D_{5h}$ :



Las moléculas diatómicas homo-nucleares pertenecen al  $D_{\infty h}$

- Grupos  $D_{nd}$ : Las moléculas que pertenecen al  $D_n$  y tienen  $n$  planos de reflexión diedrales. P.e. el etano estrellado pertenece al  $D_{3d}$  y el El Ferroceno estrellado al  $D_{5d}$ .



Cualquier otra configuración intermedia pertenecerá al grupo  $D_5$ .

- Grupos  $S_n$ : Aquellas moléculas que tienen un eje  $S_n$ . Son muy raras las que pertenecen a grupos  $S_n$  con  $n > 4$ . (El  $S_2 \equiv C_i$ ). El Tetrafenil metano pertenece al  $S_4$ .

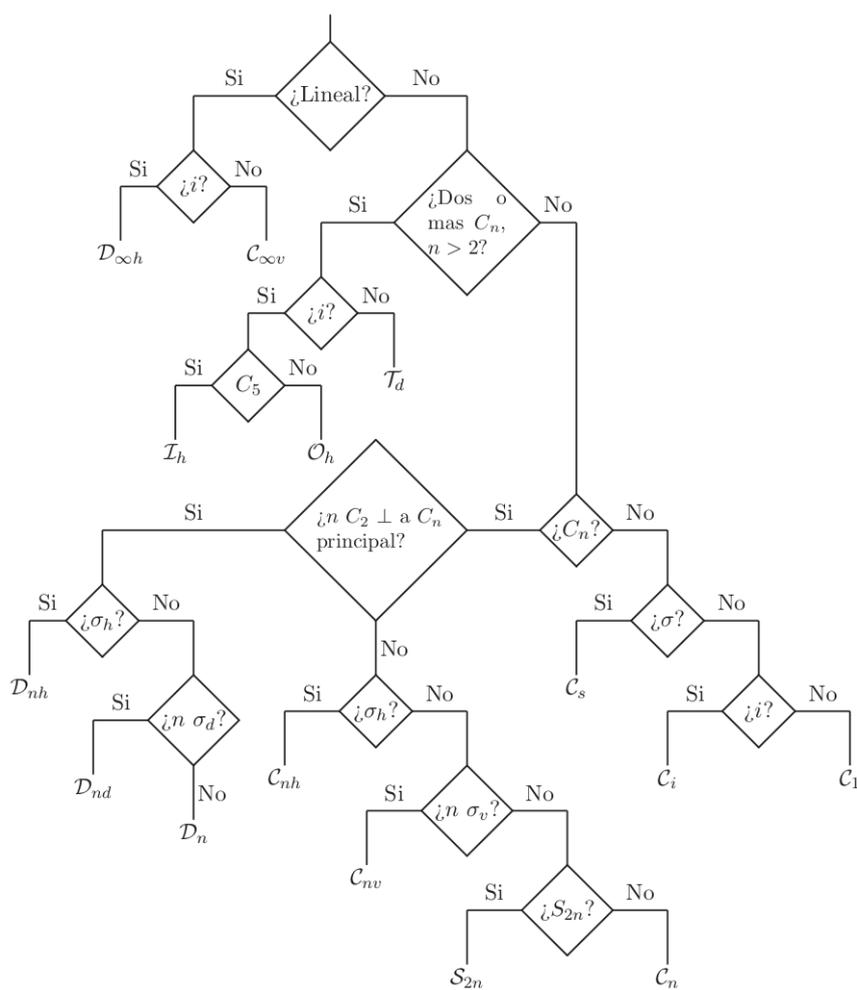
(Ver por ejemplo Tetraphenylmethane)

- Grupos **cúbicos**: Hay un grupo de moléculas con mucha simetría, pertenecen a los *grupos tetraédricos*  $T, T_d, T_h$  o a los *grupos octaédricos*  $O, O_h$ . El tetraedro y el octaedro regular pertenecen al  $T_d$  y  $O_h$  respectivamente. Si no posee los planos de reflexión de los anteriores, entonces pertenecerá a los grupos  $T$  y  $O$  respectivamente, y por último el  $T_h$  es como el  $T$  pero con un centro de inversión. P.e.  $CH_4$  al  $T_d$  y el  $SF_6$  al  $O_h$ .

Son sólidos platónicos: Tetraedro (T), Cúbico-Octaedro (O) y Dodecaedro-Icosaedro (I).

- Grupo de **rotación completa** ( $R_3$ ): La esfera y los átomos pertenecen al grupo  $R_3$ .

Para asignar un grupo a una molécula, se sigue el siguiente diagrama:



## 8.4. Representaciones y Tabla de caracteres

Como cualquier operador, las operaciones de simetría se pueden representar matricialmente para un conjunto dado de funciones de base (que pueden ser las coordenadas nucleares, o las funciones de base centradas en cada átomo). Pero todas las representaciones se pueden escribir en función de unas pocas representaciones irreducibles características de cada grupo puntual de simetría.

La lista de todas las posibles representaciones irreducibles de un grupo se denomina **tabla de caracteres**.

La del grupo  $C_{3v}$  es :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

Fila superior: **Operaciones de simetría**, agrupadas por **clases**<sup>a</sup>, ya que todas las operaciones de una clase tienen el mismo carácter para las representaciones irreducibles del grupo.

Primera columna: La especie de simetría de las representaciones irreducibles.

Las representaciones irreducibles tienen unos nombres estándares, para los cuales se siguen las **reglas de Mülliken**:

1. **Mono-dimensionales**, se denominan **A** ó **B**, las **bidimensionales** **E** y las tridimensionales **T** (o **F**), y las superiores **G**, **H**,....
2. Si son **mono-dimensionales** y **simétricas respecto al eje principal**  $C_n$ , se denominan **A**, y si es **antisimétrica** **B**.
3. Los subíndices **1** y **2** designan que son **simétricas** o **antisimétricas** respecto a un  $C_2$  perpendicular al eje principal, o a un **plano de simetría vertical** si no hay  $C_2$ .
4. Las *primas* y *dobles primas* (' ') indican que son **simétricas** o **antisimétricas** respecto al  $\sigma_h$ .
5. Si existe la inversión, se denominan con los subíndices **g** o **u** según sean simétricas o antisimétricas respecto a dicha operación.
6. Existen otras reglas para las bidimensionales (E) y tridimensionales (T).

Normalmente en las tablas de caracteres de las diversos grupos se incluyen las especies de simetría de las representaciones desarrolladas por  $\{x, y, z\}$ , así como para las formas cuadráticas  $\{x^2, xy, xz, y^2, yz, z^2\}$ :

<sup>a</sup>Recordad, las operaciones A y B pertenecen a la misma clase si con conjugados,  $B = X^{-1}AX$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$			
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	-1		$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$	$(xz, yz)$ ( $R_x, R_y$ )

La  $R_x, R_y, R_z$  indican las rotaciones (Como se transforman con las operaciones de simetría del grupo, y lo hacen como las componentes del momento angular, p.e.  $R_z$  como  $l_z = xp_y - yp_x$ , que es equivalente a  $xy - yx$ )

Ver página de Tablas de Caracteres

## 8.5. Aplicaciones

Las tablas de caracteres se pueden usar para:

- Determinar a qué especie de simetría pertenecen las funciones de una base. Pueden existir funciones de base que  $\notin$  ninguna especie de simetría  $\Rightarrow$  sin simetría definida.

- Construir funciones de base adaptadas a la simetría a partir de bases sin simetría definida. **Utilidad:** Si un OM se expande usando una base adaptada a la simetría, sólo las funciones que pertenecen a la misma especie de simetría que el OM entran en la expansión, pues:

$$\Psi_{OM} = \sum_i c_i \psi_i, \quad c_i = \langle \psi_i | \Psi_{OM} \rangle = 0 \quad \text{si } \psi_i \text{ y } \Psi_{OM} \in \text{especies de simetría } \neq$$

- Obtener orbitales moleculares de simetría (o adaptados a la simetría).

Tanto la función de onda electrónica como cada orbital molecular que la forma en la aproximación OM-CLOA, se pueden asignar a una determinada representación irreducible del grupo puntual molecular.

La teoría de grupos nos permite encontrar la [combinación lineal de orbitales atómicos que se transforman de acuerdo con las operaciones de simetría del Grupo puntual](#).

- Establecer a qué especie de simetría pertenece un determinante de Slater sabiendo a qué especies de simetría pertenecen los OM's que lo forman.  
 $\hookrightarrow$  simetría de funciones de onda multielectrónicas  $\Rightarrow$  Combinaciones lineales de determinantes de Slater con la misma simetría.
- Ayudan a conocer de antemano si ciertas integrales son nulas.

$$I = \int f_1 f_2 d\tau$$

$I$  no varía con las operaciones de simetría de la molécula. Luego [para que la integral no sea nula, el integrando debe permanecer inalterado con las operaciones de simetría..](#) Lo que implica que producto  $f_1 f_2$  debe ser una base de la [representación irreducible totalmente simétrica](#).

Si conocemos la representación del producto  $f_1 f_2$  podemos ver si incluye o no la representación  $A_1$ , y saber si es nula o no antes de calcularla, con lo que nos podemos ahorrar el hacer el cálculo.

- A partir de las coordenadas nucleares, obtener las coordenadas de simetría (o adaptadas a la simetría).

### **Vibraciones**

Una de las aplicaciones más significativas de la simetría es el análisis de vibraciones moleculares. No sabiendo nada más que el grupo de puntos de una molécula, puede predecir el número y los tipos de picos vibracionales que aparecerán en los espectros Raman e infrarrojos.

### **Quiralidad**

Una molécula quiral es una molécula que no puede superponerse a su imagen reflejada. ¿Cómo se aplican los grupos de puntos aquí? Resulta que los únicos grupos de puntos quirales son:  $C_1$ ,  $C_n$ ,  $D_n$ , T e I. Las tres últimas son muy poco comunes, por lo que prácticamente todas las moléculas quirales caen en los tres primeros tipos de grupos.

### **Polaridad**

Una molécula polar contiene un momento dipolo permanente. La presencia de ciertos elementos de simetría intercambiará enlaces, cancelando así cualquier dipolo neto de la molécula. En este caso, sólo las moléculas de los grupos puntuales  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_n$  y  $C_{nv}$  pueden ser polares.



# Capítulo 9

## Moléculas poliatómicas.

### 9.1. Tratamiento O.M. de moléculas poliatómicas simples, el $H_2O$ .

Vamos a ver un ejemplo de un cálculo molecular, el del  $H_2O$ :  
Podríamos empezar escribiendo su hamiltoniano:

$$\hat{H} = T^n + T^e + V^{en} + V^{ee} + V^{nn}$$

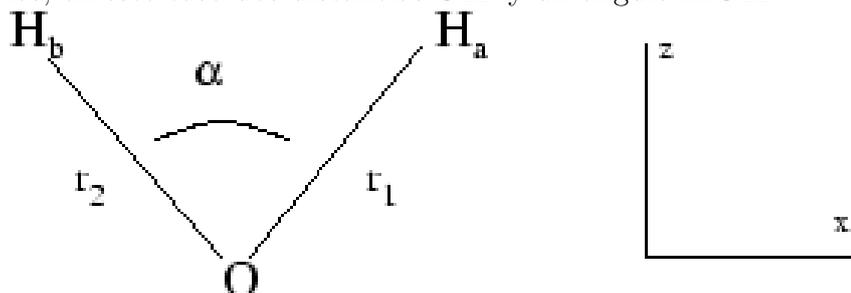
Este sistema tiene **3** núcleos y **10** electrones, por lo que:

$$\hat{H} = \sum_l^3 - \left( \frac{1}{2m_l} \right) \nabla_l^2 + \sum_\nu^{10} - \left( \frac{1}{2} \right) \nabla_\nu^2 + \sum_l^3 \sum_\nu^{10} - \left( \frac{Z_l}{r_{\nu l}} \right) + \sum_\nu^9 \sum_{\mu > \nu}^{10} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_l^2 \sum_{m > l}^3 \frac{Z_l \cdot Z_m}{r_{lm}}$$

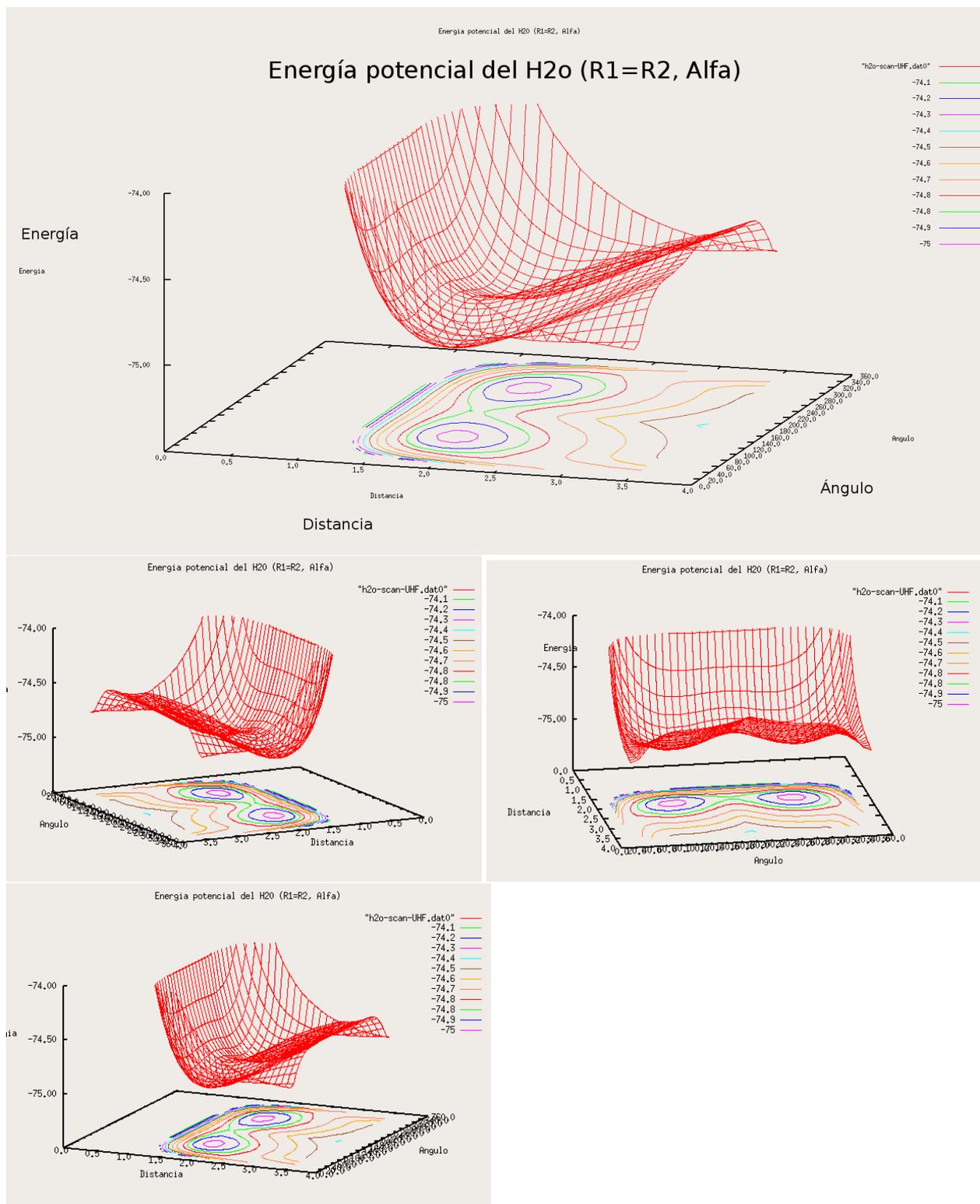
Dado que emplearemos la aproximación Born-Oppenheimer,  $T^n = 0$  y  $V^{nn}$  será constante, y debemos fijar de antemano la geometría para la cual queremos realizar el cálculo.

**GEOMETRÍA:** (Coordenadas: Cartesianas - Internas - Sopesadas con la masa nuclear - de simetría (internas con las propiedades de simetría)).

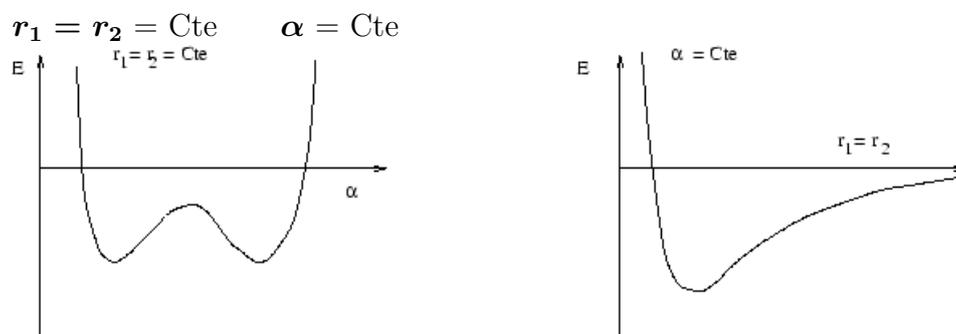
Las moléculas poliatómicas ya no tienen un único parámetro geométrico, tienen varios, en este caso dos distancias  $OH$  y un ángulo  $\widehat{HOH}$ .



La hiper-superficie de energía potencial se deberá representar con tres parámetros y la energía, lo que es bastante complicado.



Si dejamos dos parámetros fijos, al variar uno sólo tendremos curvas de energía potencial.



Si nos decidimos por hacer un cálculo del tipo Hartree-Fock, debemos aclarar la multiplicidad del estado que buscamos, en este caso, vamos a suponer que todos los electrones están apareados y su multiplicidad será:  $2S + 1 = 1$ .

**BASE:** Lo siguiente que hay que tener claro, es la base que vamos a emplear, en este caso empleamos una base mínima, porque es la más pedagógica, es decir donde se pueden analizar más fácilmente los resultados:

$$O\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\} \quad H_a\{1s\} \quad H_b\{1s\}$$

7 funciones de base.

Ya podríamos hacer el cálculo, pero antes, podemos aplicar lo que hemos aprendido de teoría de grupos para ver que tipo de orbitales moleculares obtendré (de que simetría serán) con esta base.

Dejemos a un lado el orbital  $1s$  del oxígeno, que prácticamente ni se enterará del enlace (y se comportarán a nivel de simetría como los  $2s$ ) y consideremos los otros seis orbitales atómicos.

En primer lugar, y antes de ver el resultado del cálculo, analicemos las operaciones de simetría para que podamos ver a que grupo puntual pertenece :

$$E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$$

Pertenece al grupo  $C_{2v}$ .

Podemos construir la tabla de multiplicación del grupo (aunque no nos sirva para mucho):

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$E$	$C_2$
$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	$E$

Su tabla de caracteres la podemos obtener de cualquier libro:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$

Construyamos la tabla con el efecto sobre nuestra base de las diferentes operaciones del grupo:

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$s$	$s$	$s$	$s$	$s$
$p_x$	$p_x$	$-p_x$	$p_x$	$-p_x$
$p_y$	$p_y$	$-p_y$	$-p_y$	$p_y$
$p_z$	$p_z$	$p_z$	$p_z$	$p_z$
$s_1$	$s_1$	$s_2$	$s_1$	$s_2$
$s_2$	$s_2$	$s_1$	$s_2$	$s_1$
$\chi$	<b>6</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>2</b>

De donde hemos obtenido el carácter de la representación en la base de mis seis funciones de base.

