

Química Cuántica y Espectroscopía
Grado en Química
Universidad de Alicante

Ángel J. Pérez Jiménez
aj.perez@ua.es

Departamento de Química Física

Curso 2014-2015

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

Parte I

Química Cuántica

Resumen del Tema

1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica

- ¿Para qué sirven la Química Cuántica y la Espectroscopía?
- Los problemas de la física clásica: dualidad onda-corpúsculo
- Postulados de la Mecánica Cuántica
- Matemáticas: números y funciones complejas
- Análisis del primer postulado
- Matemáticas: operadores y ecuaciones de autovalores
- Análisis de los postulados II-IV

2 Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo

3 Momento angular

4 Átomos hidrogenoides

5 Métodos aproximados

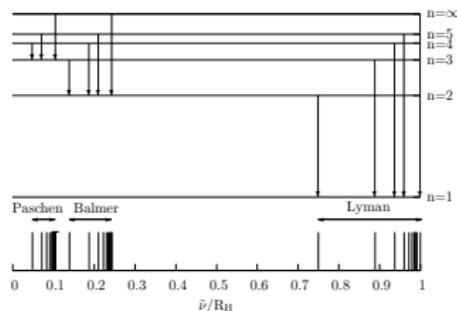
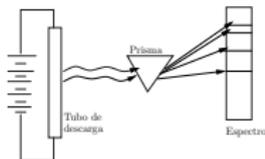
6 Átomos polielectrónicos

7 Introducción al estudio de moléculas

Estudio cuantitativo de la estructura de la materia

La Química Cuántica y la Espectroscopía permiten estudiar cuantitativamente la **estructura de la materia**, 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.



$$E_n = -\frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$E_{n'} - E_n = E_{foton} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Estudio cuantitativo de la estructura de la materia

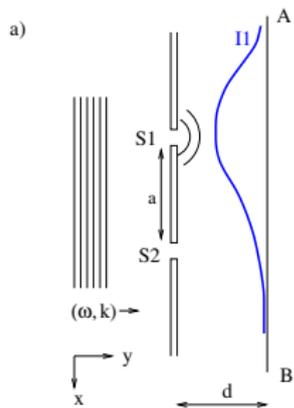
La Química Cuántica y la Espectroscopía permiten estudiar cuantitativamente la **estructura de la materia**, compuesta por átomos enlazados entre sí.

- 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** tan diminutas como los electrones **que forman parte de átomos y moléculas**.

Descripción del estado según la Mecánica Clásica

La Mecánica Clásica distingue entre dos tipos de sistemas:

Ondas → perturbaciones no localizadas. Estado descrito por una **función de onda** $\Psi(\mathbf{r}, t)$



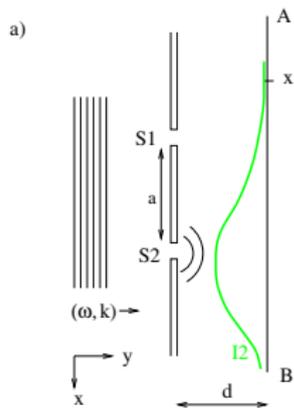
$$\begin{aligned}\Psi(y, t) &= e^{i(k \cdot y - \omega \cdot t)} \\ &= \cos(ky - \omega t) + i \operatorname{sen}(ky - \omega t) \\ k &= \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = 2\pi\nu \\ c &= \omega/k = \nu\lambda\end{aligned}$$

- Difracción de un haz de luz monocromático Ψ de longitud de onda λ y frecuencia ν a través de la rendija S_1 .
- La función de onda difractada Ψ_1 produce un patrón de difracción cuya intensidad viene dada por su **módulo al cuadrado**: $I_1 = |\Psi_1|^2 = \Psi_1^* \Psi_1$.
- El máximo valor de I_1 se encuentra justo delante de la rendija S_1 .