Obtengamos cuantos orbitales existirán de cada una de las representaciones irreducibles:

$$n_j = \frac{1}{h} \sum_R^{Op.} \chi(R) \chi_j(R)$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}(6 + 0 + 4 + 2) = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4}(6 + 0 - 4 - 2) = 0$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}(6 - 0 + 4 - 2) = 2$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}(6 - 0 - 4 + 2) = 1$$

Y por último apliquemos los proyectores para obtener los O.M.s de simetría:

$$P_{\Gamma_j} = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi_j(R) \Theta_R$$

$$P_{A_1} = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))$$

$$P_{B_1} = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))$$

$$P_{B_2} = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))$$

Y ahora lo aplicaremos a los distintas funciones de base que tenemos para obtener los O.M.s de simetría:

$$P_{A_1}s = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))s = s$$

$$P_{A_1}p_x = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))p_x = 0$$

$$P_{A_1}p_z = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))p_z = p_z$$

$$P_{A_1}s_1 = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))s_1 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$$

Luego los orbitales moleculares de simetría  $A_1$  serán combinación lineal de estos tres.

$$P_{B_1}s = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))s = 0$$

$$P_{B_1}p_x = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))p_x = p_x$$

$$P_{B_1}p_y = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))p_y = 0$$

$$P_{B_1}s_1 = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v(xz) - \sigma_v(yz))s_1 = \frac{1}{2}(s_1 - s_2)$$

Y tenemos las dos contribuciones a los orbitales de simetría  $B_1$   
Por último:

$$P_{B_2}p_x = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))p_x = 0$$

$$P_{B_2}p_y = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v(xz) + \sigma_v(yz))p_y = p_y$$

Luego los orbitales de simetría serán:

$$1a_1, 2a_1, 3a_1, 1b_1, 2b_1, y 1b_2$$

Realicemos el cálculo Hartree-Fock y veamos los resultados:

```

*****
*           GAMESS VERSION = 11 NOV 1991           *
* NRCC STAFF - M.DUPOIS, D.SPANGLER, J.J.WENDLOSKI *
* NORTH DAKOTA STATE UNIVERSITY - M.W.SCHMIDT     *
* IOWA STATE UNIVERSITY - S.T.ELBERT             *
***** VAX (VMS) VERSION *****

-----
Molecula H2O (Geometria optima con base Minima)
-----

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS   Cnv
THE ORDER OF THE PRINCIPAL AXIS IS   2

YOUR FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS
O
H   1   0.9895000
H   1   0.9895000   2  100.0271

ATOM      ATOMIC      COORDINATES (BOHR)
      CHARGE          X              Y              Z
O         8.0         0.0000000000      0.0000000000     -0.1344768743
H         1.0         1.4326983528      0.0000000000      1.0671225173
H         1.0        -1.4326983528      0.0000000000      1.0671225173

TOTAL NUMBER OF BASIS FUNCTIONS   =   7
NUMBER OF ELECTRONS               =  10
CHARGE OF MOLECULE               =   0
STATE MULTIPLICITY                =   1
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA) =   5
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA ) =   5
TOTAL NUMBER OF ATOMS             =   3

      INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)
      -----
            O              H              H
1  O              0.0000000      0.9895000      0.9895000
2  H              0.9895000      0.0000000      1.5163027

      INITIAL GUESS ORBITALS GENERATED BY HUCKEL  ROUTINE.

TOTAL NUMBER OF NONZERO TWO-ELECTRON INTEGRALS =          145

      RHF SCF CALCULATION
      -----

FINAL ENERGY IS          -74.9659011976 AFTER   8 ITERATIONS

      EIGENVECTORS
      -----
            1              2              3              4              5              6              7
      -20.2516  -1.2575  -0.5938  -0.4597  -0.3926  0.5817  0.69259
            A1              A1              B1              A1              B2              A1              B1
1  O 1  S  0.994217  -0.233770  0.000000  0.104030  0.000000  -0.125807  0.000000
2  O   S  0.025845  0.844483  0.000000  -0.538130  0.000000  0.819999  0.000000

```

```

3 O X 0.000000 0.000000 0.612695 0.000000 0.000000 0.000000 0.959756
4 O Y 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.000000 0.000000 0.000000
5 O Z 0.004163 0.122807 0.000000 0.755859 0.000000 0.763543 0.000000
6 H 2 S -0.005583 0.155587 0.449226 0.295136 0.000000 -0.769104 -0.814572
7 H 3 S -0.005583 0.155587 -0.449226 0.295136 0.000000 -0.769104 0.814572

```

## ENERGY COMPONENTS

```

-----
ONE ELECTRON ENERGY = -121.8326775726
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -196.3510956915
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 37.9611034191
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 8.9056729559
-----

```

```

TOTAL ENERGY = -74.9659011976
TOTAL POTENTIAL ENERGY = -149.4843193165
TOTAL KINETIC ENERGY = 74.5184181189

```

## TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS

```

-----
ATOM          MULL.POP.    CHARGE          LOW.POP.    CHARGE
1 O           8.330452   -0.330452      8.231505   -0.231505
2 H           0.834774    0.165226      0.884247    0.115753

```

## ELECTROSTATIC MOMENTS

```

-----
DX          DY          DZ          /D/ (DEBYE)
0.000000    0.000000    1.709092    1.709092

```

**FUNCIÓN DE ONDA:** Pasemos ya a la función de onda, o lo que es lo mismo al estudio y análisis de los O.M.s.

$$\begin{array}{r}
 \phi_1 = \\
 \phi_2 = \\
 \phi_3 = \\
 \phi_4 = \\
 \phi_5 =
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 0.99\chi_{1sO} + 0.03\chi_{2sO} \\
 -0.23\chi_{1sO} + 0.84\chi_{2sO} \\
 \\
 0.10\chi_{1sO} - 0.54\chi_{2sO} \\
 \\
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 \\
 +0.12\chi_{2p_zO} \\
 0.61\chi_{2p_xO} \\
 +0.76\chi_{2p_zO} \\
 \chi_{2p_yO}
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 \\
 +0.16\chi_{1sa} + 0.16\chi_{1sb} \\
 +0.45\chi_{1sa} - 0.45\chi_{1sb} \\
 +0.30\chi_{1sa} + 0.30\chi_{1sb} \\
 \\
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 (1a_1) \\
 (2a_1) \\
 (1b_1) \\
 (3a_1) \\
 (1b_2)
 \end{array}
 \left| \begin{array}{r}
 -20.25 \\
 -1.26 \\
 -0.59 \\
 -0.46 \\
 -0.39
 \end{array} \right.$$

DIAGRAMAS DE CORRELACIÓN:

	—	<b>2b<sub>1</sub></b>			
	—	<b>4a<sub>1</sub></b>			
	—	<b>1b<sub>2</sub></b>			
	—	<b>3a<sub>1</sub></b>			
2p	— — —				
	—	<b>1b<sub>1</sub></b>			
			— —	1s	
2s	—				
		—	<b>2a<sub>1</sub></b>		
1s	—	—	<b>1a<sub>1</sub></b>		
	<b>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>a</sub></b>	<b>H<sub>b</sub></b>	

Podemos buscar los **parámetros que nos optimicen la energía**, con lo que tendremos la **geometría de equilibrio**. Con esta base, un cálculo así nos lleva a:

$$r_1 = r_2 = 0.9895 \text{ \AA} \quad \alpha = 100.0271^\circ$$

$$E_T = E_{c_{\text{electrones}}} + E_{p_{\text{electrón-núcleo}}} + E_{p_{\text{bi-electrónica}}} + E_{p_{\text{núcleos}}}$$

$$= E_{\text{mono-electrónica}} + E_{\text{bi-electrónica}} + E_{p_{\text{núcleos}}} = E^e + E_R$$

$$E^e = -83.8717 \text{ u.a.}, \quad E_R = 8.9058 \text{ u.a.}, \quad E_T = -74.9659 \text{ u.a.}$$

$$q_O = -0.33 \text{ u.a.}, \quad q_H = 0.17 \text{ u.a.}. \text{ Según el análisis de Mulliken}$$

$$q_O = -0.23 \text{ u.a.}, \quad q_H = 0.11 \text{ u.a.}. \text{ Según el análisis de Lowdin}$$

El momento dipolar es :

$$\mu = \mu_z = 1.7091 \text{ Debyes}$$

Todos estos datos los podemos comparar con los **experimentales**:

$$r_1 = r_2 = 0.957 \text{ \AA} \quad \alpha = 104.5^\circ$$

$$E_T = -76.48 \text{ u.a.} \quad \mu = \mu_z = 1.85 \text{ Debyes}$$

Si ahora empleásemos una base ampliada, con 30 funciones de base (6-311G\*\*), tendríamos:

$$r_1 = r_2 = 0.941 \text{ \AA} \quad \alpha = 105.4641^\circ$$

$$E_T = -76.0470 \text{ u.a.} \quad \mu = \mu_z = 2.137 \text{ Debyes}$$

Si además introducimos la correlación con un método no muy costoso, se puede llegar fácilmente a un valor de la energía

$$E(\text{MP4} - \text{SDTQ}) = -76.2756 \text{ u.a.}^a$$

<sup>a</sup>Con la base cc-pV5Z (201 funciones de base), se obtiene una geometría:

$$r_1 = r_2 = 0.940 \text{ \AA} \quad \alpha = 106.39^\circ$$

## 9.2. Métodos *ab initio* y semiempíricos.

Como es lógico al aumentar el número de núcleos y de electrones, es mayor el número de funciones de base precisas para construir los O.M.s, con las consiguientes dificultades de cálculo que acarrea, además van a aparecer integrales no sólo mono- y bi-céntricas, sino integrales de tres y cuatro centros.

En razón de la evaluación completa o no de todas las integrales electrónicas, se puede hablar de métodos *ab initio* y de métodos *semi-empíricos*. Los primeros calculan todas las integrales, con lo que lo único que se presupone es el conjunto de funciones de base.

Los métodos semi-empíricos no calculan todas las integrales electrónicas, sino que aproximan un mayor o menor número de integrales, bien por medio de ajustes a datos experimentales (Potenciales de ionización, Electro-afinidades), bien por ajustes a cálculos teóricos parciales.

Dentro de los métodos *ab initio* están los H.F (RHF, UHF, ROHF, ...), los multi-referenciales (MCSCF), de Interacción de configuraciones (CI), cluster acoplados (CC) y perturbativos (MBPT, MP2, MP3, MP4, ...)

Entre los *ab initio*, también se suelen incluir un grupo de métodos cuánticos, con otra concepción para obtener información de un sistemas. Obtener la energía a partir de la densidad electrónica. Son los métodos del Funcional de la Densidad (DFT).

En los métodos *semi-empíricos* se encuentra todo un conjunto de métodos que resuelven las ecuaciones SCF de Hartree-Fock, pero con la aproximación de considerar que el solapamiento entre distintas funciones es nulo, (**Z**ero **D**iferencial **O**verlap) :

$$\langle \chi_r(\mathbf{1}) | \chi_t(\mathbf{1}) \rangle = \delta_{rt}$$

Hay varios niveles , desde el más antiguo y origen de ellos, el Pariser-Parr-Pople (PPP) de 1953 aplicable solo a moléculas planas conjugadas, a los CNDO /1 y /2 (Compleat Neglet of Differential Overlap), el INDO (Intermediate) , los MINDO /1, /2, /3 (Modified), sus sucesores, los métodos AM1 (Austin Method 1) y PM3, y finalmente, el PM6.

Junto a estos está otro método al que dedicaremos una especial atención por su fácil empleo, y por ser uno de los primeros, estando aún en uso para el estudio de grandes sistemas, son los métodos de Hückel y Hückel extendido, (Hückel).

---


$$\begin{array}{ll}
 E_T = -76.0678 \text{ u.a.} & \mu = \mu_z = 1.956 \text{ Debyes} \\
 \mathbf{B3LYP} : & r_1 = r_2 = 0.960 \text{ \AA} \quad \alpha = 105.10^0 \quad \mu = \mu_z = 1.886 \text{ Debyes}
 \end{array}$$

### 9.3. Separación $\sigma - \pi$ , la aproximación $\pi$ -electrónica. Método de Hückel.

Los O.M.s canónicos de una molécula orgánica no saturada se suelen dividir en O.M.s  $\sigma$  y  $\pi$ , sin que esta denominación tenga nada que ver con los O.M.s  $\sigma$  y  $\pi$  de las moléculas lineales. Se refieren a O.M.s que presentan simetría o no respecto a la reflexión en el plano molecular, p.e., y aunque no se emplee, para el  $\mathbf{H}_2\mathbf{O}$  todos los O.M.s, excepto el  $\mathbf{b}_2$  tienen esa simetría, por lo que serían  $\sigma$ 's, y tan sólo el  $\mathbf{b}_2$  sería un O.M.  $\pi$  pues al reflejarse en un plano pasa a ser el  $-\mathbf{b}_2$ .

Una posible simplificación que se aplica a compuestos orgánicos conjugados planos, es la denominada aproximación  $\pi$ -electrónica, basada en tratar separadamente los electrones  $\sigma$  y los electrones  $\pi$ , y una vez separados, dado que son de distinta simetría y además van a tener muy diferentes energías, se consideran únicamente los electrones  $\pi$ , incorporando el efecto de los electrones  $\sigma$  al de los núcleos, en un hamiltoniano  $\pi$ -electrónico efectivo:

$$H_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} H_{core}(i) + \sum_{ij}^{n_{\pi}} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$H_{core}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i$$

donde  $V_i$  representa la energía potencial del electrón  $i$ -ésimo en el campo producido por los núcleos y el resto de los electrones  $\sigma$ .

La aproximación más elemental y sencilla es aquella en la que nos olvidamos de las repulsiones interelectrónicas y aproximamos  $V_i$  por el potencial de una partícula en una caja de potencial nulo dentro de ella y potencial infinito fuera. Este tratamiento se denomina de O.M.s de electrón libre (F.E.M.O.). En ella :

$$H_{\pi} \Psi_{\pi} = E_{\pi} \Psi_{\pi}$$

como

$$H_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} H_{core}(i)$$

$$\Psi_{\pi} = \prod_{i=1}^{n_{\pi}} \phi_i$$

tal que  $H_{core}(i)\phi_i = \epsilon_i\phi_i$  y  $E_{\pi} = \sum_i^{n_{\pi}} \epsilon_i$

Lógicamente, como el  $\mathbf{H}$  no depende del espín, podemos incluirlo en las funciones, en los O.M.s y podemos construir un determinante de Slater, al que le corresponderá la misma energía, (pues  $\mathbf{H}$  no depende de las interacciones entre varios electrones), y además dará lugar a una f.o. que cumpla el principio de antisimetría.

$$\Psi = | \phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_{\frac{n_{\pi}}{2}} \bar{\phi}_{\frac{n_{\pi}}{2}} | \quad (\text{Capa cerrada})$$

Pero la teoría semi-empírica  $\pi$ -electrónica más famosa y utilizada ha sido el método de Hückel o de los O.M.s de Hückel (HMO).

En este método se parte de la forma más simple, en que ni se considera los términos bielectrónicos:

$$H_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} H^{effect}(i)$$

sin que en principio se concrete la forma explícita la forma de este  $H$  efectivo. Lógicamente:

$$\Psi_{\pi} = \prod_{i=1}^{n_{\pi}} \phi_i \text{ tal que } H^{effect}(i)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad y \quad E_{\pi} = \sum_i^{n_{\pi}} \epsilon_i$$

$$\Psi = | \phi_1 \overline{\phi_1} \phi_2 \overline{\phi_2} \dots \phi_{\frac{n_{\pi}}{2}} \overline{\phi_{\frac{n_{\pi}}{2}}} |$$

El paso siguiente de esta aproximación es considerar los O.M.s  $\pi$  como una combinación lineal de O.A.s, claro está que no será de todos los O.A.s, tan solo de los que tengan simetría  $\pi$ , que serán unos orbitales p. (si la molécula se encuentra en el plano  $XZ$ , pues serán los  $p_y$ )

Así pues  $\phi_i = \sum_k^n C_{ki} \chi_k$

Y en un cálculo con base mínima, en cada  $C$  sólo tendremos un O.A. de simetría  $\pi$ , el  $2p_{\pi}$ , por lo que  $\chi_k$  será el O.A.  $2p_{\pi}$  centrado en el átomo  $k$ . Luego  $n$ =Número de Carbonos =  $n_c$

Si se aplica ahora el método variacional de Rayleigh-Ritz, se llega al conjunto de ecuaciones:

$$\sum_{k=1}^{n_c} (H_{lk}^{effect} - S_{lk}\epsilon) C_k = 0 \quad l = 1, 2, \dots, n_c$$

siendo

$$H_{lk}^{effect} = \langle \chi_l | H^{effect} | \chi_k \rangle$$

$$S_{lk} = \langle \chi_l | \chi_k \rangle$$

y su solución no trivial nos lleva a resolver el determinante secular:

$$\left| H_{lk}^{effect} - S_{lk}\epsilon \right| = 0$$

Y aquí vienen las aproximaciones más características de este método, y que se refieren a las integrales que aparecen en este determinante:

- La integral  $H_{ll}$  se considera que tiene el mismo valor, independientemente del carbono en que estén centradas las integrales y de la molécula de que se trate (no son iguales todos los carbonos del 1,3-butadieno, p.e.).

$$H_{ll} = \alpha.$$

- La integral  $H_{lk}$  es igual para todos los carbonos enlazados entre sí, y es nula para los carbonos  $k$  y  $l$  si no están enlazados directamente.

$$H_{lk} = \beta. \text{ Si } l \text{ y } k \text{ están enlazados}$$

$$H_{lk} = 0. \text{ Si } l \text{ y } k \text{ no están enlazados}$$

- $S_{ll} = 1$ , para todo  $l$ . Lo cual es lógico ya que los O.A.s están normalizados.
- $S_{lk} = 0$  si  $k \neq l$ . Es decir el solapamiento entre los O.A.s es nulo.

Al valor  $\alpha$  se le denomina integral de Coulomb y al  $\beta$  integral de enlace o de resonancia.

Ambos valores,  $\alpha$  y  $\beta$  deben tener un valor negativo, como veremos después. Normalmente se toma  $\alpha$  como referencia, y  $\beta$  como la unidad de energía.

También es aplicable a moléculas conjugadas con átomos distintos del carbono, lo que ocurre es que entonces se toman distintos valores de  $\alpha$  y  $\beta$ , dependiendo del átomo en cuestión. Se construyen constantes  $\alpha_x$  y  $\beta_{cx}$ . Una forma es, por ejemplo, de acuerdo a estas expresiones:

$$\alpha_x = \alpha + h_x \beta \quad (9.1)$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \beta \quad (9.2)$$

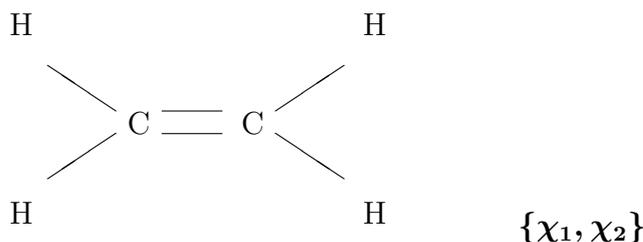
donde  $h_x$  y  $k_{cx}$  se calculan de un modo empírico.

El resultado es un conjunto de orbitales moleculares con sus respectivas energías:

$$\{\phi_i = \sum_k^{n_c} C_{ki} \chi_k\} \quad \{\epsilon_i\} \quad (9.3)$$

Lógicamente, se irán ocupando los de más baja energía, por lo que a cada orbital le corresponderá un número de ocupación ( $n_i$ ), que podrá ser 0, 1 ó 2, según esté vacío, simple o doblemente ocupado.

Apliquemos lo a la molécula de etileno que es muy simple, y nos servirá para después aclarar otros conceptos:



$$H_{11} = H_{22} = \alpha \quad H_{12} = H_{21} = \beta$$

$$\phi_1 = C_{11}\chi_1 + C_{21}\chi_2 \quad \phi_2 = C_{12}\chi_1 + C_{22}\chi_2$$

$$\begin{cases} (H_{11} - S_{11}\epsilon)C_1 + (H_{12} - S_{12}\epsilon)C_2 = 0 \\ (H_{21} - S_{21}\epsilon)C_1 + (H_{22} - S_{22}\epsilon)C_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (\alpha - \epsilon)C_1 + \beta C_2 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - \epsilon)C_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Tomando :

$$x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta} \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^2 - 1 = 0 \Rightarrow x = \pm 1 \quad \epsilon = \alpha - x\beta$$

$$x_1 = -1 \quad \epsilon_1 = \alpha + \beta \Rightarrow \alpha - (\alpha + \beta)C_{11} + \beta C_{21} = 0 \Rightarrow C_{11} = C_{21} = C_1$$

$$x_2 = +1 \quad \epsilon_2 = \alpha - \beta \Rightarrow +\beta C_{12} + \beta C_{22} = 0 \Rightarrow C_{12} = -C_{22} = C_2$$

$$\phi_1 = C_1(\chi_1 + \chi_2) \quad \phi_2 = C_2(\chi_1 - \chi_2)$$

Por la condición de normalización:  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$

$$C_1^2 \langle (\chi_1 + \chi_2) | (\chi_1 + \chi_2) \rangle = 1 = C_1^2 (S_{11} + S_{12} + S_{21} + S_{22}) \Rightarrow C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$C_2^2 \langle (\chi_1 - \chi_2) | (\chi_1 - \chi_2) \rangle = 1 = C_2^2 (S_{11} - S_{12} - S_{21} + S_{22}) \Rightarrow C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Y cual de estos O.M. será el enlazante y cual el antienlazante, bien, pues analizando la función con mayor solapamiento, vemos que es el correspondiente a  $\epsilon_1$ , es decir  $C_{11} = C_{21}$ , y si es más estable, pues entonces deber ser que  $\beta$  es menor que cero.

En realidad  $\beta$  se ajusta para algún compuesto, o a una serie de ellos, de forma que se obtengan resultados concordantes con los experimentales, para una vez determinado dicho valor aplicarlo a otros sistemas. El valor de  $\alpha$  se suele aproximar como la energía de un electrón en un orbital atómico  $2p_\pi$ .

La energía  $\pi$ -electrónica del sistema será:

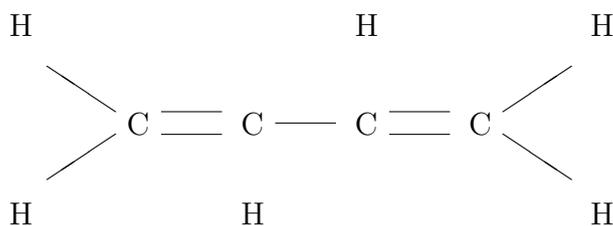
$$E_\pi = 2\epsilon_1 = 2\alpha + 2\beta$$

pues hay dos electrones  $\pi$ , y la función de onda:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} | \phi_1 \bar{\phi}_1 |$$

Y para finalizar, vamos a exponer el concepto de algunas propiedades interesantes de los hidrocarburos conjugados:

Y lo vamos a ver con un ejemplo de todos los textos, el 1,3-butadieno:



4 electrones  $\pi$     4 átomos de carbono  $\Rightarrow \{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4\}$

$$\left(x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}\right)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad \xrightarrow{x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) = 0 \quad x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$y = x^2 \quad y^2 - 3y + 1 = 0 \Rightarrow y = \frac{3 \pm \sqrt{9 - 4}}{2} = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$y_1 = 2.6180 \quad y_2 = 0.3820$$

$$x = \pm\sqrt{y} \quad x = \{-1.618, -0.618, 0.618, 1.618\}$$

$$\begin{array}{l} \epsilon_1 = \alpha + 1.618\beta \\ \epsilon_2 = \alpha + 0.618\beta \\ \epsilon_3 = \alpha - 0.618\beta \\ \epsilon_4 = \alpha - 1.618\beta \end{array} \quad \text{y de} \quad \begin{cases} C_{1i}x_i + C_{2i} & = 0 \\ C_{1i} + C_{2i}x_i + C_{3i} & = 0 \\ C_{2i} + C_{3i}x_i + C_{4i} & = 0 \\ C_{3i} + C_{4i}x_i & = 0 \end{cases}$$

y considerando que  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$ , se llega a

$$\begin{aligned} \phi_1 &= a(\chi_1 + \chi_4) + b(\chi_2 + \chi_3) \\ \phi_2 &= b(\chi_1 - \chi_4) + a(\chi_2 - \chi_3) \\ \phi_3 &= b(\chi_1 + \chi_4) - a(\chi_2 + \chi_3) \\ \phi_4 &= a(\chi_1 - \chi_4) - b(\chi_2 - \chi_3) \end{aligned} \quad \text{siendo } a = 0.372 \text{ y } b = 0.602$$



$$E_\pi = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

### 9.3.1. Energía de deslocalización:

Si tuviese dos dobles enlaces localizados, su energía sería dos veces  $2\alpha + 2\beta$ , pero tiene  $4\alpha + 4.472\beta$

Por lo tanto es más estable que un sistema similar con sólo dos dobles enlaces. A esta mayor energía de estabilización de los hidrocarburos conjugados, es a lo que se denomina *energía de deslocalización*.

**Energía de resonancia o deslocalización:** diferencia energética respecto a una estructura  $\pi$  con enlaces dobles localizados. Siendo  $N_\pi$  el número de electrones  $\pi$ :

$$N_\pi \text{ par} \Rightarrow E_d = E_\pi - \frac{N_\pi}{2} E_\pi(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) = E_\pi - N_\pi(\alpha + \beta)$$

$$N_\pi \text{ impar} \Rightarrow E_d = E_\pi - \frac{(N_\pi - 1)}{2} E_\pi(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) - E_\pi(-\text{CH}_2\cdot) = E_\pi - (N_\pi - 1)(\alpha + \beta)$$

$$E_{\text{Resonancia o Deslocalización}} = 0.472\beta$$

### 9.3.2. Densidad $\pi$ -electrónica

La densidad electrónica asociada a un electrón descrito por un OM., en la aproximación Hückel, será:

$$|\phi_i|^2 = \sum_k^{n_c} \sum_l^{n_c} C_{ki}^* C_{li} \langle \chi_k^* | \chi_l \rangle = \sum_k^{n_c} |C_{ki}|^2$$

Y como están normalizados, y las funciones de base son ortonormales, pues

$$|\phi_i|^2 = 1$$

A partir de esto se puede decir que un electrón definido por un O.M.  $i$ -ésimo tiene la probabilidad  $|C_{ki}|^2$  de encontrarse próximo al núcleo  $k$ -ésimo. Si tenemos  $n_i$  electrones en dicho orbital molecular, pues la densidad electrónica próxima al núcleo  $k$ -ésimo será  $q_k$ :

$$q_k = \sum_i^{n_c} n_i |C_{ki}|^2$$

Densidad  $\pi$ -electrónica sobre cada átomo :

$$\begin{aligned} q_1 &= 2 |C_{11}|^2 + 2 |C_{12}|^2 = 2a^2 + 2b^2 = 1 \\ q_2 &= 2 |C_{21}|^2 + 2 |C_{22}|^2 = 2a^2 + 2b^2 = 1 \\ q_3 &= q_4 = 1 \end{aligned}$$

### 9.3.3. Orden de enlace $\pi$ -electrónico:

Está muy relacionado con lo anterior:

Si tenemos dos átomos  $k$  y  $l$  enlazados, la cantidad

$$C_{ki}^* C_{li}$$

nos dará una medida de la densidad electrónica en la región del enlace entre los átomos  $k$  y  $l$ , de nuevo sumando sobre todos los orbitales moleculares, y considerando la posibilidad de que los coeficientes sean complejos, se define el orden de enlace  $\pi$ -electrónico como:

$$p_{kl} = \sum_i n_i \left[ \frac{1}{2} (C_{ki}^* C_{li} + C_{li}^* C_{ki}) \right] \stackrel{\text{Reales}}{=} \sum_i n_i C_{ki} C_{li}$$

y el orden de enlace total como la suma de  $p_{kl}$  más 1, debido al enlace  $\sigma$

$$P_{kl} = 1 + p_{kl}$$

En este caso:

$$p_{12} = 2C_{11}C_{21} + 2C_{12}C_{22} = 0.8958$$

$$p_{23} = 2C_{21}C_{31} + 2C_{22}C_{32} = 0.4480$$

$$P_{12} = 1.8958 = P_{34}$$

$$P_{23} = 1.4480$$

# Parte II

## Espectroscopía



# Capítulo 10

## Características generales de la Espectroscopía.

### 10.1. Concepto de Espectroscopía

#### 10.1.1. Espectroscopía y espectros

La espectroscopía es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

Cuando la materia es excitada aplicando energía térmica, eléctrica, nuclear o radiante, habitualmente dicha materia se relaja y vuelve a su estado fundamental, emitiendo radiación electromagnética, dando lugar a los **espectros de emisión**.

También se puede estudiar la interacción de un continuo de radiación electromagnética con la materia, viendo cuales son las frecuencias absorbidas, y en el espectro aparecerán las que faltan, que se han absorbido. Son los espectros de absorción.



Un espectro puede definirse como una representación gráfica de la distribución de la intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una sustancia, en función de la longitud de onda o la frecuencia de dicha radiación. <sup>a</sup>

Los espectros se miden por medio de diversos tipos de instrumentos llamados espectrómetros (espectrómetro, espectrofotómetro o espectrógrafo), cuyas características variarán en función del tipo de espectro a estudiar.

---

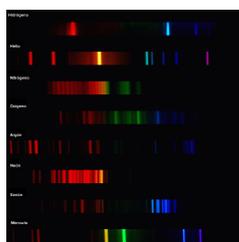
<sup>a</sup>Toda radiación electromagnética se mueve a la velocidad de la luz  $c$  ( $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2.9979 \cdot 10^8$  m/s, siendo  $\epsilon_0$  y  $\mu_0$  la permitividad y permeabilidad del vacío, respectivamente), de modo que  $c = \lambda \nu$  (longitud de onda y frecuencia), sus partículas constituyentes se denominan fotones, y poseen la dualidad onda-corpúsculo, con energía  $E = h\nu$ .



Hay en general tres tipos de espectros: continuo, línea, y banda.

El sol y los sólidos calentados producen espectros continuos en los que la radiación emitida contiene todas las frecuencias dentro de una región del espectro electromagnético. Un arco iris y una luz de un bulbo ligero son ejemplos de espectros continuos.

Los espectros de emisión de líneas son producidos por los átomos excitados en fase gas y contienen solamente ciertas frecuencias. Cada elemento químico de la carta periódica tiene unas líneas únicas y, por lo tanto un espectro característico.



Los espectros de emisión de bandas son producidos por moléculas excitadas que emiten radiación en grupos de líneas estrechamente espaciadas que se fusionan para formar bandas.

Estos espectros de emisión (y los de absorción) contienen mucha información útil sobre la estructura y composición de la materia. La espectroscopía tiene una gran importancia, por su alcance y sensibilidad, en el análisis químico, así mismo, es un método de conocer la estructura electrónica y conformacional de los sistemas atómicos y moleculares.

Para interpretar esta información espectral, debemos conocer los procesos atómicos y moleculares de excitación y emisión, viendo que sólo ciertos rangos de energía pueden estar implicados.

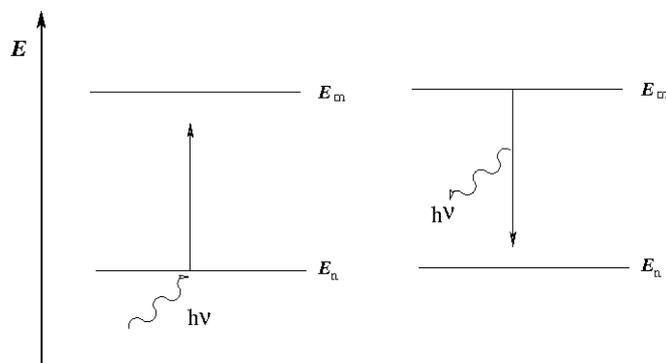
Gran parte del conocimiento científico de la estructura del universo, de las estrellas a los átomos, se deriva de las interpretaciones de la **interacción de la radiación con la materia**.

La Espectroscopía, dependiendo de la materia bajo estudio, puede dividirse en dos grandes ramas: atómica y molecular. En este curso, sólo nos ocuparemos de esta última.

En el caso de las moléculas, es a través de su momento dipolar o momento magnético como interacciona con la radiación electromagnética.

Ya hemos hablado de los espectros de **absorción** y de **emisión**. Al interactuar con la radiación el sistema molecular puede **absorber** energía de la radiación, experimentando una transición desde un nivel de energía inferior a uno de energía superior, originando un espectro de absorción.

También puede **emitir** energía, experimentando una transición desde un nivel de energía superior a otro de energía inferior, originando un espectro de emisión.



$$A^*(E_m) \leftarrow A(E_n) + h\nu \quad A^*(E_m) \rightarrow A(E_n) + h\nu$$

$$\Delta E = E_m - E_n = |E_n - E_m| = h\nu$$

Por último, tenemos otro tipo de espectros, los de **dispersión**. La radiación puede ser **dispersada** por el sistema molecular, de forma que una parte muy pequeña de sus fotones ( $\approx 10^{-7}$ ), al interactuar inelásticamente con la materia NO conserva su energía; es decir, durante el proceso de dispersión parte de la energía del fotón se transfiere a la molécula y viceversa, originándose el denominado espectro de dispersión.

## 10.2. Línea espectral.

Al representar gráficamente la absorción de la radiación frente a la longitud de onda o la frecuencia aparecen una serie de líneas o bandas denominadas líneas espectrales que vienen caracterizadas por dos parámetros: **frecuencia** ( $\nu$ ) (o longitud de onda ( $\lambda$ )) e **intensidad**.

Supongamos una molécula en un estado cuántico definido por el número cuántico  $n$  (Estado  $\Psi_n$ ). Por absorción de energía la molécula puede pasar a otro estado cuántico definido por el número cuántico  $m$  ( $\Psi_m$ ), tal que ( $E_m > E_n$ ). La cantidad de energía que tiene que absorber la molécula es  $E_m - E_n$  y la radiación absorbida debe tener una frecuencia:

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h}$$

Esta ecuación es conocida como **condición de frecuencia de Bohr** y es la ecuación fundamental de la espectroscopía.

Si para la molécula sólo existen dos niveles de energía  $E_n$  y  $E_m$  siendo  $E_n < E_m$ , la molécula se hallará en el nivel  $E_n$ . Al empezar a irradiar la molécula con frecuencias crecientes, empezando por frecuencias tales que  $\nu < \frac{E_m - E_n}{h}$ , no se producirá absorción de radiación, por lo que el espectro será una línea de absorción nula; cuando alcancemos la **condición de absorción** aparecerá una **línea de absorción** en el espectro, y al seguir aumentando la frecuencia volverá a aparecer la absorción nula.

En espectroscopía es normal utilizar la frecuencia ( $\nu$ ), o el número de ondas ( $\tilde{\nu}$ ), siendo  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ , que es el número de ondas contenido por unidad de longitud.

La ecuación anterior la podemos, por tanto, escribir en la forma:

$$E_m - E_n = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

La intensidad de la línea espectral depende de dos factores:

- Magnitud de interacción de la radiación electromagnética con la molécula, es decir, de la probabilidad de que se produzca la transición.
- Del número de moléculas que se encuentran en condiciones adecuadas para producir la transición, es decir, de la población del nivel de partida.

### 10.3. Distribución de Boltzmann

Para calcular la población de los estados energéticos ( $N_m$ ), es decir, la probabilidad de ocupar un estado, se usa la ley de distribución de Boltzmann

La distribución de Boltzmann es una distribución de probabilidades, y nos dice que la probabilidad de un estado esté ocupado es proporcional a la inversa de la exponencial de la relación entre la energía de dicho estado y el producto de la constante de Boltzmann<sup>b</sup> ( $k_B$ ) y la temperatura ( $T$ ).

$$\propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Así, la proporción de ocupación de un estado, respecto al total de estados será:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m e^{-E_m/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}}$$

donde  $g_i$  es la degeneración energética del sistema en el estado  $\Psi_i$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura.

En espectroscopía se suele referir cada población a la población del nivel fundamental:

$$\frac{N_m}{N_0} = \frac{g_m e^{-E_m/k_B T}}{g_0 e^{-E_0/k_B T}} = \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m - E_0}{k_B T}} = \frac{g_m}{g_0} e^{-\Delta E_{m0}/k_B T}$$

### 10.4. Tratamiento semiclásico

En este curso seguiremos un **tratamiento semiclásico**, en el cual, el sistema material se describe mediante la **mecánica cuántica**, (cuando se trate de una molécula, consideraremos su función de onda), y la radiación electromagnética usando la **teoría ondulatoria clásica**.

Con este tratamiento, la interacción entre el campo electromagnético y la molécula depende de su momento dipolar o magnético, por lo que dependiendo de su existencia se producirá dicha interacción y tendremos un espectro.

Ejemplo A: Rotación de moléculas heteronucleares ( $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ ,  $\vec{\mu} \neq 0$ ) luego habrá interacción electrostática instantánea con la radiación electromagnética.

---

<sup>b</sup> $k_B = 1.38065156 \cdot 10^{-23}$  J/K

Ejemplo B: Vibración de moléculas homo- y heteronucleares (en ambos casos algún modo de vibración  $\mathbf{q}$  hace que cambie el momento dipolar ( $\frac{d\vec{\mu}}{dq} \neq \mathbf{0}$ ), siendo  $\mathbf{q}$  el desplazamiento respecto a la distancia de equilibrio), permitiendo la interacción electrostática instantánea con la radiación electromagnética.

Ver "Simulador de Espectros de Rotación Vibración" de A. Aguado y J. San Fabián. Departamento de Química Física Aplicada, Univ. Autónoma de Madrid

Vamos a revisar nuestros conocimientos sobre la radiación electromagnética y sobre las funciones de onda de nuestras muestras moleculares.

## 10.5. La radiación electromagnética (REM).

(Ver [https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic\\_radiation](https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_radiation))

Según la teoría ondulatoria, una onda se caracteriza por propagarse en el espacio con crestas y valles y una primera característica es su amplitud, es decir la distancia vertical entre la cresta y el valle. Otra es su longitud de onda ( $\lambda$ ), la distancia entre dos crestas contiguas de la onda. También está el periodo ( $\tau$ ), que es el tiempo que tarda en pasar por un punto dos ondas consecutivas. Relacionado con esto tenemos la frecuencia ( $\nu$ ), la inversa del periodo, y es el número de ondas que pasan por un punto en un segundo

La radiación electromagnética:

- Está formada por ondas electromagnéticas que se propagan por el espacio a la velocidad constante de la luz  $c$ , siendo  $c = \lambda\nu$ .

Esto indica que si aumenta la frecuencia, debe disminuir la longitud de onda y viceversa.

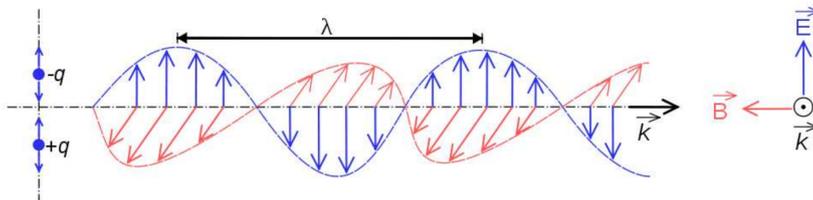
- La partícula responsable de la REM es el fotón, con una energía  $E = h\nu = \hbar\omega$ , y un momento  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \hbar\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$ , donde  $\mathbf{k}$  es el módulo del vector de onda (dualidad onda-corpúsculo).
- Incluye un amplio rango de longitudes de onda o frecuencias, que se suele dividir en intervalos o regiones, con denominaciones específicas y características más o menos comunes, denominado espectro electromagnético.
- El espectro electromagnético puede expresarse en función de la frecuencia (Hz  $\equiv s^{-1}$ ), el número de ondas ( $cm^{-1}$ ), la longitud de onda (cm, nm  $\equiv 10^{-9}$  m, o  $\text{Å} \equiv 10^{-10}$  m) o la energía ( $J \cdot mol^{-1}$ , eV, o  $cm^{-1}$ ), de forma equivalente:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Convertidor de Unidades

Una radiación electromagnética está formada por vectores de campo eléctrico y de campo magnético, perpendiculares entre sí, y que se desplazan en la dirección de propagación de la onda. El vector magnético  $\vec{B}$  es siempre perpendicular al vector eléctrico  $\vec{E}$  en cualquier punto de la onda.

Las ondas luminosas pueden ser plano-polarizadas y no-polarizadas<sup>c</sup>. Por radiación plano-polarizada se entiende aquella en que para todos los puntos de la onda el vector eléctrico tiene la misma dirección, se encuentran en el mismo plano:



En la radiación mostrada en la figura el plano de polarización es el XZ, el plano de los vectores  $\vec{E}$ . La luz no polarizada es una superposición de ondas plano-polarizadas en distintos planos de polarización.

Para una onda luminosa desplazándose en la dirección Z y polarizada en el plano XZ, las variaciones con el espacio y el tiempo de  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$  son:

$$\vec{E} = \vec{i}E_x = \vec{i}E_{0x} \cos(\omega t - kz) \quad \vec{B} = \vec{j}B_y = \vec{j}B_{0y} \cos(\omega t - kz)$$

donde  $E_{0x}$  y  $B_{0y}$  son las magnitudes máximas de los vectores  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$ , respectivamente,  $\omega = 2\pi\nu$  es la frecuencia angular,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi}$ .

Para cualquier onda electromagnética se demuestra que  $\vec{E} = c\vec{B}$ , donde  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$  son los valores instantáneos de los campos eléctrico y magnético respectivamente. (Lo que garantiza que estén siempre en fase).