Descripción del estado según la Mecánica Clásica

La Mecánica Clásica distingue entre dos tipos de sistemas:

Ondas → perturbaciones no localizadas. Estado descrito por una **función de onda** $\Psi(\mathbf{r}, t)$



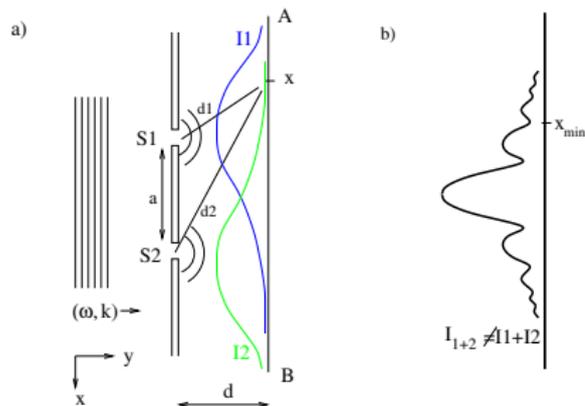
$$\begin{aligned}\Psi(y, t) &= e^{i(k \cdot y - \omega \cdot t)} \\ &= \cos(ky - \omega t) + i \operatorname{sen}(ky - \omega t) \\ k &= \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = 2\pi\nu \\ c &= \omega/k = \nu\lambda\end{aligned}$$

- Difracción de un haz de luz monocromático Ψ de longitud de onda λ y frecuencia ν a través de la rendija S_2 .
- La función de onda difractada Ψ_2 produce un patrón de difracción cuya intensidad viene dada por su **módulo al cuadrado**: $I_2 = |\Psi_2|^2 = \Psi_2^* \Psi_2$.
- El máximo valor de I_2 se encuentra justo delante de la rendija S_2 .

Descripción del estado según la Mecánica Clásica

La Mecánica Clásica distingue entre dos tipos de sistemas:

Ondas → perturbaciones no localizadas. Estado descrito por una **función de onda** $\Psi(\mathbf{r}, t)$



- La intensidad que llega a x_{min} con ambas rendijas abiertas es menor que cuando sólo está abierta una:

$$I_{1+2}(x_{min}) < I_1(x_{min})$$

$$I_{1+2}(x_{min}) < I_2(x_{min})$$

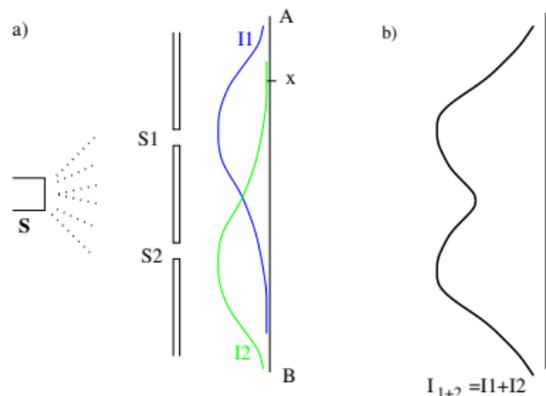
- Difracción de un haz de luz monocromático Ψ de longitud de onda λ y frecuencia ν a través de ambas rendijas S_1 y S_2 .
- La función de onda difractada $\Psi_1 + \Psi_2$ produce un patrón de difracción cuya intensidad viene dada por su **módulo al cuadrado**: $I_{1+2} = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_2^* \Psi_1 \neq I_1 + I_2$.
- Los máximos y mínimos se deben a que las ondas Ψ_1 y Ψ_2 viajan distancias diferentes d_1 y d_2 para llegar a un cierto x .
Máximos: $d_1 - d_2 = n\lambda$.
Mínimos: $d_1 - d_2 = (2n + 1)\lambda/2$.

Descripción del estado según la Mecánica Clásica

La Mecánica Clásica distingue entre dos tipos de sistemas:

Ondas → perturbaciones no localizadas. Estado descrito por una **función de onda** $\Psi(\mathbf{r}, t)$

Partículas → corpúsculos localizados. Estado depende de **posición** $\mathbf{r}(t)$ y **velocidad** $\dot{\mathbf{r}}(t)$



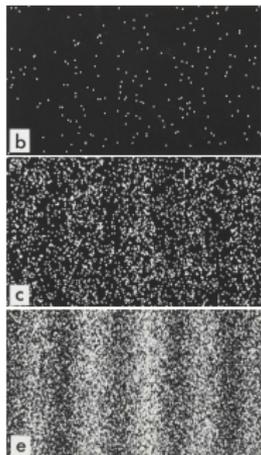
- $I(x)$ con ambas rendijas abiertas es mayor que cuando sólo está abierta una, pues es la suma de ambas

$$I_{1+2}(x) = I_1(x) + I_2(x) > I_1(x), I_2(x)$$

- Se lanzan partículas con distinto ángulo pero la misma energía. La intensidad $I(x)$ es el número de ellas que llegan a x .
- Los perfiles I_1 e I_2 tienen formas similares al experimento con luz, **pero se generan de forma discontinua** a medida que las partículas llegan al detector AB.
- Cuando se abren ambas rendijas, el perfil I_{1+2} es la suma de I_1 e I_2 .