En general, dado que  $\frac{|\vec{F}_{\vec{E}}|}{|\vec{F}_{\vec{B}}|} \gg 1$ , donde  $\vec{F}_{\vec{E}}$  y  $\vec{F}_{\vec{B}}$  son las fuerzas que ejercen sobre una partícula con carga  $q$  y que se mueva a una velocidad  $\vec{v}$ , el estudio de la interacción se reduce a analizar el efecto de  $\vec{E}$ .

Por otro lado,  $kz \ll 1$  para los sistemas atómicos y moleculares, por lo que se puede aproximar el efecto del

$$\vec{E} = \vec{i}E_x = \vec{i}E_{0x} \cos(\omega t)$$

Una onda electromagnética transporta energía. La **densidad de la radiación** ( $\rho$ ), energía por unidad de volumen, se define como la cantidad de energía transportada por la radiación por unidad de volumen, y, para el campo eléctrico de una onda plano-polarizada que estamos considerando, viene dada, por:

$$\rho_{Ex}(\omega) = \frac{\epsilon_0(E_{0x})^2}{2} \text{ J m}^{-3}$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío.

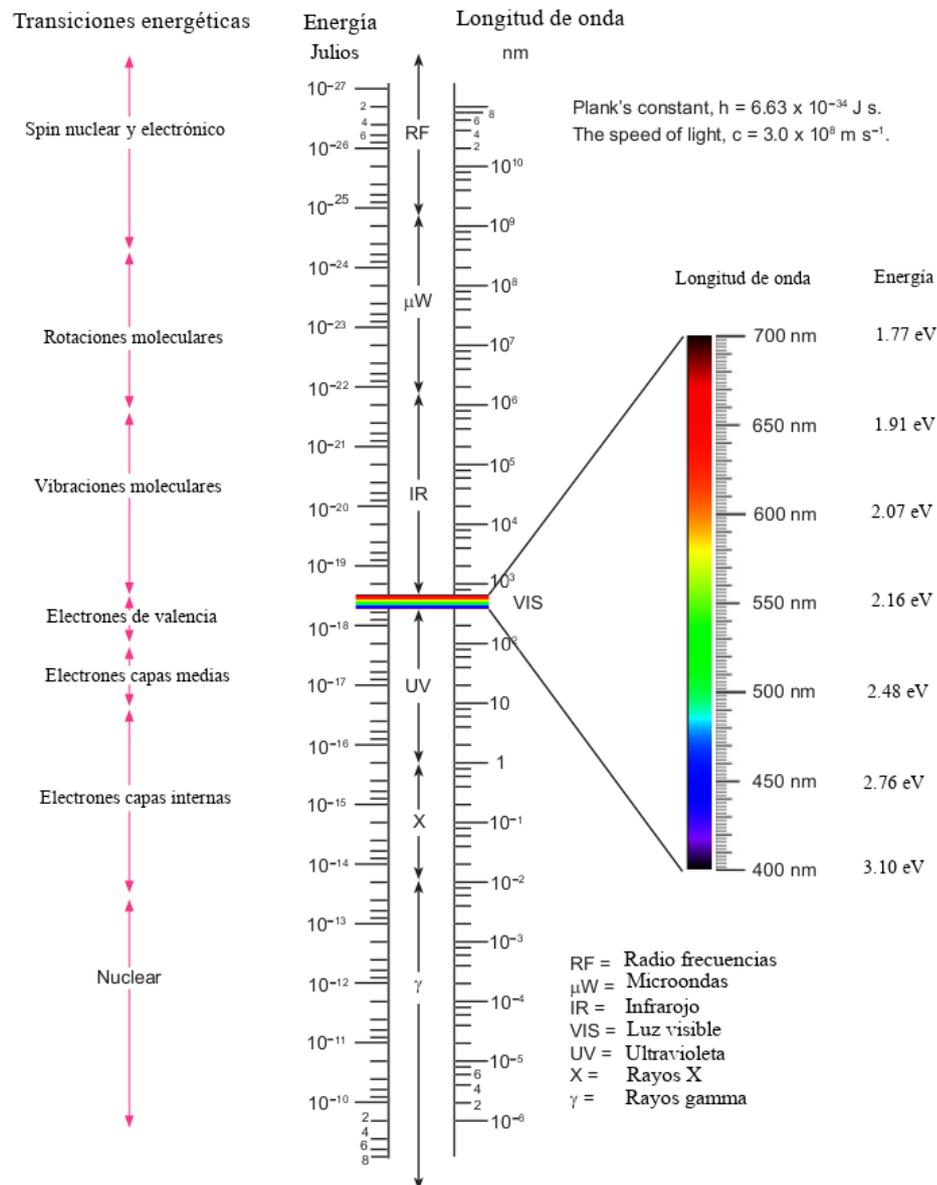
La intensidad (media) de radiación espectral ( $I$ ) cuantifica la energía que transporta por unidad de tiempo (irradiancia<sup>d</sup>), y viene dada por la expresión:

$$I_{Ex} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 (E_{0x})^2 \text{ W m}^{-2} \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right)$$

<sup>c</sup>Existen otras polarizaciones, polarización elíptica, circular (escarabajo de la rosa), aparte de la lineal que consideramos aquí.

<sup>d</sup>Potencia incidente por unidad de superficie, en vatios por metro cuadrado

## 10.6. El espectro electromagnético.

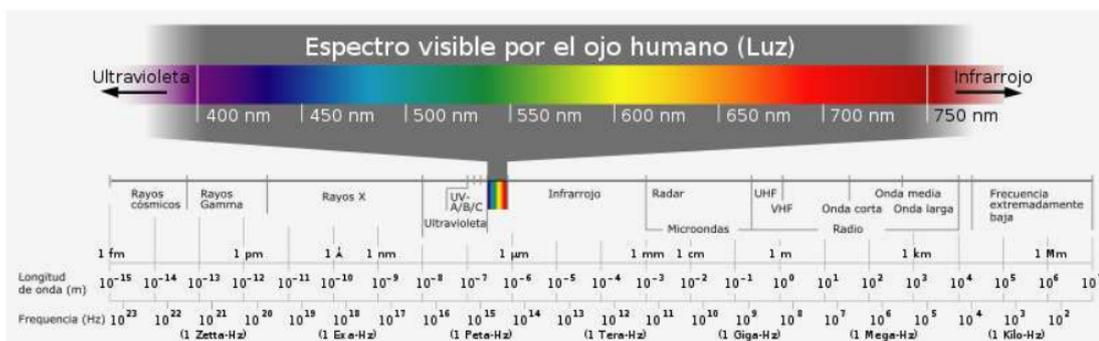


Las regiones del espectro electromagnético por orden de  $\nu$  creciente (o  $\lambda$  decreciente), es decir, de menor a mayor energía, son:

- Ondas de radio  $\rightarrow$  Sus frecuencias van desde unos pocos Hz a  $\approx 3 \cdot 10^9$  Hz. La energía de sus fotones es muy pequeña. Se producen usando circuitos eléctricos oscilantes y se usan en transmisiones de radio y TV, radioastronomía, radares y resonancia magnética nuclear. Telefonos móviles (900 MHz) y wifi (2400 MHz).
- Microondas (MW)  $\rightarrow$  Se extiende desde  $\approx 3 \cdot 10^9$  hasta  $\approx 3 \cdot 10^{11}$  Hz. Algo más energética que la anterior, se obtiene mediante diversos dispositivos de estado sólido o de tubos de vacío. Se usa en el horno de microondas, en radares, en sistemas de comunicaciones y en astronomía.
- Infrarrojo (IR)  $\rightarrow$  Abarca desde  $\approx 3 \cdot 10^{11}$  hasta  $\approx 4 \cdot 10^{14}$  Hz. Este tipo de

radiación es la que emiten los objetos en forma de calor. Se utiliza en equipos de visión nocturna, mandos a distancia y fibras ópticas.

- Luz visible (V) → Estrecha franja capaz de ser detectada por el ojo humano y que se extiende desde  $\approx 4 \cdot 10^{14}$  hasta  $\approx 8 \cdot 10^{14}$  Hz. Su energía es intermedia y se subdivide en intervalos asociados a los colores.



- Ultravioleta (UV) → Cubre un intervalo de  $\approx 8 \cdot 10^{14}$  a  $\approx 3 \cdot 10^{16}$  Hz. Se obtiene mediante lámparas fluorescentes de mercurio, de deuterio y otras. Por su mayor poder energético es bastante nociva para la salud. Atendiendo a sus efectos dérmicos se subdivide en rayos UV-A, UV-B y UV-C. La UV-C es la más perjudicial para la vida y no llega a la Tierra al ser absorbida por el oxígeno y el ozono de la atmósfera; la UV-B es parcialmente absorbida por el ozono y llega a la superficie de la Tierra en porcentajes mínimos, pese a lo cual puede producir diversos daños cutáneos (envejecimiento, irritaciones, manchas, afecciones oculares o cáncer). Además la radiación UV es altamente mutagénica, generando deformaciones en la cadena del ADN. Se usa en procesos de esterilización, control de plagas, espectrofotometrías, ciencia forense, autenticación de billetes y antigüedades, etc.
- Rayos X → Abarca la gama de frecuencias comprendida entre  $\approx 3 \cdot 10^{16}$  y  $\approx 3 \cdot 10^{19}$  Hz. Se originan en transiciones electrónicas, son altamente energéticos y, por tanto, pueden provocar serios daños en los organismos. Usados con moderación y las debidas precauciones tiene diversa aplicaciones médicas.
- Rayos  $\gamma$  → Son las de mayor frecuencia y van desde  $\approx 3 \cdot 10^{18}$  a  $\approx 3 \cdot 10^{22}$  Hz, superponiéndose en parte a los Rayos X y diferenciándose de éstos en su origen, ya que la radiación  $\gamma$  procede de emisiones de sustancias radiactivas.

Zona	$\nu$ (Hz)	$\lambda$ (nm)	$E$ (J)	$E$ (eV)
Ondas de radio	$< 3 \cdot 10^9$	$> 3 \cdot 10^8$	$< 6 \cdot 10^{-25}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$
Microondas	$3 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^8 - 10^6$	$6 \cdot 10^{-25} - 2 \cdot 10^{-22}$	$4 \cdot 10^{-6} - 1.2 \cdot 10^{-3}$
Infrarrojo	$3 \cdot 10^{11} - 3.8 \cdot 10^{14}$	$10^6 - 780$	$2 \cdot 10^{-22} - 3 \cdot 10^{-19}$	$1.2 \cdot 10^{-3} - 1.7$
Visible	$3.8 \cdot 10^{14} - 7.6 \cdot 10^{14}$	$780 - 390$	$3 \cdot 10^{-19} - 5 \cdot 10^{-19}$	$1.7 - 3.2$
Ultravioleta	$7.6 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$	$390 - 10$	$5 \cdot 10^{-19} - 2 \cdot 10^{-17}$	$3.2 - 120$
Rayos X	$3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{19}$	$10 - 0.006$	$2 \cdot 10^{-17} - 4 \cdot 10^{-14}$	$120 - 2.4 \cdot 10^5$
Rayos $\gamma$	$3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{22}$	$0.1 - 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-14} - 2 \cdot 10^{-11}$	$10^4 - 10^8$

## 10.7. El sistema molecular.

Una molécula tiene su función de onda que hemos desglosado en la parte electrónica, con su energía electrónica, la parte vibracional y la rotacional. La translacional se estudió considerando la partícula en una caja. Y lógicamente, una molécula no se limita a poseer dos exclusivos niveles de energía, sino que tiene un conjunto bastante amplio de estados posibles de energía de **traslación**, de **rotación**, de **vibración** y **electrónica**. La energía de todos estos estados está cuantizada y se podrán inducir transiciones entre los diferentes estados mediante absorción de radiación electromagnética con la frecuencia adecuada.

### 10.7.1. Separación de energías moleculares.

Si aproximamos La energía total de un sistema molecular por la expresión<sup>e</sup>:

$$E = E_{nuc} + E_{elec} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}$$

Todas ellas están cuantizadas, y podemos despreciar la  $E_{trans}$  al no dar lugar a transiciones espectroscópicas (No varía ni el momento ni su derivada respecto a la posición).

Se pueden inducir transiciones entre los respectivos estados, usando una radiación electromagnética de la frecuencia adecuada, que se corresponderá con las diferencias energéticas entre dichos estados:

$$hc\tilde{\nu} = \Delta E = \underbrace{\Delta E_{rot}}_{E_{rot}^{J_2} - E_{rot}^{J_1}} + \underbrace{\Delta E_{vib}}_{E_{vib}^{v_2} - E_{vib}^{v_1}} + \underbrace{\Delta E_{elec}}_{E_{elec}^m - E_{elec}^n}$$

donde se han considerado los números cuánticos  $J$ ,  $v$  y  $n$  para los estados de rotación, vibración y electrónicos de la molécula.

Generalmente:  $\Delta E_{elec} > \Delta E_{vib} > \Delta E_{rot}$

Movimiento	Número cuántico	$\Delta E$ (J)	$\Delta E$ (kJ/mol)	Región espectral
Rotación	J	$\approx 10^{-23}$	$\approx 0.04$	MW
Vibración	v	$\approx 10^{-20}$	$\approx 20$	IR
Electrónico	n	$\approx 10^{-18}$	$\approx 800$	V-UV

**Veamos un ejemplo:**

Consideremos una molécula cuya energía, en  $KJ/mol$  responde a la ecuación

$$E_{n,v,J} = 800n + 20\left(\frac{1}{2} + v\right) + 0.04J$$

y que se encuentra en el estado definido por  $J=0$ ,  $v=0$  y  $n=0$ .

Si sometemos esta molécula a una radiación de microondas ( $3.6 \cdot 10^{-4} - 0.12$  KJ/mol), evidentemente la energía suministrada por la radiación no es suficiente para

<sup>e</sup>Estamos diciendo que sus hamiltonianos respectivos se pueden sumar y su función de onda total es producto de las funciones propias de cada uno de sus hamiltonianos parciales

producir cambios en su estado de vibración o en el electrónico, pero sí se podrán producir transiciones entre los niveles de rotación, obteniéndose un espectro de rotación pura.

Si la radiación fuese de infrarrojos ( $0.12 - -180.6$  KJ/mol), obtendríamos un espectro de vibración-rotación y si fuese de visible ( $- -301$  KJ/mol) o de ultravioleta ( $1.2 \cdot 10^4$  KJ/mol) se producirán tránsitos electrónicos, de vibración y de rotación.

En este último caso los espectros serán muy complejos, siendo muy difícil resolver la estructura fina de rotación y de vibración. Incluso en vibración-rotación, si la molécula es compleja y tiene muchos átomos, tampoco se puede resolver la estructura fina de rotación por estar las correspondientes líneas muy juntas, se obtienen espectros de bandas en vez de rayas.

Según todo lo dicho cabría esperar un gran número de tránsitos espectroscópicos, dado el enorme número de niveles presentes, sin embargo, la mayoría de ellos están prohibidos por las reglas de selección que veremos más adelante.

### Diagrama de niveles de energía.

$E_{n,v,J}$	n	v	J
830.12	1	1	3
830.08	1	1	2
830.04	1	1	1
830.00	1	1	0
810.12	1	0	3
810.08	1	0	2
810.04	1	0	1
810.00	1	0	0
30.12	0	1	3
30.08	0	1	2
30.04	0	1	1
30.00	0	1	0
10.12	0	0	3
10.08	0	0	2
10.04	0	0	1
10.00	0	0	0

### Población de los estados energéticos moleculares.

La población relativa de los distintos niveles energéticos, como ya hemos visto, viene dada por la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{N_m}{N_0} = \frac{g_m e^{-E_m/k_B T}}{g_0 e^{-E_0/k_B T}} = \frac{g_m}{g_0} e^{-\Delta E_{m0}/k_B T}$$

Si aplicamos esta ecuación a los estados anteriores:

n	v	J	Energía (kJ/mol)	$g_n$	Población
0	0	0	0.00	1	1
0	0	1	0.04	$2J+1 = 3$	2.9
0	1	0	20.0	1	$2.3 \cdot 10^{-4}$
1	0	0	820.0	1	$2.0 \cdot 10^{-146}$

Como se puede observar el segundo nivel rotacional ( $J=1$ ) está más poblado que el primero ( $J=0$ ), a pesar de que éste tiene energía más baja. Esto es debido a que la separación entre los niveles de energía de rotación es muy pequeña y, a temperatura ambiente, las colisiones e interacciones entre las moléculas hacen posible que los primeros estados rotacionales estén más poblados que el fundamental.

Cuando un sistema molecular se ilumina con una radiación electromagnética, si la molécula posee momento dipolar o momento magnético, éstos pueden interactuar con los campos eléctrico  $\vec{E}$  o magnético  $\vec{B}$  de la radiación, respectivamente. De ambas interacciones la más importante es la primera, también conocida como interacción dipolo-dipolo, por lo que es interesante analizar dicha interacción y previamente, el momento dipolar de mi sistema.

### 10.7.2. Momento dipolar.

El momento dipolar eléctrico de una molécula viene dado por la expresión:

$$\vec{\mu} = \mu_x \vec{i} + \mu_y \vec{j} + \mu_z \vec{k} = \sum_i q_i \vec{r}_i = \sum_i q_i x_i \vec{i} + \sum_i q_i y_i \vec{j} + \sum_i q_i z_i \vec{k}$$

donde  $q_i$  son las cargas y  $\vec{r}_i$  los vectores de posición de las partículas. El momento dipolar se mide habitualmente en Debye (D)<sup>f</sup>

## 10.8. Interacción de la REM con el sistema molecular.

### 10.8.1. Probabilidad de transición.

En Química se encuentra frecuentemente el problema siguiente: Un átomo o molécula se encuentra en un determinado estado y es perturbado por luz radiante o por la aproximación de otro átomo o molécula durante algún tiempo. Cuando la perturbación desaparece el sistema no se encontrará en su estado original, por lo que es necesario conocer qué estados pueden ser ocupados y cuál es la probabilidad de encontrar el sistema en cada estado. Para ello se utiliza la teoría perturbativa dependiente del tiempo.

Llamaremos  $\Psi_n^{(0)}(\mathbf{x})$  a la función de estado del sistema en su estado original, con una energía definida  $E_n^0$  y que es función propia del operador hamiltoniano del sistema no perturbado  $\hat{H}^0(\mathbf{x})$ , que sólo depende de coordenadas espaciales; es decir, es

<sup>f</sup>1 D =  $10^{-18}$  statcoulomb cm =  $3.33564 \cdot 10^{-30}$  C m.

Un Debye es igual a  $1 \cdot 10^{-21}$  C m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> dividido por la velocidad de la luz en el vacío.

1 C m =  $2.9979 \cdot 10^{29}$  D.

independiente del tiempo.

$$\hat{H}^0(x)\Psi_n^{(0)}(x) = E_n^0\Psi_n^{(0)}(x)$$

El hamiltoniano completo para el sistema en presencia de la perturbación  $\hat{H}'$  es:

$$\hat{H}(x, t) = \hat{H}^0(x) + \hat{H}'(x, t)$$

donde la perturbación corresponde al termino de interacción del radiación electromagética con mi sistema y mis funciones no perturbadas deberán depender de las coordenadas y del tiempo. Y si son estados estacionarios, se puede escribir:

$$\Psi_n^{(0)}(x, t) = \Psi_n^{(0)}(x)e^{-iE_n^0t/\hbar}$$

Suponiendo que la perturbación es pequeña, la aplicación del método de perturbaciones para procesos dependientes del tiempo, conduce a que la probabilidad del paso del estado ocupado  $n$  al vacío  $m$  ( $|\Psi_n^{(0)}\rangle \xrightarrow{P_{n\rightarrow m}(t)} |\Psi_m^{(0)}\rangle$ ) viene dada por la expresión:

$$P_{n\rightarrow m}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' \right|^2 \quad (10.1)$$

siendo:  $H'_{mn}(t) = \int \Psi_m^{(0)}(x) \hat{H}' \Psi_n^{(0)}(x) d\tau = \langle \Psi_m^{(0)}(x) | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)}(x) \rangle$  y  $\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}$

Para la resolución de esta ecuación será necesario saber cómo es la perturbación producida por la radiación sobre el sistema.

### 10.8.2. Aproximación dipolar.

En la denominada **aproximación dipolar**, la energía de interacción entre el campo eléctrico y el momento dipolar se puede aproximar por el producto escalar de los dos vectores <sup>§</sup>

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

Por tanto la perturbación introducida por la radiación para radiación plano-polarizada en XZ es:

$$\hat{H}'(x, t) = -E_{0x} \cos(\omega t - kz) \mu_x \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Como ya se ha sugerido previamente, en todas las regiones del espectro de radiación electromagnética, excepto en la zona de rayos X, la longitud de onda  $\lambda$  es mucho mayor que las dimensiones moleculares. En consecuencia, en una primera aproximación, el campo es el mismo en todos los puntos del sistema en un instante dado, por lo que podemos prescindir de la variación espacial de éste.

$$\hat{H}'(x, t) \approx -\hat{\mu}_x E_{0x} \cos \omega t$$

Las transiciones que tienen lugar en virtud de esta ecuación se conocen como transiciones de dipolo eléctrico.

<sup>§</sup>Habría que considerar  $V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} - \frac{1}{3} \Theta \cdot \nabla \vec{E} \dots$ , con  $\mu = \sum_i q_i \vec{r}_i$ ,  $\Theta = \sum_i q_i \vec{r}_i^2 \dots$

El hamiltoniano de interacción para el campo magnético es análogo, pero incluyendo el operador momento magnético y la componente de campo magnético  $\mathbf{B}_{0y}$ . Las contribuciones de dipolo magnético a las transiciones no suelen ser importantes, a no ser que no haya contribuciones de dipolo eléctrico, como ocurre en la resonancia magnética. Por tanto estas interacciones no las vamos a considerar.

En la ecuación 10.1, aparece el término  $\mathbf{H}'_{mn}(t)$ , que en nuestro caso sería:

$$\mathbf{H}'_{mn}(t) = \int \Psi_m^{(0)}(\mathbf{x}) \hat{H}'(\mathbf{x}, t) \Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}) d\tau = \langle \Psi_m^{(0)}(\mathbf{x}) | \hat{H}'(\mathbf{x}, t) | \Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}) \rangle = -E_{0x} \underbrace{\langle \Psi_m^{(0)}(\mathbf{x}) | \hat{\mu}_x | \Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}) \rangle}_{\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle}$$

Lo que conduce a transformar la expresión general de la probabilidad del tránsito del estado  $n$  ( $\Psi_n$ ) al  $m$  ( $\Psi_m$ ),

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{mn} t'} dt' \right|^2$$

Resolviendo la integral

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2$$

Si consideramos  $\omega \approx \omega_{mn}$ , entonces el primer término entre barras se hace mucho más pequeño que el segundo, por lo que se puede despreciar:

$$P_{n \rightarrow m}(t) \approx \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2$$

Podemos sustituir la exponencial por una función **sin**:

$$P_{n \rightarrow m}(t) \approx \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 \sin^2[(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{\hbar^2 (\omega_{mn} - \omega)^2} \quad (10.2)$$

Y si lo escribimos en función de la densidad de la radiación ( $\rho(\omega) = \frac{\epsilon_0(E_{0x})^2}{2}$ ), tendremos:

$$P_{n \rightarrow m}(t) \approx \frac{2\rho(\omega) |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 \sin^2[(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{\epsilon_0 \hbar^2 (\omega_{mn} - \omega)^2} \quad (10.3)$$

### 10.8.3. Frecuencia de resonancia y momento dipolar de transición.

Se dice que un sistema (molécula) entra en **resonancia** con la radiación, cuando la frecuencia de dicha radiación es igual que la frecuencia asociada a la diferencia de energía entre dos estados de dicho sistema ( $\omega_{mn} = \omega$ ), por lo que se habla de **frecuencia de resonancia**).

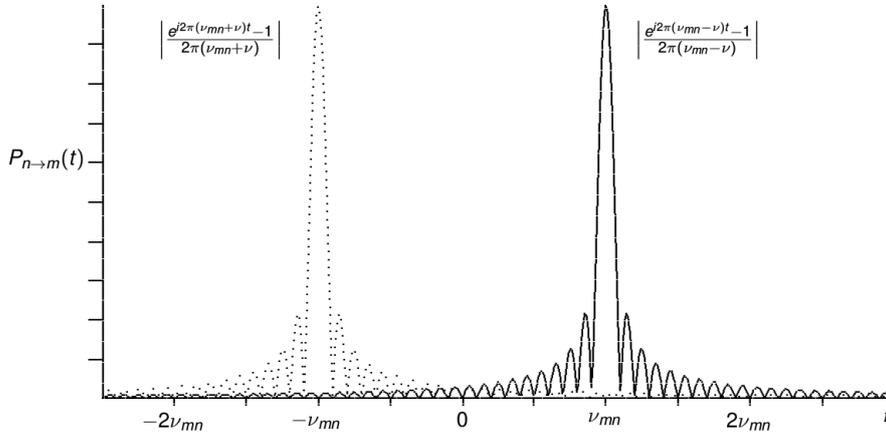
Aquí hemos considerado que  $E_m > E_n$ , por lo que era un proceso de **absorción** de radiación, pero igual podríamos considerar el caso de  $\omega = -\omega_{mn}$  y tendríamos el

efecto la **emisión estimulada**, ya que tendríamos un sistema en un estado excitado, que al incidir una radiación electromagnética emitiría otra radiación de la misma frecuencia y caería a un estado de menor energía (**emisión estimulada**). En este caso, las ecuaciones para la probabilidad de la transición serían:

$$P_{n \rightarrow m}(t) \approx \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 \sin^2[(\omega_{mn} + \omega)t/2]}{\hbar^2 (\omega_{mn} + \omega)^2}$$

El resultado final para la probabilidad de transición es el mismo para esta emisión estimulada, que para la ya obtenida de absorción.

Aquí se muestra gráficamente las probabilidades de transición en función de la frecuencia, para los casos de emisión estimulada y de absorción:



Para concluir, consideremos que el haz de radiación no tiene por que ser **monocromático**, las fuentes emiten en un intervalo de frecuencias, por lo que deberemos ver la influencia que esto tiene en la probabilidad de transición. Lo que habría que hacer es integrar la expresión que tenemos en función de la densidad, ecuación 10.3, para todas las frecuencias.

$$P_{n \rightarrow m}(t; \omega = \omega_{mn}) \approx \frac{\pi \rho(\omega_{mn}) |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 t}{\epsilon_0 \hbar^2} \quad (10.4)$$

donde se ha escrito la ecuación en función de la densidad de radiación  $\rho_x(\omega)$ , se ha introducido la variable auxiliar  $x = \frac{(\omega_{mn} - \omega)t}{2}$  y se ha integrado finalmente en todo el intervalo de frecuencias.

Aparece  $\rho(\omega_{mn})$  porque el integrando prácticamente se hace cero cuando  $\omega$  se aleja de  $\omega_{mn}$ .

También se puede escribir en función de la frecuencia ( $\rho(\nu) = 2\pi\rho(\omega)$ ).

$$P_{n \rightarrow m}(t) \approx \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 t}{2\epsilon_0 \hbar^2}$$

Por último, tengamos en cuenta que todo esto lo hemos hecho considerando que el campo eléctrico coincidía con la componente  $x$ , pero no es complicado generalizarlos

para una radiación policromática, no polarizada e isotrópica, ( $\rho_x = \rho_y = \rho_z = \frac{\rho}{3}$ ),

$$P_{n \rightarrow m}(t) \approx \frac{1}{4\hbar^2} [ |E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 + |E_{0y}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_y | n \rangle|^2 + |E_{0z}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_z | n \rangle|^2 ] t^2 \quad (10.5)$$

Y si

$$|E_0|^2 = |E_{0x}|^2 + |E_{0y}|^2 + |E_{0z}|^2$$

y suponiendo la misma intensidad para los tres ejes,

$$|E_{0x}|^2 = \frac{|E_0|^2}{3}$$

$$P_{n \rightarrow m}(t) \approx \frac{|E_0|^2}{12\hbar^2} [ |\langle m | \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z | n \rangle|^2 ] t^2$$

$$P_{n \rightarrow m}(t) \approx \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \hat{\mu} | n \rangle|^2 t}{6\varepsilon_0 \hbar^2} = \frac{|\vec{\mu}_{mn}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\nu_{mn}) t$$

Otro concepto es el de **velocidad de transición**: Si  $P_{n \rightarrow m}(t)$  representa la probabilidad que, tras un tiempo  $t$ , se haya producido una transición del estado  $n$  al  $m$ , entonces la concentración de este estado excitado:

$$[m] = P_{n \rightarrow m}(t)[n]$$

y su derivada respecto al tiempo,

$$\frac{d[m]}{dt} = \frac{dP_{n \rightarrow m}(t)}{dt} \frac{d[n]}{dt}$$

Si definimos  $R_{n \rightarrow m}$  como la velocidad a la que se producen las transiciones de absorción:

$$R_{n \rightarrow m} = \frac{dP_{n \rightarrow m}(t)}{dt} = \frac{|\vec{\mu}_{mn}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\nu_{mn})$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio, su valor debe ser igual a la velocidad de las transiciones por emisión estimulada,  $R_{n \rightarrow m} = R_{m \rightarrow n}$  (bueno, habría que considerar las posibles emisiones espontáneas).

### Momento dipolar de transición

En las ecuaciones anteriores aparece la magnitud vectorial denominada **momento dipolar de transición**:

$$\langle m | \hat{\mu} | n \rangle = \langle m | \hat{\mu} | n \rangle \vec{i} + \langle m | \hat{\mu} | n \rangle \vec{j} + \langle m | \hat{\mu} | n \rangle \vec{k}$$

El **momento dipolar de transición** se representa por  $|\mu_{nm}|$ .

$$|\mu_{nm}| = |\langle m | \hat{\mu} | n \rangle| = \int_{\tau} \Psi_m^* \hat{\mu} \Psi_n d\tau$$

donde  $\hat{\mu}$  es el operador correspondiente al momento dipolar eléctrico, cuya expresión es igual a la expresión clásica, ya que ésta depende sólo de coordenadas de posición.

Si  $\hat{\mu}$  no varía con el movimiento nuclear,  $|\mu_{nm}| = \mu_0 |\langle m | \hat{\mu} | n \rangle| = \mu_0 \int_{\tau} \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0$ , donde  $\mu_0$  es el momento dipolar permanente.

Su valor determina en gran medida la intensidad de la transición.

Su magnitud se puede considerar una medida de la redistribución de la carga que acompaña a una transición, ésta es activa si la distribución de carga que le acompaña es dipolar; su orientación se puede considerar que define la dirección de la polarización de transición.

## 10.9. Reglas de selección.

Para que un salto espectroscópico sea posible tiene que ocurrir que la integral del momento de transición sea distinta de cero. Esta exigencia conduce a las llamadas reglas de selección.

Las **reglas de selección generales** contemplan criterios concernientes a las propiedades generales que debe presentar un sistema para realizar determinadas transiciones.

Así, si el momento dipolar es constante, el momento de transición se anula por la ortogonalidad de las funciones de onda; es decir si el momento dipolar no varía ( $\mu_0 =$  momento dipolar permanente):

$$|\mu_{nm}| = \mu_0 \int_{\tau} \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0 \rightarrow P_{n \rightarrow m} = 0$$

Por tanto es indispensable que durante la interacción de la radiación con la molécula varíe la componente del momento dipolar en la dirección del campo eléctrico de la radiación, bien porque varíe su módulo (vibración) o bien porque varíe su dirección (rotación).

En el caso de la traslación como el vector  $\mu$  se desplaza paralelamente a sí mismo, no varía y por tanto la integral del momento de transición es nula.

Las **reglas de selección específicas** resultan del hecho de que para que se produzca una transición  $|\mu_{nm}| \neq 0$ , es necesario imponer restricciones a los valores de los números cuánticos  $n$  y  $m$  entre los que puede producirse la transición.

Debemos encontrar las reglas de selección para cualquier tipo de espectro: de rotación, vibración, electrónicos, etc.

### Ejemplo:

Consideremos el caso de una partícula de carga  $q$  en una caja monodimensional, la función de estado del sistema y su momento dipolar vienen dados por:

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad \mu = qx \quad E_n = n^2 \frac{h^2}{8Ma^2}$$

Por tanto la integral del momento de transición vale:

$$|\mu_{nm}| = \langle m | \hat{\mu} | n \rangle = 2 \frac{q}{a} \int_0^a x \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx$$

y (ver el problema 9.2) usando la ecuación:

$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)]$$

$$|\mu_{nm}| = \frac{q}{a} \int_0^a x \left[ \cos\left(\frac{(m-n)\pi x}{a}\right) - \cos\left(\frac{(m+n)\pi x}{a}\right) \right] dx$$

Y como

$$\int u \cos u du = \cos u + u \sin u$$

tendremos:

$$|\mu_{nm}| = \frac{qa}{\pi^2} \left[ \frac{\cos(m-n)\pi - 1}{(m-n)^2} - \frac{\cos(m+n)\pi - 1}{(m+n)^2} \right]$$

Si  $n$  es par y  $m$  es par la integral del momento de transición se anula. Lo mismo ocurre cuando  $n$  y  $m$  son impares. Por tanto sólo están permitidas las transiciones en las que el cambio de número cuántico sea impar

$$\Delta n = 2i + 1 \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Las reglas de selección dependen del tipo de espectro que se esté considerando, por lo que las iremos viendo al estudiar cada uno de ellos.

$$P_{n \rightarrow m}(t) \neq 0 \quad \langle m | \hat{\mu} | n \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \vec{\mu} \neq 0$$

Tendremos transiciones prohibidas  $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle = 0$ , o permitidas  $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle \neq 0$ .

## 10.10. Probabilidades de transición de Einstein.

Hemos encontrado que la probabilidad y la velocidad de transición desde un estado  $n$  a otro  $m$ , de mayor energía que el anterior, viene dada por las expresiones:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|\mu_{mn}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\nu_{mn}) t \quad R_{n \rightarrow m} = \frac{|\mu_{mn}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\nu_{mn})$$

La emisión y absorción de radiación se cuantifica mediante los **coeficientes de Einstein**, que juegan el papel de constantes de velocidad.

Por tanto, la velocidad de cambio del sistema, como resultado de la absorción de radiación, bajo el efecto perturbante del campo eléctrico de la misma, es usualmente escrito en función de unos coeficientes ( $B_{nm}$ ) que reciben el nombre de **coeficiente de Einstein para la absorción inducida de radiación**:

$$B_{nm} = \frac{|\mu_{mn}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2}$$

Si el sistema se encuentra inicialmente en el estado  $m$ , el mismo tratamiento muestra que la velocidad de transición al estado  $n$  será:

$$R_{m \rightarrow n} = B_{mn} \rho(\nu_{mn})$$

Los coeficientes  $B_{nm}$  y  $B_{mn}$  son conocidos como **coeficientes de probabilidad de transición para emisión inducida y absorción inducida**, respectivamente, y son iguales.

$$B_{nm} = B_{mn}$$

También existe la **Emisión espontánea**: Emisión aleatoria (incontrolable), independiente de estímulos externos, de parte de la energía de un sistema excitado para decaer a un estado de energía más baja.

Esta transición está relacionada con el coeficiente de Einstein de **probabilidad de transición para emisión espontánea** ( $A_{mn}$ ).

En un modelo semiclásico, propuesto por A. Einstein (1917)<sup>h</sup>, basado en una cavidad cerrada a una temperatura  $T$ , conteniendo un gas en equilibrio térmico con la radiación presente en el medio. Tendríamos dos estados posibles,  $E_n$  (población  $N_n$ ) y  $E_m$  (población  $N_m$ ), las transiciones dependerían de los coeficientes de Einstein, para una frecuencia dada:

$$\text{Absorción: } R_{n \rightarrow m} = \frac{dN_n}{dt} = N_n \rho(\nu) B_{nm}.$$

$$\text{Emisión estimulada: } R'_{m \rightarrow n} = -\frac{dN_m}{dt} = N_m \rho(\nu) B_{mn}.$$

$$\text{Emisión espontánea: } R_{m \rightarrow n} = -\frac{dN_m}{dt} = N_m A_{mn}$$

En el equilibrio:

$$R_{n \rightarrow m} = R'_{m \rightarrow n} + R_{m \rightarrow n} \quad N_n \rho(\nu) B_{nm} = N_m [\rho(\nu) B_{mn} + A_{mn}]$$

lo que da lugar a

$$\rho(\nu) = \frac{A_{mn}}{\left(\frac{N_n}{N_m}\right) B_{nm} - B_{mn}}$$

y la densidad espectral  $\rho(\nu)$  debe ser la del cuerpo negro, y como  $B_{nm} = B_{mn}$ , debe cumplirse:

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h \nu_{mn}}{c^3}$$

El número de sistemas que pasan al nivel inferior por unidad de tiempo, debido a la emisión estimulada se puede calcular multiplicando  $R_{m \rightarrow n}$  por la población del estado superior  $N_m$ ,

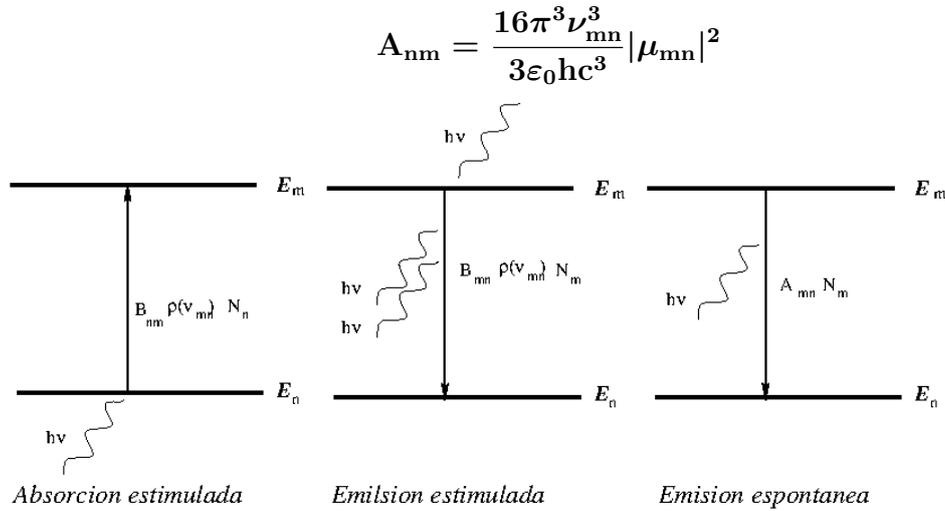
$$W'_{m \rightarrow n} = R_{m \rightarrow n} N_m = \frac{|\mu_{mn}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\nu_{mn}) N_m$$

Comparando esta expresión con  $W'_{m \rightarrow n} = N_m \rho(\nu) B_{mn}$ , se tiene

$$B_{mn} = \frac{|\mu_{mn}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} = B_{nm}$$

Sustituyendo ahora en la expresión  $\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h \nu_{mn}}{c^3}$ , llegamos a

<sup>h</sup>Einstein, 9 años antes de la formulación de la cuántica, encontró la relación entre los coeficientes de emisión espontánea y de emisión estimulada  $\frac{A}{B} = \rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$ , la densidad de energía por unidad de volumen por unidad de frecuencia.



### 10.10.1. Vida media

El cálculo mecano-cuántico directo de esta cantidad es un problema de gran dificultad, pero se ha efectuado con la teoría cuántica de campos y se ha confirmado la anterior expresión:

$$A_{mn} = \frac{8\pi h\nu_{nm}^3}{c^3} B_{mn} = \frac{16\pi^3\nu_{mn}^3}{3\epsilon_0hc^3} |\mu_{mn}|^2$$

El coeficiente  $A_{mn}$  está relacionado con la **vida media** del estado  $m$ . Supongamos que inicialmente tenemos  $N_m^0$  moléculas en el estado excitado  $m$  y que no hay radiación. Si el estado  $n$  es el único al que pueden llegar las moléculas excitadas, la velocidad de decaimiento de  $m$  a  $n$  es:

$$\frac{dN_m(t)}{dt} = -A_{mn}N_m(t) \quad \int_{t=0}^t \frac{dN_m(t)}{N_m(t)} = -A_{mn} \int_0^t dt$$

Integrando esta ecuación se obtiene:

$$N_m(t) = N_m^0 e^{-A_{mn}t}$$

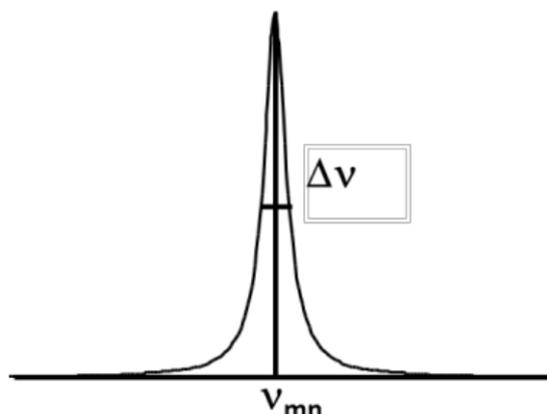
Después de un tiempo  $\tau = \frac{1}{A_{mn}}$ , el número de moléculas que se encuentran en el estado  $m$  se habrá reducido  $1/e$  de su valor inicial ( $\frac{N_m(\tau)}{N_m^0} = \frac{1}{e}$      $N_m^\tau = \frac{1}{e}N_m^0$ ).