Nueva Mecánica: partículas descritas por $\Psi(\mathbf{r}, t)$

La **Mecánica Clásica** no es aplicable a **partículas muy pequeñas**: la difracción de luz a intensidades muy bajas sólo es explicable en términos de partículas **descritas por una función de onda**.



$$P(x) = |\Psi_1(x) + \Psi_2(x)|^2$$

- **No tenemos una onda clásica**: deberíamos observar una disminución paulatina de la intensidad, pero el patrón debería aparecer de forma instantánea en toda su extensión.
- **No tenemos un conjunto de partículas clásicas**: la llegada de manera discontinua es compatible con un **haz de partículas** (que en adelante denominaremos fotones), cada una con la misma energía, **pero $I_{1+2} \neq I_1 + I_2$** .
- Cuando se producen suficientes impactos, se observa que la **densidad de probabilidad de que la partícula llegue a x es**

$$P(x) = I_{1+2}(x) = |\Psi_1(x) + \Psi_2(x)|^2.$$

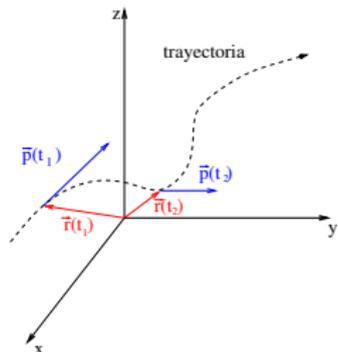
¿Cómo extraemos de Ψ información sobre el estado del sistema?

Toda descripción mecánica de un sistema físico debe establecer:

1. Cómo especificar matemáticamente el estado de un sistema en un cierto instante.
2. Cómo calcular sus propiedades dinámicas en dicho instante.
3. Cómo evoluciona con el tiempo el estado del sistema.

Mecánica clásica

1. El estado en t está determinado cuando se conoce la posición, $\mathbf{r}_i(t)$, y el momento lineal, $\mathbf{p}_i(t)$, de cada partícula $i = 1, 2, \dots, N$ del sistema.



Mecánica cuántica

1. (P-I) El estado en t está determinado cuando se conoce su **función de onda** $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$.

¿Cómo extraemos de Ψ información sobre el estado del sistema?

Toda descripción mecánica de un sistema físico debe establecer:

- 1 Cómo especificar matemáticamente el estado de un sistema en un cierto instante.
- 2 Cómo calcular sus propiedades dinámicas en dicho instante.
- 3 Cómo evoluciona con el tiempo el estado del sistema.

Mecánica clásica

2. Toda variable dinámica A es función de \mathbf{r} y \mathbf{p} :

$$A = A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$$

Si el sistema está en un estado dado por \mathbf{r} y \mathbf{p} , al medir la variable A se obtendrá el valor $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$.

La medida de A no altera el estado del sistema.

Mecánica cuántica

2. (P-II) Toda variable dinámica A tiene asociado un **operador hermitico** \hat{A} :

$$A \mapsto \hat{A}$$

(P-III) Los únicos posibles valores, α_n , que se obtienen al medir A son los **autovalores** de \hat{A} :

$$\hat{A}\psi_n = \alpha_n\psi_n$$

Al medir A en un estado descrito por Ψ la **probabilidad** de obtener el autovalor a_n es proporcional a $|\int \psi_n^* \Psi|^2$.

El **estado** del sistema **cambia** de Ψ a ψ_n como resultado de la medida.

¿Cómo extraemos de Ψ información sobre el estado del sistema?

Toda descripción mecánica de un sistema físico debe establecer:

- 1 Cómo especificar matemáticamente el estado de un sistema en un cierto instante.
- 2 Cómo calcular sus propiedades dinámicas en dicho instante.
- 3 Cómo evoluciona con el tiempo el estado del sistema.

Mecánica clásica

3. Conocidos $\mathbf{r}_i(t_0)$ y $\mathbf{p}_i(t_0)$ es posible calcular $\mathbf{r}_i(t)$ y $\mathbf{p}_i(t)$ para $t > t_0$ a partir de las *ecuaciones de Hamilton*:

$$\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{p})$$

Son una forma matemáticamente más conveniente de expresar las ecuaciones de Newton en sistemas de varias partículas.

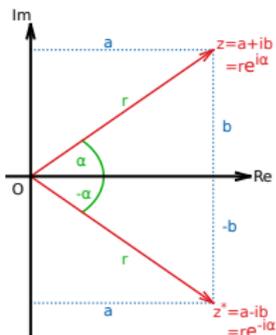
Mecánica cuántica

3. (P-IV) La evolución del estado del sistema está gobernada por la **ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo**:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(t) \quad (1.1)$$

donde \hat{H} es el **operador Hamiltoniano**, correspondiente a la energía total del sistema.

Números complejos y funciones complejas de variable real.



Números complejos.

Representación binómica:

$$z = a + ib \quad a, b \text{ reales } i = \sqrt{-1}$$

Complejo conjugado:

$$z^* = a - ib \quad (i \mapsto -i)$$

$$a = (z + z^*)/2 \quad b = (z - z^*)/2i$$

Módulo al cuadrado:

$$|z|^2 \equiv z^* \cdot z = (a - ib)(a + ib) = a^2 + b^2$$

Representación polar:

$$z = r(\cos(\alpha) + i\text{sen}(\alpha)) = re^{i\alpha}$$

$$\text{módulo: } r = |z| = \sqrt{z^*z}$$

$$\text{argumento o fase: } \alpha = \arctan(b/a)$$

Funciones complejas de variable real.

Aplicación Ψ que asigna un número complejo $\in \mathbb{C}$ a un número real $x \in \mathbb{R}$.

Representación binómica: $\Psi(x) = a(x) + ib(x)$ $a(x), b(x)$ funciones reales

Función compleja conjugada: $\Psi^*(x) = a(x) - ib(x)$ $(i \mapsto -i)$

Módulo al cuadrado: $|\Psi(x)|^2 \equiv \Psi(x)^* \cdot \Psi(x) = a^2(x) + b^2(x)$

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

Postulado I

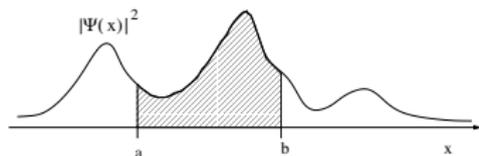
El estado de un sistema en el instante t está determinado por su
función de onda

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

Postulado I: significado físico de la función de onda

Caso simple: una partícula en una dimensión (x)

$ \Psi(x, t) ^2$	\mapsto	densidad de probabilidad de encontrar la partícula en x ...
$ \Psi(x, t) ^2 dx$	\mapsto	probabilidad de encontrar la partícula entre x y $x + dx$...
$\int_a^b \Psi(x, t) ^2 dx$	\mapsto	probabilidad de encontrar la partícula entre a y b en el instante t



$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = \text{probabilidad de encontrar la partícula en el eje } x \Rightarrow 1$$

¿Pero y si $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = K \neq 1$? \Rightarrow **Normalizar:**

$$\Psi' = \frac{\Psi}{\sqrt{K}} \mapsto \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi'(x)|^2 dx = \frac{1}{\sqrt{K}} \cdot \frac{1}{\sqrt{K}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = \frac{K}{K} = 1 \quad (1.2)$$

Postulado I: requisitos matemáticos de las funciones de onda

¿Qué condiciones debe reunir una función matemática $f(x)$ para ser función de onda?