Este tiempo  $\tau$  recibe el nombre de **vida media** del estado excitado  $m$  y por tanto  $A_{mn}$  es la inversa de la vida media del estado  $m$ .

$$\tau_m = \frac{1}{A_{mn}}$$

## 10.11. Forma y anchura de las líneas espectrales.

Según lo que hemos visto hasta ahora una línea espectral no debería tener anchura, ya que los niveles de energía están exactamente definidos. Sin embargo, cuando se observan las líneas espectrales tienen esta forma:



es decir, se caracterizan por la frecuencia en que están centradas ( $\nu_{mn}$ ), una forma característica (después veremos las formas Gaussiana y Lorentziana) y por la anchura a mitad de altura ( $\Delta\nu$ , a veces aparece como  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ ). Considerando que el máximo de la línea aparece a  $\nu_{mn}$ , entonces a  $\nu_{mn} + \Delta\nu/2$  y a  $\nu_{mn} - \Delta\nu/2$ , la intensidad de la línea tiene un valor igual a la mitad de ese máximo.

La anchura de las líneas espectrales tiene diversos orígenes.

### 10.11.1. Anchura natural.

Según el principio de incertidumbre de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta \tau \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta E = hc \Delta \tilde{\nu}, \quad \Delta \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \geq \frac{2.65}{\tau \text{ (ps}^{-1}\text{)}}$$

donde  $\tau$  es el tiempo en que "sobrevive" el estado (vida media).

Esta relación de incertidumbre energía-tiempo, prueba que un estado con una vida media finita no tiene una energía definida con precisión, sino que su energía tiene una dispersión o incertidumbre que aumenta cuando disminuye el tiempo de vida media del estado.

Puesto que todos los estados, excepto el fundamental, presentan emisión espontánea, un estado excitado no tiene una energía nítidamente definida, lo cual se traduce en un ensanchamiento de la línea, que refleja la incertidumbre de la energía.

Normalmente, por tanto, las líneas espectrales tienen una anchura medible que, como ya hemos dicho, suele ser la anchura a mitad de altura  $\Delta\nu$ .

Por la teoría cuántica de campos se obtiene que la forma teórica de la línea espectral, para una transición espontánea entre los estados  $m$  y  $n$ , con vidas medias  $\tau_m$  y  $\tau_n$  se ajusta a la expresión:

$$I(\nu) = \frac{A_{mn}}{(\nu - \nu_{mn})^2 + \frac{(\tau_n^{-1} + \tau_m^{-1})^2}{16\pi^2}}$$

Esta expresión es semejante a la de una **curva lorentziana** centrada en una frecuencia  $\nu_{nm}$  y con anchura media de banda  $\Delta\nu$ :

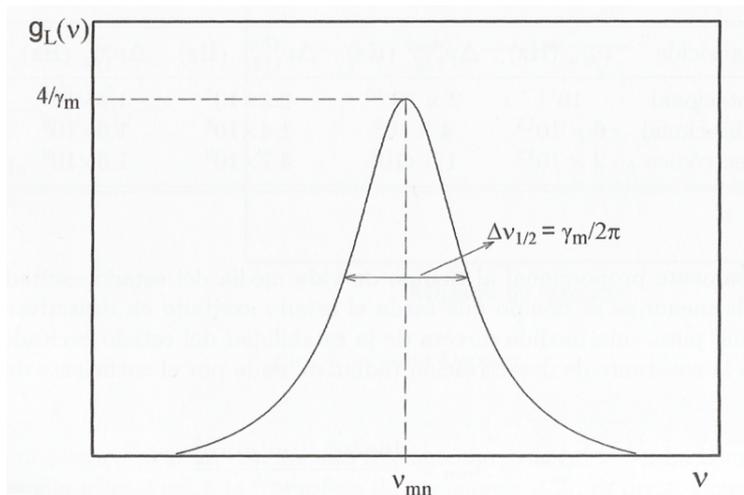
$$g_L(\nu) = \frac{\gamma_m}{(\nu - \nu_{nm})^2 + (\Delta\nu/2)^2}$$

vemos que ambas expresiones son idénticas sin más que hacer:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}(\tau_n^{-1} + \tau_m^{-1}) \quad \text{y} \quad \gamma_m = A_{mn}$$

Si el estado  $n$  es el estado fundamental  $\tau_n = \infty$  y teniendo en cuenta que  $\tau_m^{-1} = A_{mn}$ :

$$\Delta\nu = \frac{A_{mn}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau_m} = \frac{\gamma_m}{2\pi}$$



donde se ha representado la lorentziana

$$g_L(\nu) = \frac{\gamma_m}{4\pi^2(\nu - \nu_{nm})^2 + (\gamma_m/2)^2}$$

Considerando los tiempos de vida media de los estados rotacionales, vibracionales y electrónicos, se puede inferir que las bandas electrónicas son las que más se ensanchan por emisión espontánea, mientras que las de rotación y vibración apenas se ensancharán.

Esto no lleva a que, en principio, la forma de las líneas espectrales entre niveles electrónicos tendrá una forma lorentziana.

### 10.11.2. Ensanchamiento por efecto Doppler.

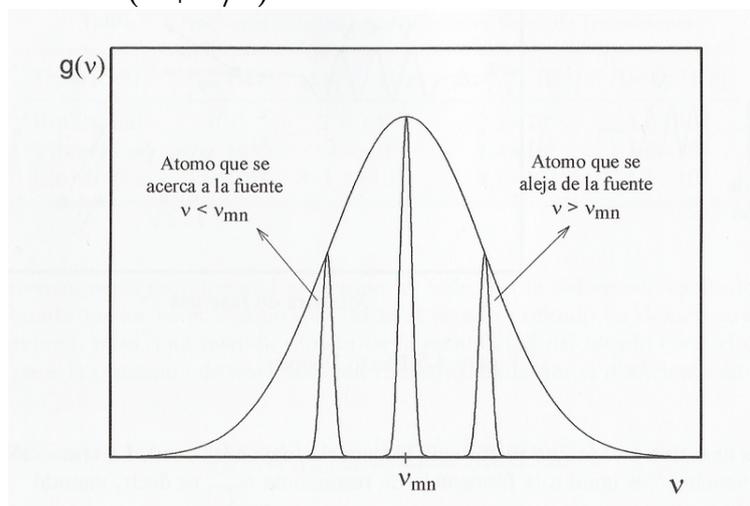
Además del ensanchamiento debido a los tiempos de vida media de los estados implicados en la transición, las líneas espectrales pueden también ensancharse como consecuencia del efecto Doppler.

Este efecto tiene un origen relativista que es el responsable de la variación de frecuencia ( $\nu$ ) que percibe un observador (o una molécula) al desplazarse a una velocidad ( $v$ ) con respecto a la fuente que emite la REM. Es decir, cuando la molécula en estudio tiene una velocidad  $v$  con respecto al instrumento de observación.

Si la molécula se mueve alejándose del instrumento con velocidad  $-v$ , la frecuencia de la radiación observada  $\nu'$  por la molécula viene dada por  $\nu' = \nu(1 - v/c)$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de la radiación y  $c$  la velocidad de la luz<sup>1</sup>. Por otra parte, si la molécula

<sup>1</sup>La expresión general es  $\nu' = \nu \frac{1-v/c}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$ , cuando  $v/c \ll 1$  se puede aproximar por la ya vista

se desplaza hacia el instrumento con velocidad  $\mathbf{v}$ , la frecuencia de la radiación observada será  $\nu' = \nu(1 + v/c)$ .

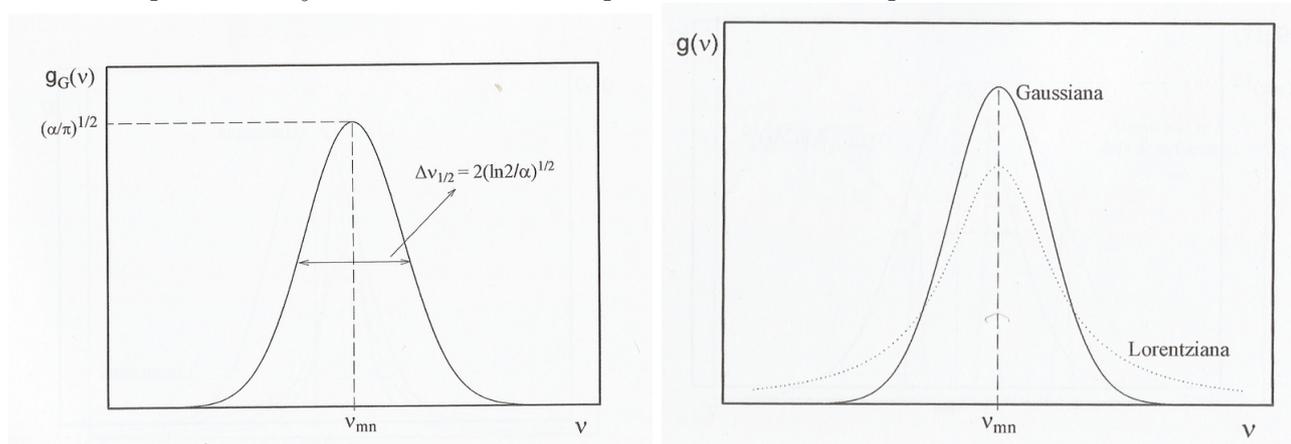


Por tanto, dependiendo de la dirección del movimiento la frecuencia puede desplazarse hacia frecuencias mayores o menores. Para un conjunto de moléculas con distintas velocidades relativas con respecto al instrumento de medida, se originará un ensanchamiento de la banda.

La distribución de velocidades de un gas es una función gaussiana, por lo que cuando predominan los efectos dependientes de la velocidad, en la determinación de la anchura de la línea, la forma de ésta es **gaussiana**:

$$g_G(\nu) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(\nu - \nu_{mn})^2} \quad \text{tal que} \quad \alpha = \frac{mc^2}{2k_B T \nu_{mn}^2}$$

que es semejante a la lorentziana pero se anula más rápidamente.



Este ensanchamiento es mayor que la *anchura natural*, por lo que enmascara su perfil lorentziano y adopta una forma gaussiana.

El ensanchamiento por efecto Doppler se puede evitar utilizando haces de moléculas perpendiculares a la fuente.

### 10.11.3. Ensanchamiento por presión o colisión.

La tercera contribución a la anchura de las líneas es el ensanchamiento debido a la presión o ensanchamiento de colisión. La deducción de la energía de estado estacionario

de una molécula se realiza suponiendo a esta aislada. En un sistema real las moléculas están interaccionando entre sí, produciéndose modificaciones en los niveles de energía, lo que determina un ensanchamiento adicional de las líneas. Por otra parte, las colisiones entre moléculas disminuyen el tiempo de vida media de los estados excitados, ensanchando las bandas con una forma **lorentziana**.

También se puede intentar evitar el excesivo ensanchamiento, por ejemplo el de colisiones, disminuyendo la presión, trabajando a baja presión y el Doppler utilizando un haz molecular y haciendo observaciones en ángulo recto al haz.

Por lo general, son más efectivas las colisiones cuando el espaciado entre estados disminuye, por lo que la anchura media es pequeña para las transiciones electrónicas, y mayor para las rotacionales.

También se puede ver que las anchuras de banda de efecto Doppler son superiores a las de colisiones para transiciones electrónicas, que son comparables para las vibracionales y que la anchura Doppler es menor que la debida a las colisiones, para las rotacionales.

Es de esperar que en las bandas electrónicas predomine el perfil gaussiano y en las rotacionales el lorentziano.

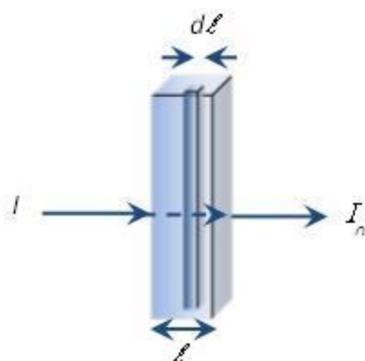
## 10.12. Comparación con los datos experimentales.

### 10.12.1. Ley de Lambert-Beer y coeficiente de absorción

Para completar el estudio general del proceso por el cual la energía de la radiación es absorbida, nos resta sólo comparar la expresión obtenida, con las cantidades encontradas usualmente en las determinaciones experimentales de la absorción de radiación.

Los resultados experimentales de la absorción de radiación para un soluto absorbente en una disolución no absorbente se obtienen de la **Ley de Lambert-Beer**, que data de los siglos XVIII y XIX.

Según esta ley, basada en resultados empíricos, el decrecimiento producido en la intensidad de la radiación, al penetrar una distancia  $d\mathcal{L}$  en una disolución, es proporcional a la intensidad de la radiación  $I(\nu)$ , a la concentración de la disolución y a la longitud del camino recorrido  $d\mathcal{L}$ :



$$\frac{dI(\nu)}{d\mathcal{L}} = -\alpha(\nu)I(\nu)$$

La constante de proporcionalidad,  $\alpha(\nu)$ , recibe el nombre de **coeficiente de absorción**, depende de la concentración de la muestra y es función de la frecuencia de la

radiación utilizada.

La solución de la anterior ecuación diferencial es:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)\mathcal{L}}$$

donde  $I_0$  es la intensidad incidente y  $\mathcal{L}$  la longitud de la muestra.

Es decir la intensidad disminuye exponencialmente con la distancia y depende del coeficiente de absorción, para una frecuencia dada.

Recordar que estamos refiriéndonos a la absorción macroscópica neta, que supone múltiples procesos de absorción y emisión entre los distintos niveles energéticos, a escala molecular.

Integrando la primera ecuación, o tomando logaritmos en la anterior, se obtiene:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI(\nu)}{I(\nu)} = \alpha(\nu) \int_0^{\mathcal{L}} d\mathcal{L} \quad \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \alpha(\nu)\mathcal{L}$$

Y en logaritmos decimales, que es como lo utilizan los experimentales,

$$\log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\alpha(\nu)\mathcal{L}}{2.303} = A(\nu)$$

que es la **absorbancia** ( $A(\nu)$ ) de la muestra.

Teniendo en cuenta que el coeficiente de absorción  $\alpha$  es proporcional a la concentración molar  $C$ :

$$\alpha(\nu) = 2.303\varepsilon(\nu)C$$

donde  $\varepsilon(\nu)$  se conoce con el nombre de **coeficiente de absorción molar** o **coeficiente de extinción** ( $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

$$\log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \varepsilon(\nu)C\mathcal{L} = A(\nu)$$

La cantidad  $\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}$ , es decir, la relación entre la intensidad transmitida ( $I$ ) y la incidente ( $I_0$ ), para una determinada frecuencia, recibe el nombre de **transmitancia**, o coeficiente de transmisión, y se representa por  $T(\nu)$ .

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}$$

Generalmente se mide en tantos por cien y está relacionada con la **absorbancia** por:

$$A(\nu) = -\log_{10} T(\nu)$$

Tanto  $T(\nu)$  como  $A(\nu)$  son magnitudes adimensionales.

La ley de Lambert-Beer es aditiva: Si tenemos una mezcla de  $N$  absorbentes:

$$A(\nu) = \sum_i^N A_i(\nu) = \sum_i^N \varepsilon_i(\nu)C_i\mathcal{L}$$

Esta es una ley empírica, ¿se pueden relacionar con los resultados de las secciones anteriores?

Recordemos que la intensidad de la luz ( $I(\nu)$ ) se define como el flujo de energía que atraviesa una unidad de superficie en un segundo, y está relacionada con la densidad de energía ( $\rho$ ) de la radiación por  $I(\nu) = c\rho(\nu)$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz.

Si consideramos transiciones electrónicas (espectro visible-UV), prácticamente sólo estará poblado el fundamental, por lo que, en una primera aproximación, se pueden obviar los procesos de emisión.

Y la velocidad de absorción macroscópica estará relacionada con la ya vista:

$$R_{n \rightarrow m} = N_n \rho(\nu) B_{nm} \Rightarrow r_{n \rightarrow m} = N_n \rho(\nu) b_{nm}(\nu)$$

donde  $b_{nm}(\nu)$  es el coeficiente de Einstein espectral que considera el ensanchamiento espectral, junto al coeficiente de Einstein total:

$$b_{nm} = g(\nu) B_{nm}$$

donde  $g(\nu)$  es una función de ensanchamiento, propia de la banda espectral, que está normalizada a la unidad.

Considerando que existen  $n_n$  moléculas de absorbente por unidad de volumen de disolución

$$n_n = C N_A, \quad N_A \text{ es el número de Avogadro,}$$

la pérdida de intensidad al pasar la radiación a través de una longitud de la muestra  $d\mathcal{L}$  será la pérdida de energía en un cubo de superficie unidad y altura  $d\mathcal{L}$ , en la unidad de tiempo <sup>j</sup>.

Como en ese volumen hay  $n_n d\mathcal{L}$  moléculas de absorbente y la probabilidad de que se absorba energía en la unidad de tiempo viene dada por  $P_{nm}$ , el número de moléculas que absorben radiación será  $P_{nm} n_n d\mathcal{L}$ , y cada una de ellas absorberá una energía  $h\nu$ , por tanto:

$$-dI = P_{nm} n_n h\nu d\mathcal{L} \quad - \frac{dI}{d\mathcal{L}} = P_{nm} n_n h\nu$$

Utilizando lo obtenido anteriormente para la probabilidad de transición de  $n$  a  $m$ , se puede demostrar que se obtienen los mismos resultados empíricos obtenidos con la ley de Lambert-Beer, sin más que hacer:

$$\alpha(\nu) = \frac{B_{nm} n_n h\nu}{c} g(\nu)$$

y para el coeficiente de absorción molar: ( $n_n = C N_A$  y  $\alpha(\nu) = 2.393\varepsilon(\nu)C$ )

$$\varepsilon(\nu) = \frac{N_A h\nu_{nm}}{2.303c} B_{nm} g(\nu)$$

Y si integramos para todas las frecuencias, (aproximando  $\nu = \nu_{nm}$ ),

$$\int_{\text{banda}} \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{N_A h\nu_{nm}}{2.303c} B_{nm}$$

---

<sup>j</sup> $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}$

Esta ecuación indica que obteniendo el área de la banda de absorción puede obtenerse el coeficiente de Einstein ( $B_{nm}$ ), para la absorción inducida de radiación y a partir de él, el momento dipolar de transición ( $\mu_{nm}$ ).

Introduzcamos la **fuerza del oscilador**  $f_{nm}$  como el cociente entre la probabilidad de transición real y la probabilidad de transición para un electrón que se mueve en un oscilador armónico tridimensional isótropo con una frecuencia igual a la de resonancia.

$$f_{nm} = \frac{4\epsilon_0 m_e h \nu_{nm}}{e^2} B_{nm}$$

Se utiliza habitualmente para medir la intensidad de las bandas electrónicas. También se relaciona con el coeficiente de absorción molar integrado:

$$f_{nm} = \frac{8.606\epsilon_0 m_e c}{N_A e^2} \int \epsilon(\nu) d\nu$$

y recordando la relación del coeficiente de Einstein con el momento dipolar:

$$B_{nm} = \frac{g_m}{g_n} B_{mn} = \frac{g_m}{g_n} \frac{2\pi^2 |\langle \mu \rangle|^2}{3\epsilon_0 h^2}$$

donde  $g_i$  es la degeneración del nivel  $i$ , finalmente tendremos:

$$f_{nm} = \frac{8\pi^2 m_e \nu_{mn}}{3he^2} \frac{g_m}{g_n} |\langle m | \mu | n \rangle|^2$$

### 10.13. Técnicas experimentales.

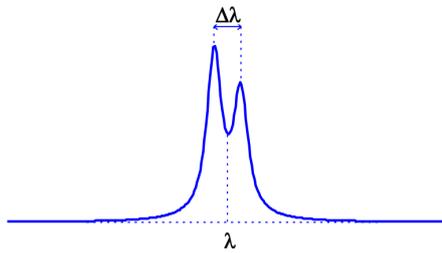
Un espectrómetro (o espectrofotómetro) es un instrumento óptico que detecta las características de la luz absorbida, emitida o dispersada por una muestra atómica o molecular. Todos los espectrómetros contienen aproximadamente los mismos componentes:



- Fuente → La lámpara debe ser estable, direccionable, de larga vida y con distribución de energía espectral continua.
- Monocromador → Selecciona las radiaciones de la longitud de onda deseada. Consta de un sistema óptico de rendijas, lentes y prismas.
- Célula o celda → Alberga la muestra y en ella tiene lugar la interacción materia radiación.

- Detector → Responde al número de fotones absorbidos o transmitidos y convierte la señal en corriente alterna que es amplificada y registrada en un monitor, impresora, pantalla de ordenador, etc.

Un buen espectrómetro debe tener un buen poder de resolución ya que, además de los mecanismos descritos para el ensanchamiento de las líneas, estas pueden ser también ensanchadas por el propio instrumento de medida. Definiremos el poder de resolución de un instrumento, como una medida de su capacidad para distinguir líneas que solapan. Esta magnitud se expresa como la relación entre la  $\lambda$  (o,  $\nu$ ) observada y la menor diferencia entre dos  $\lambda$  (o,  $\nu$ ) que pueden ser medidas, esto es  $\lambda/\Delta\lambda$  (o,  $\nu/\Delta\nu$ ).



Igualmente un buen espectrómetro debe tener una alta sensibilidad para poder detectar el espectro con bajas concentraciones de muestra. Para mejorar la sensibilidad espectral se utilizan espectrómetros que pueden acumular espectros. Un ejemplo de estos últimos son los espectrómetros que trabajan con pulsos de radiación (espectrómetros FT, siglas de transformada de Fourier). (Ver Series y Transformadas de Fourier)



# Capítulo 11

## Espectros de rotación de moléculas diatómicas.

### 11.1. Introducción

La espectroscopía rotacional, o de microondas, estudia las transiciones entre estados rotacionales de las moléculas.

Estas transiciones, para la mayoría de las moléculas, ocurren entre  $10\text{--}0.1\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda$ ),  $3\text{--}300\text{ GHz}$  ( $\nu$ ) ó  $0.1\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}$ ). Para las moléculas muy ligeras, las transiciones corresponden a la zona del IR-lejano (p.e.  $10\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  )

Recordad que estamos usando la aproximación Born-Oppenheimer, en la que separamos las coordenadas electrónicas de las nucleares:

$$(\hat{T}_n + E_n^e + \hat{V}_{nn})\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) = E\Psi_R^e(r)\Psi^n(R)$$

tal que

$$\hat{H}_R^e\Psi_R^e(r) = (\hat{T}^e + \hat{V}_R^{ee} + \hat{V}_R^{en})\Psi_R^e(r) = E_n^e\Psi_R^e(r)$$

A su vez, la función de onda nuclear se puede descomponer en otros tres términos, atendiendo al movimiento del centro de masas (translación), y a las dos componentes del movimiento interno, el movimiento de rotación y el de vibración.

$$\Psi_n(R) = \Psi_{tr}(R_{tr})\Psi_{rot}(R_{rot})\Psi_{vib}(R_{vib})$$

### 11.2. El rotor rígido.

La naturaleza de las energías de rotación de una molécula puede ser introducida considerando el sistema más simple, el de una molécula diatómica (el tratamiento sería el mismo para una molécula poliatómica lineal). Aunque las moléculas sufren rotación y vibración simultáneas, es posible hacer un tratamiento independiente de ambos movimientos, considerando que las dimensiones moleculares son independientes de la vibración molecular y no son modificadas por la rotación. Un modelo que cumpla estas dos suposiciones es conocido como "rotor rígido".

Un rotor rígido consta de dos masas puntuales,  $m_1$  y  $m_2$  , situadas a una distancia fija  $R$  y unidas por un enlace perfectamente rígido y sin peso.

### 11.2.1. Momento de inercia.

Según la mecánica clásica la energía de rotación de un **cuerpo rígido** viene dada por:

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2$$

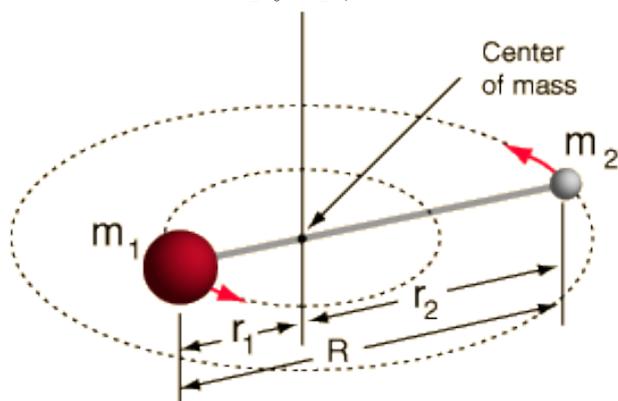
donde  $\omega$  es la velocidad angular de rotación que se define como el valor del ángulo (en radianes) barrido en la unidad de tiempo por el sistema en rotación ( $\omega = v/r$ ) e  $I$  es el momento de inercia:

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

donde  $r_i$  es la distancia de la partícula  $i$  al centro de gravedad del sistema.

En las moléculas  $I$  es del orden de  $10^{-39}$  g cm<sup>2</sup>

Para un sistema formado por dos masas puntuales, cuyas coordenadas respecto al centro de masas son  $r_1$  y  $r_2$ , tendremos



Las coordenadas del centro de masas (CM) son  $r_{CM} = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{\sum_i m_i} = \frac{1}{M} \sum_i m_i \vec{r}_i$ . Y si se considera como origen, entonces  $\sum_i^N m_i \vec{r}_i = 0$ . En el caso de dos cuerpos

$$r_1 m_1 = m_2 r_2 \quad \text{y} \quad R = r_1 + r_2$$

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R$$

$$I = \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)} R^2 + \frac{m_1^2 m_2}{(m_1 + m_2)} R^2 = \frac{m_1 m_2 (m_1 + m_2)}{(m_1 + m_2)^2} R^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = \mu R^2$$

siendo  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , la masa reducida del sistema. Es decir, el sistema es matemáticamente equivalente a una partícula de masa  $\mu$  moviéndose en la superficie de una esfera de radio  $R$  constante.

Y el movimiento conjunto del sistema (energía translacional), estará relacionado con la masa total (M) situada en el centro de masas.

### 11.2.2. Energía de rotación.

Cuando hablamos del momento angular, ya indicamos el paralelismo entre el movimiento de una partícula y la rotación del rotor:

Traslación		Rotación de 2 partículas	
masa	$m$	$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu R^2$	momento de inercia
velocidad	$v$	$\omega = v/R$	velocidad angular
momento lineal	$p = m \cdot v$	$L = I \cdot \omega$	momento angular
Ener. Cinet. translación	$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$	$T = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}$	Ener. Cinet. rotación

Para un rotor rígido, donde tan sólo tenemos energía cinética ( $V(R) = 0$ ), por lo que:

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

y la ecuación de Schrödinger correspondiente:

$$\hat{H}\Psi = \frac{\hat{L}^2}{2I}\Psi = E\Psi$$

Y, como recordáis, las funciones propias de  $\hat{L}^2$  son los armónicos esféricos:

$$\Psi_{J,M}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{4\pi(J+|M|)!}} \mathcal{P}_J^{|M|}(\cos\theta) e^{iM\varphi}$$

, siendo  $J = 0, 1, 2, \dots$  y  $M \leq J$

donde los números cuánticos  $J$  y  $M$ , (antes los llamábamos  $l$  y  $m_l$ ), están asociados al módulo y la componente z del momento angular de rotación de la molécula, respectivamente.

Los valores posibles de la energía para este sistema, relacionados con los valores propios de  $\hat{L}^2$ , serán:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

En general, los momentos de inercia se refieren a los ejes principales, y se denomina  $I_A$ ,  $I_B$ , e  $I_C$ , tomando siempre  $I_A \leq I_B \leq I_C$ . En el caso de una molécula diatómica:  $I_A = 0$ ,  $I_B = I_C = I$ .

El término  $\frac{\hbar^2}{2I}$  se denomina *constante rotacional* y normalmente se representa por la letra  $B$ ,

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad \left( \text{igualmente } A = \frac{\hbar^2}{2I_A} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A} \right)$$

con lo que la expresión para la energía quedará en la forma:  $E_J = BJ(J+1)$ . El valor de la constante rotacional ( $B$ ) se suele expresar en  $\text{cm}^{-1}$  o  $\text{s}^{-1}$ , aunque sus dimensiones son las de una energía. De esta forma si utilizamos las unidades del número de ondas:

$$\frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) \text{ (en } \text{cm}^{-1}\text{)} \rightarrow B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \text{ (en } \text{cm}^{-1}\text{)}$$

Debe notarse que, para cada valor de  $J$ , hay  $2J+1$  valores de  $M$ , a cada uno de los cuales corresponde una función de estado del sistema, y como la energía no depende de  $M$ , resulta que estas funciones corresponden a estados degenerados, siendo el grado de degeneración  $2J+1$ .

### 11.2.3. Población de los estados de rotación.

La intensidad de la señal espectroscópica viene determinada, como ya hemos indicado, por diversos factores, uno de los cuales es la población de los estados.

Para estudiar la población de los niveles de energía se usa la ley de distribución de Boltzmann:

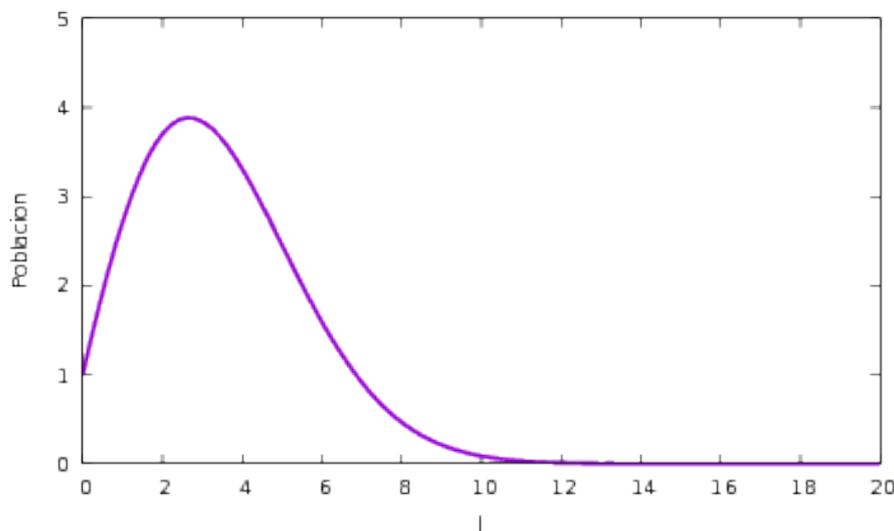
$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-(E_J - E_0)/k_B T}$$

que en este caso viene dada por:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) e^{-J(J+1)Bhc/k_B T}$$

donde se ha considerado que el grado de degeneración del estado fundamental ( $J=0$ ) es uno ( $g_0 = 1$ ), y el de cualquier nivel con  $J > 0$  es  $g_J = 2J + 1$ .

Si consideramos, por ejemplo, la molécula de HCl, para la que  $Bhc/k_B T$  es aproximadamente 0,05, y representamos gráficamente  $N_J/N_0$  frente a  $J$ , el resultado es el que muestra la figura. En ella puede verse que los niveles rotacionales están poblados en gran número, lo que indica que no podemos esperar únicamente transiciones que partan del nivel  $J = 0$ , sino que la contribución al espectro de transiciones que parten de valores de  $J$  más altos también será grande.



Si derivamos la ecuación anterior con respecto a  $J$  e igualamos a cero, podemos obtener el valor de  $J$  para el que la población será máxima:

$$\frac{d(N_J/N_0)}{dJ} = 0 \rightarrow J_{max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

### 11.2.4. Reglas de selección en microondas.

Hemos visto que para que una transición espectroscópica sea posible es preciso que el momento dipolar de transición sea diferente de cero.

$$|\mu_{nm}| = |\langle m | \hat{\mu} | n \rangle| = \int_{\tau} \Psi_m^* \hat{\mu} \Psi_n d\tau \neq 0$$

Si la molécula diatómica es homonuclear su momento dipolar es nulo y permanecerá nulo durante la rotación; por tanto, las moléculas diatómicas homonucleares no dan espectro de rotación en MW.

$$|\mu_{nm}| = |\langle m | \hat{\mu} | n \rangle| = \mu_0 |\langle m | n \rangle| = 0$$

Las moléculas diatómicas heteronucleares sí tienen momento dipolar y éste variará de dirección al girar la molécula; por tanto, las moléculas diatómicas heteronucleares sí dan espectro de rotación en MW.

### Espectro de absorción en MW.

Por otra parte, además de la necesidad de que el momento dipolar permanente de la molécula sea distinto de cero, cuando se introducen las ecuaciones de los **armónicos esféricos** en la expresión del momento dipolar de transición, se observa que la integral se anula a menos que:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

que constituyen las **reglas de selección específicas**.

En un proceso de absorción, la regla de selección a aplicar es  $\Delta J = 1$  ya que la energía no depende del número cuántico  $M$ . Teniendo en cuenta la regla de selección y la expresión obtenida para los niveles de energía, se obtiene, como expresión general, para la frecuencia de la transición  $J \rightarrow J + 1$  es

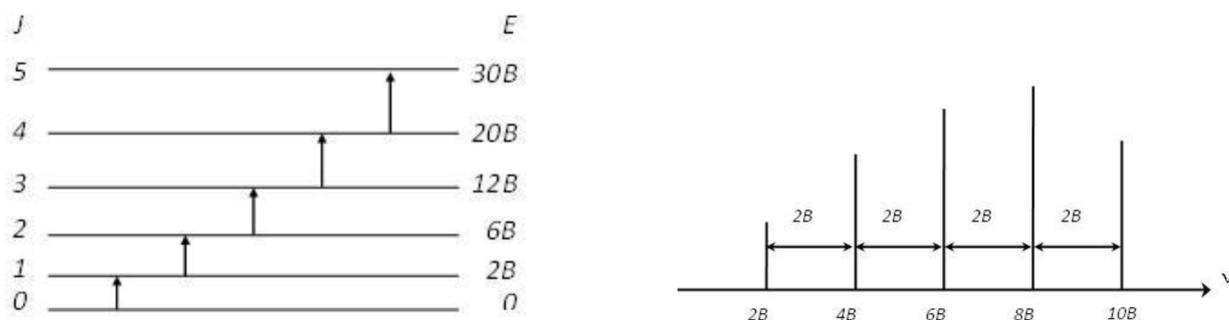
$$E_J = BJ(J + 1)$$

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \frac{E_{J+1} - E_J}{hc} = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \quad \tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1)$$

El **espaciado** ( $\varepsilon$ ) entre líneas consecutivas será constante:

$$\varepsilon = \tilde{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2} - \tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B$$

En la figura se recoge el diagrama de niveles de energía, las transiciones permitidas y el espectro correspondiente:



En las moléculas diatómicas, se asume que la distancia internuclear se mantiene fija en su valor de equilibrio ( $r_e$ ), por lo que  $I = \mu r_e^2$ , por lo que  $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$  depende de dicha distancia y se denomina  $B_e$ . Si conocemos  $B_e \rightarrow I \rightarrow r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$

Las unidades habituales son:  $I(\text{g cm}^2)$ ,  $B(\text{cm}^{-1})$ ,  $E_J(\text{cm}^{-1})$

Por ejemplo, en el caso de la molécula HBr, el espaciado es  $\varepsilon = 16.92 \text{ cm}^{-1} \rightarrow r_e = 1.414 \text{ \AA}$ .

### 11.2.5. Bondad del modelo.

Cuando se observa el espectro de MW de una molécula diatómica se ve que el espaciado no permanece constante sino que va disminuyendo conforme aumenta la frecuencia. Cuanto menos rígida es una molécula más de acentúa este efecto; es decir, el modelo funciona peor en moléculas con enlace sencillo que en moléculas con enlaces doble o triple. La suposición de que la molécula es un rotor rígido no es siempre válida, ya que las fuerzas centrífugas que surgen en la rotación actúan sobre el enlace, alargándolo y modificando, por tanto, el momento de inercia de la molécula. Esto implica efectuar una corrección en el modelo para contemplar este aspecto.

## 11.3. El rotor no rígido.

Una primera corrección consiste en suponer que el enlace es elástico y durante la rotación experimenta una fuerza centrífuga proporcional a la deformación.

### 11.3.1. Energía de rotación.

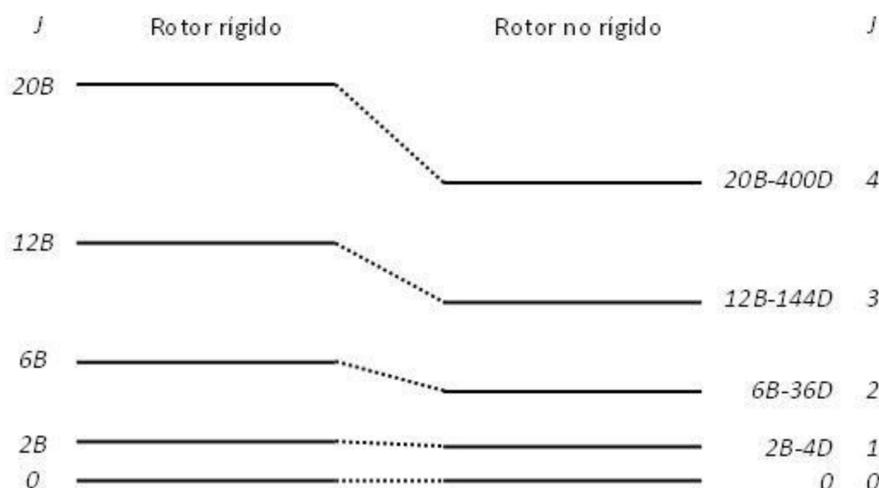
La expresión de la energía tras introducir la corrección debida a la deformación elástica del enlace es:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 r_e^6} J^2(J+1)^2$$

que usualmente se escribe:

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

$D$  es la denominada constante de distorsión centrífuga y su valor es del orden de  $10^{-3} B$ , ( $D = \frac{4B^3}{\nu}$ ), por lo que el término de corrección a la energía sólo es importante para valores altos de  $J$ .



### 11.3.2. Reglas de selección y espectro de absorción en MW.

Las condiciones para que haya espectro y las reglas de selección son las mismas a las encontradas para el modelo rígido.

Si utilizamos la expresión obtenida para la energía considerando el modelo de rotor no rígido, las frecuencias de las transiciones vendrán dadas por:

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \frac{E_{J+1} - E_J}{hc} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

y el espaciado entre las líneas:

$$\epsilon_J = \tilde{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2} - \tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B - D[12(J+1)(J+2) - 20]$$

es decir, en este caso el espaciado entre las líneas no es constante, sino que depende del valor de  $J$ .

El espaciado va disminuyendo, tal como se observaba en el espectro experimental, conforme nos desplazamos hacia frecuencias crecientes.

HCl $J \rightarrow J+1$	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )		
	Exp.	RR	RnR
0-1	20.79	20.79	20.79
3-4	83.03	83.16	83.06
6-7	145.03	145.53	144.98
9-10	206.38	207.90	206.30
Error (cm <sup>-1</sup> )		0.54	0.04

Finalmente, la intensidad de la transición está determinada en gran medida por el  $|\mu|^2 = \mu_0^2 \frac{J+1}{2J+1}$ , y para  $J > 1$  se puede aproximar  $|\mu|^2 = \mu_0^2$ , que es el momento dipolar eléctrico del estado electrónico, por lo que las moléculas fuertemente polares generan líneas rotacionales más intensas.

### 11.3.3. Bondad del modelo.

En la tabla siguiente se comparan las frecuencias experimentales y calculadas, mediante ambos modelos, para el espectro de microondas del HCl; como puede verse, el espectro se reproduce más correctamente usando el modelo del rotor no rígido, que el modelo rígido.

Transición	$\tilde{\nu}_{obs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$	$\tilde{\nu}_{cal}$ (RR)	$\epsilon$	Diferencia	$\tilde{\nu}_{cal}$ (RNR)	$\epsilon$	Diferencia
3 → 4	82.99		82.72		0.27	83.06		-0.07
		20.72		20.68			20.69	
4 → 5	103.71		103.42		0.31	103.75		-0.04
		20.70		20.68			20.64	
5 → 6	1124.41		124.08		0.33	124.39		0.02
		20.62		20.68			20.59	
6 → 7	145.03		144.76		0.27	144.98		0.05
		20.48		20.68			20.52	
7 → 8	165.51		165.44		0.07	165.50		0.01
		20.35		20.68			20.44	
8 → 9	185.86		186.12		-0.26	185.94		-0.08

## 11.4. El efecto Stark.

Cuando se aplica un campo eléctrico sobre una muestra, de la que se está estudiando su espectro de MW, se observan desplazamientos y desdoblamiento de las líneas. Estos efectos producidos por la acción de un campo eléctrico se conocen con el nombre de efecto Stark. Hemos visto que aunque los estados rotacionales de las moléculas lineales están caracterizados por dos números cuánticos,  $J$  y  $M$ , las energías de los estados dependen del número cuántico correspondiente al momento angular total,  $J$ , exclusivamente, por tanto cada uno de los estados definidos por  $J$  es degenerado y su grado de degeneración es  $2J + 1$  ya que  $J \geq |M|$ .

El número cuántico  $M$  define la componente del momento angular según una dirección  $y$ , por tanto,  $M$  no interviene en la energía del sistema, ya que, en ausencia de factores externos, no existe ninguna dirección preferente.

En presencia de un campo eléctrico los estados con diferentes valores de  $M$  ya no tendrán la misma energía; es decir, se rompe la degeneración en  $M$ .

El efecto de la perturbación de ese campo eléctrico modifica los valores de la energía de la molécula considerada como rotor rígido, según las siguientes ecuaciones:

$$\delta E_{J,M} = \frac{\mu_0 E_0^2}{2hcB} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad \text{para } J \neq 0$$

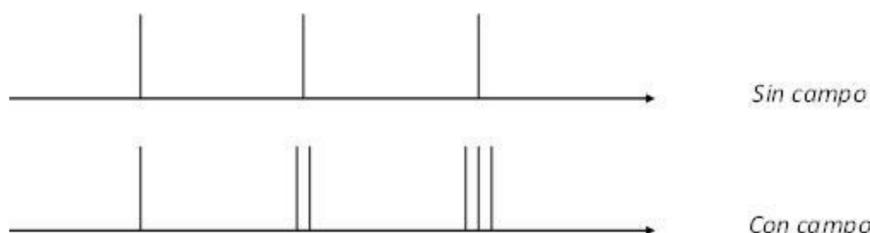
donde  $\mu_0$  es el momento dipolar permanente de la molécula y  $E_0$  la intensidad del campo eléctrico aplicado.

Como se deduce de estas ecuaciones la degeneración en  $M$  sólo se rompe parcialmente, dado que ahora la energía depende de  $M^2$  y, por tanto, valores con el mismo valor absoluto de  $M$  conducen a energías idénticas. La degeneración es ahora  $g_J = J + 1$ .

El efecto sobre el espectro es que cada línea espectral se desdobra en  $J + 1$  líneas.

La siguiente figura muestra el desdoblamiento de los niveles por efecto del campo eléctrico, así como las transiciones entre ellos.

La regla de selección es  $\Delta J = +1$  y  $\Delta M = 0$ .



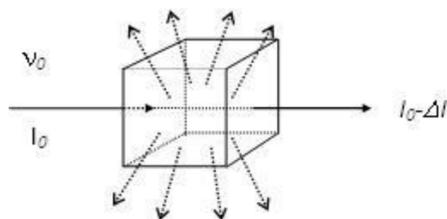
Las aplicaciones más importantes del efecto Stark son la asignación espectral (determinar entre qué números cuánticos se producen los tránsitos) y el cálculo de momentos dipolares. Se añade un electrodo central ( $10^3$  V/cm) a la microcavidad e la que el gas absorbe radiación de microondas, se aplica un campo eléctrico, y a partir del desdoblamiento medido se puede obtener el valor de  $\mu_0$ .

Este es quizás el método más preciso para determinación de momentos dipolares.

### 11.4.1. Dispersión de la radiación.

Cuando la radiación pasa a través de un medio transparente, una pequeña fracción de los fotones que la componen es dispersada por las moléculas presentes en el medio. Si

se dirige un haz de radiación monocromática sobre una muestra líquida o gaseosa, y se examina espectroscópicamente la radiación emitida en una dirección perpendicular, se encuentra que esta contiene frecuencias distintas de la correspondiente a la radiación incidente (frecuencia excitatriz). Si la muestra no absorbe a la frecuencia excitatriz, estas componentes extras no pueden ser debidas a fluorescencia por parte de la muestra, y tienen que representar, por tanto, una dispersión (scattering) de los fotones, con ganancia o pérdida de energía.



$$I_0 \cdot 10^{-3} \quad \text{a } \nu_0$$

$$I_0 \cdot 10^{-7} \quad \text{a } \nu_0 \pm \nu' \text{ con } \nu' \ll \nu_0$$

Son tres los procesos que pueden ocurrir cuando se produce la dispersión de un fotón:

1. (a) Los fotones se pueden dispersar sin cambio de frecuencia; este es el llamado efecto Rayleigh, y representa la mayor parte de la dispersión.
2. (b) Durante el proceso de dispersión los fotones excitan a la molécula a niveles de rotación (o de vibración) superiores. La pérdida de energía de los fotones ha de ser entonces igual a la ganancia de energía de la molécula (efecto Raman-Stokes).
3. (c) Durante el proceso de dispersión los fotones ganan energía a costa de las moléculas que están girando o vibrando, las cuales, a su vez, pierden esta energía (efecto Raman- antiStokes).

El espectro Raman estará constituido por tanto, por la línea Rayleigh, que aparece a la frecuencia  $\nu_0$  (la de la radiación excitatriz), líneas Stokes de frecuencia  $\nu_0 - \nu'$  y líneas anti-Stokes de frecuencia  $\nu_0 + \nu'$ . La intensidad de la línea Rayleigh es mucho mayor que la de las líneas Stokes, las cuales, a su vez, son más intensas que las líneas anti-Stokes.

## 11.5. El efecto Raman.

### 11.5.1. Polarizabilidad

Es una magnitud tensorial que representa la capacidad de una molécula de distorsionar su densidad electrónica en presencia de un campo eléctrico aplicado.

$$\vec{\alpha} = \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial E}$$

Al someter un átomo o molécula a la acción de un campo eléctrico  $\vec{E}$ , se induce en el sistema un momento dipolar eléctrico  $\mu_{inducido}$ , ya que los centros de las cargas positivas y negativas se desplazan en direcciones opuestas. La magnitud del momento dipolar resultante es:

$$\vec{\mu}_{inducido} = \alpha |\vec{E}|$$

en donde  $\alpha$  se conoce con el nombre de polarizabilidad. Y  $\vec{\mu}_T = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_{inducido} = \vec{\mu}_0 + \vec{\alpha}E$ .

Los sistemas materiales pueden ser *isotrópicamente polarizables*, si se induce la misma distorsión en cualquier dirección del campo eléctrico aplicado, como en átomos o sistemas con simetría esférica; o *anisotrópicamente polarizables*, si la dispersión depende de la dirección de aplicación, es el caso de moléculas lineales y diatómicas. Por eso es tensorial  $\vec{\alpha}$ .

La magnitud del momento dipolar inducido depende de la orientación del sistema respecto al campo eléctrico, excepto en aquellos sistemas que poseen simetría esférica. Así, para una molécula diatómica, el momento dipolar inducido por un campo cuya dirección sea la del eje internuclear, será de distinta magnitud que la del inducido por un campo cuya dirección sea perpendicular al citado eje internuclear. En general, la dirección de  $\vec{\mu}_{inducido}$  no coincide con la de  $\vec{E}$ . No obstante, por razones de simetría, ambas direcciones coinciden cuando  $\vec{E}$  tiene la dirección de uno de los ejes de simetría de la molécula. En efecto, para un determinado sistema de ejes coordenados fijo en la molécula, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix}_{inducido} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

siendo los elementos  $\alpha_{xx}, \alpha_{xy} \dots$  constantes e independientes de las direcciones de  $\vec{\mu}_{inducido}$  y  $\vec{E}$ , y son las componentes del llamado tensor de polarizabilidad  $\alpha$ .

En el caso isotrópico:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix}_{inducido} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Su interés radica en que existirán moléculas apolares pero con polarizabilidades anisotrópicas, que no se pueden tratar con espectroscopia de mW, pero si con otras técnicas que hagan uso de las variaciones de  $\vec{\alpha}$ . Es una alternativa para las moléculas diatómicas homonucleares, de poliatómicas simétricas, ...)

Si las distancias internucleares cambian por efecto de la vibración, la polarizabilidad deberá cambiar también, aunque ligeramente. Pero la polarizabilidad depende también de la orientación de la molécula en el campo eléctrico. Por consiguiente, la rotación y vibración moleculares llevan asociado un cambio en el momento dipolar inducido.

La interacción entre el campo eléctrico de la radiación y el momento dipolar inducido por ese mismo campo, es la responsable del efecto Raman. Estas interacciones, denominadas dipolo- dipolo inducido, proporcionan los llamados espectros Raman.

## 11.5.2. La espectroscopía Raman.

En las interacciones dipolo-dipolo inducido, la probabilidad de que la transición, desde un estado estacionario de energía  $E_n$  hasta otro estado estacionario  $E_m$ , se produzca depende de la integral del momento dipolar inducido de transición que viene dado por

$$|\vec{\mu}_{nm}|_{inducido} = |\langle m | \hat{\vec{\mu}}_{inducido} | n \rangle|$$

$$|\mu_{nm}^x|_{inducido} = E_x |\langle m | \hat{\alpha}_{xx} | n \rangle| + E_y |\langle m | \hat{\alpha}_{xy} | n \rangle| + E_z |\langle m | \hat{\alpha}_{xz} | n \rangle|$$

y expresiones análogas para las otras dos componentes. Por tanto, para que la integral del momento inducido de transición sea diferente de cero, bastará con que una de las seis integrales correspondiente sea distinta de cero:

$$\langle m | \hat{\alpha}_{kl} | n \rangle \neq 0$$

Si la polarizabilidad  $\alpha$  de un sistema es constante, las integrales serán nulas a menos que  $m = n$  por la ortogonalidad de las funciones; es decir, si  $\alpha$  es constante sólo se producirá dispersión Rayleigh pero no dispersión Raman. El efecto Raman sólo puede ocurrir cuando la polarizabilidad cambia durante el proceso bajo consideración (es decir, durante la vibración o rotación).

## 11.6. El rotor rígido en Raman.

### 11.6.1. Reglas de selección en Raman.

Un hecho importante a tener en cuenta es que dado que la polarizabilidad cambia con la rotación, todas las moléculas diatómicas, tanto homonucleares como heteronucleares, dan espectro Raman de rotación.

Por otra parte, para que se produzcan una transición desde un estado de rotación con números cuánticos  $(J, M)$  hasta otro estado  $(J', M')$ :

$$|\vec{\mu}_{J,M \rightarrow J',M'}|_{inducido} = \langle \Psi_{J',M'} | \hat{\vec{\mu}}_{inducido} | \Psi_{J,M} \rangle \neq 0$$

Sustituyendo las funciones  $\Psi$  por las expresiones de los armónicos esféricos se obtiene que las reglas de selección son  $\Delta J = 0, \pm 2$ .  $\Delta J = 0$  corresponde a la dispersión Rayleigh,  $\Delta J = +2$  a las líneas Stokes, agrupadas bajo la denominación de Rama  $S$  Stokes, y  $\Delta J = -2$  a las anti Stokes, agrupadas también como Rama  $S$  anti-Stokes.

lineas Stokes	dispersion Rayleigh	lineas anti-Stokes
$\Delta = +2$	$\Delta J = 0$	$\Delta J = -2$

### 11.6.2. Espectro Raman de rotación.

La energía de rotación de una molécula diatómica, según el modelo rotor rígido, es

$$E_J = BJ(J + 1)$$

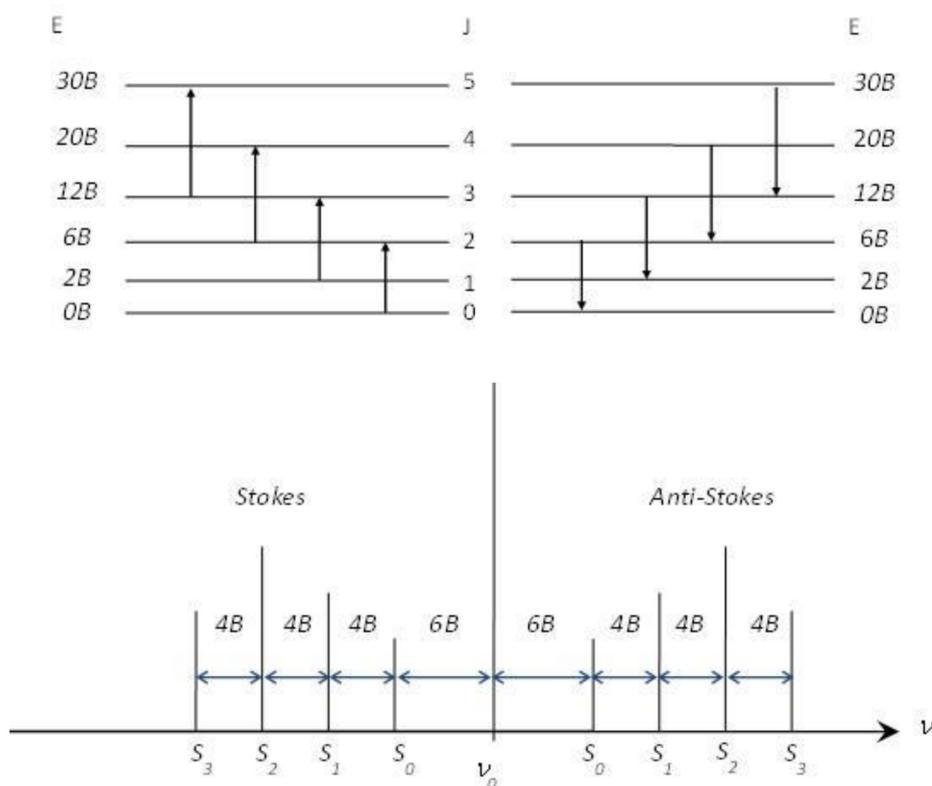
La frecuencia a la que se dispersará el fotón será:  $\tilde{\nu}_{foton} = \tilde{\nu}_0 \pm |\Delta\tilde{\nu}|$  Por tanto, teniendo en cuenta las reglas de selección Raman, el desplazamiento de la frecuencia de los fotones con respecto a la línea excitatriz será:

$$|\Delta\tilde{\nu}| = \frac{E_{J+2} - E_J}{hc} = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4B \left( J + \frac{3}{2} \right)$$

y el espaciado entre líneas consecutivas:

$$\varepsilon = |\Delta\tilde{\nu}|_{J+1} - |\Delta\tilde{\nu}|_J = 4B$$

El diagrama de niveles de energía con las transiciones permitidas y el esquema del espectro de rotación resultante serán:



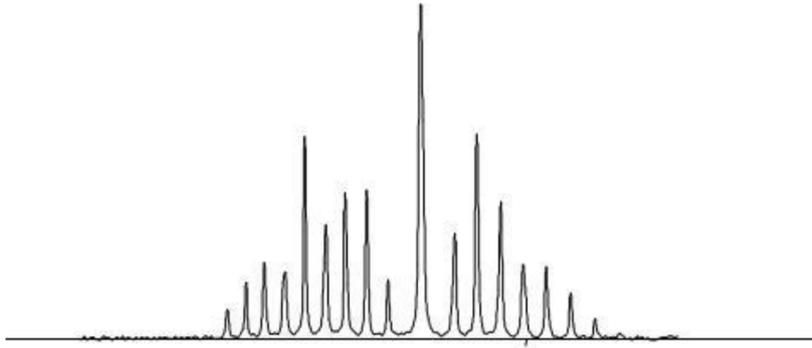
Por consiguiente, el espectro Raman de rotación consta de una línea excitatriz y de una serie de líneas Raman equidistantes a ambos lados de dicha línea excitatriz. La separación entre líneas es igual a  $4B$  y la separación entre la primera línea Raman y la excitatriz es igual a  $6B$ .

La intensidad de las líneas espectrales viene dada igualmente por la población térmica de los estados, junto aun efecto adicional que es función del espín nuclear.

### 11.6.3. Bondad del modelo.

Si tenemos en cuenta que la cantidad de luz dispersada es muy pequeña, la sensibilidad de la espectroscopía Raman es muy baja si la comparamos con la espectroscopía de MW.

Esta baja sensibilidad conduce a que, en general, se pueden dar por buenos los resultados obtenidos usando el modelo del rotor rígido.



Si consideramos la molécula como un rotor no rígido, las reglas de selección siguen siendo las mismas que para el rotor rígido pero ahora el espaciado entre las líneas Raman de rotación es función de  $J$  y el desplazamiento de frecuencias respecto a la línea excitatriz ahora es:

$$|\Delta\tilde{\nu}| = (4B - 6D) \left( J + \frac{3}{2} \right) - 8D \left( J + \frac{3}{2} \right)^3$$

expresión que justifica que se produzca una ligera desviación de la equidistancia de las líneas. Hay que señalar aquí que en Raman tales desviaciones son difíciles de observar, dada la magnitud de las intensidades con que se trabaja.

## 11.7. Obtención de información.

### 11.7.1. Moléculas rígidas.

Si consideramos aceptable el modelo del rotor rígido, midiendo los espaciados de los espectros de MW o Raman de rotación, puede obtenerse el valor de  $B$  y, a partir de él, el momento de inercia de la molécula y la distancia internuclear:

$$\varepsilon(MW) = 2B\varepsilon(\text{Raman de rotación}) = 4B$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2cB} = \mu r^2$$

Dada la escasa sensibilidad de la espectroscopía Raman, los valores obtenidos con MW serán más precisos, pero la ventaja que ofrece la espectroscopía Raman de rotación es la posibilidad de obtener información sobre las moléculas diatómicas homonucleares.

### 11.7.2. Moléculas no rígidas.

Si consideramos la molécula como un rotor no rígido, los valores de  $B$  y  $D$  se pueden determinar simultáneamente si se miden dos líneas del espectro y se resuelve el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas planteado con la ecuación:

$$\tilde{\nu}_J = \frac{E_{J+1} - E_J}{hc} = 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3$$

De forma más correcta también pueden obtenerse representando gráficamente  $\tilde{\nu}_J/(J+1)$  frente a  $(J+1)^2$ :

$$\frac{\tilde{\nu}_J}{(J+1)} = 2B - 4D(J+1)^2$$

Esta representación nos dará una recta de pendiente  $-4D$  y de ordenada en el origen  $2B$ .

Como antes, una vez obtenido el valor de la constante rotacional  $B$ , se puede obtener el momento de inercia y la distancia internuclear.

En cualquier caso, siempre va a ser necesario realizar previamente la asignación espectral; es decir, es necesario determinar entre qué números cuánticos se producen los tránsitos. En el caso de la rotación, cuál es el valor del número cuántico  $J$  del nivel de partida de cada línea espectral.

La asignación de líneas espectrales a transiciones entre niveles puede hacerse experimentalmente mediante el efecto Stark, que se verá más adelante, o bien analíticamente de la siguiente forma.

Puesto que  $D \ll B$  y el espaciado es aproximadamente  $2B$ :

$$\tilde{\nu}_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

$$\tilde{\nu}_J = \varepsilon(J+1)$$

$$J = \frac{\tilde{\nu}_J}{\varepsilon} - 1$$

# Bibliografía

- [1] I. N. Levine, *Química Cuántica* (Pearson Educacion, Madrid, 2001).
- [2] J. Bertran, G. Branchadell, M. Moreno, y M. Sodupe, *Química Cuántica: Fundamentos y aplicaciones computacionales* (Ed. Sintesis, Madrid, 2000).
- [3] P. Atkins y F. R.S., *Molecular Quantum Mechanics*, 5ª ed. (Oxford University Press Inc., New York, 2011).
- [4] P. Atkins y J. de Paula, *Química Física*, 8ª ed. (Editorial Panamericana, , 2008).
- [5] I. N. Levine, *Espectroscopía Molecular* (Editorial AC, Madrid, 1980).
- [6] A. Requena y J. Zúñiga, *Espectroscopía* (Pearson Educación, Madrid, 2004).
- [7] J. Hollas, *Modern Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 2004).