Debe ser **continua y de cuadrado integrable** (para poder ser normalizada)

$$\int |f(x)|^2 dx < \infty \quad (1.3)$$

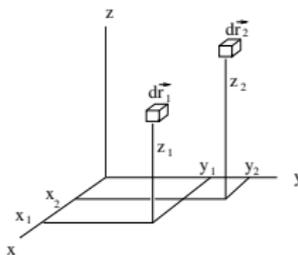
Postulado I: generalización a muchas partículas en el espacio

Significado físico de la función de onda de varias partículas (normalizada)

El valor de:

$$\Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1.4)$$

representa la **probabilidad de encontrar simultáneamente** a las partículas del sistema, en el instante t , en los correspondientes elementos de volumen $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N$ localizados, respectivamente, en $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$.



La generalización de la condición de normalización es:

$$\int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N = 1 \quad (1.5)$$

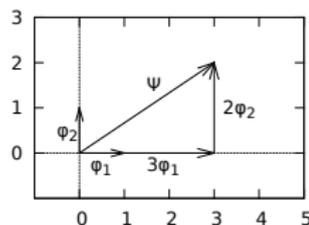
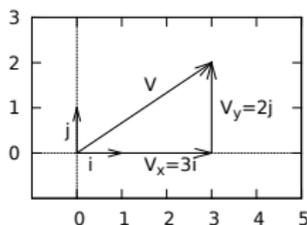
Postulado I: carácter vectorial de las funciones de onda

Las funciones de onda **pertenecen a un espacio vectorial** de dimensión infinita denominado espacio de Hilbert

- La expansión de Ψ en términos de un **conjunto completo de funciones de base**

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots$$

es análoga a la de un vector en términos de un conjunto de vectores de base



- $c_n = \int \psi_n^* \Psi \equiv (\psi_n, \Psi)$ es el producto escalar entre la función ψ_n y la función Ψ
- El **orden** es importante, cumpliéndose: $(\psi_n, \Psi) = (\Psi, \psi_n)^*$
- ¿Conjunto de funciones de base? \Leftrightarrow **autovectores de un operador hermítico.**

Postulado I: carácter vectorial de las funciones de onda

Notación de Dirac

En 1958 **Dirac** introdujo la notación “bra-ket”, que simplifica la expresión del producto escalar de funciones

Magnitud	Función de onda	Dirac
Estado	$f(\tau)$	$ f\rangle$ (ket)
Conjugado	$f^*(\tau)$	$\langle f $ (bra)
Producto escalar	$\int f^*(\tau) g(\tau) d\tau$	$\langle f g\rangle$ (bracket)
Norma	$\int f^*(\tau) f(\tau) d\tau$	$\langle f f\rangle$
Normalización	$\int f^*(\tau) f(\tau) d\tau = 1$	$\langle f f\rangle = 1$
Ortogonalidad	$\int f^*(\tau) g(\tau) d\tau = 0$	$\langle f g\rangle = 0$
Valor esperado	$\frac{\int f^*(\tau) \hat{A} f(\tau) d\tau}{\int f^*(\tau) f(\tau) d\tau}$	$\frac{\langle f \hat{A} f\rangle}{\langle f f\rangle}$

Operadores (1): definición, suma y producto

- Definición de operador. $\hat{A}f = g$

Operación matemática que aplicada a una función la transforma en otra.

Operador derivada: $\hat{D} = \frac{d}{dx} \mapsto \frac{d}{dx}x^2 = 2x$

Ejemplos:

Operador multiplicar por x : $\hat{x} = x \cdot \mapsto \hat{x}x^2 = x \cdot x^2 = x^3$

- Suma de operadores. $(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f$

La suma de dos operadores sobre una función es igual a la suma de cada uno aplicado a dicha función.

Ejemplo: $(\hat{D} + \hat{x})x^2 = \hat{D}x^2 + \hat{x}x^2 = \frac{d}{dx}x^2 + x \cdot x^2 = 2x + x^3$

- Producto de operadores. $\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f)$

El producto de dos operadores aplicado a una función es igual a su **aplicación sucesiva**: primero actúa el más cercano a la función y, sobre la función resultante, el otro.

$(\hat{x}\hat{D})x^2 = \hat{x}(\hat{D}x^2) = \hat{x}(2x) = 2x^2$

Ejemplos:

$(\hat{D}\hat{x})x^2 = \hat{D}(\hat{x}x^2) = \hat{D}(x^3) = 3x^2$

en general $\hat{A}\hat{B}f \neq \hat{B}\hat{A}f$

Operadores (2): conmutadores y operadores lineales

- **Conmutador.** $[\hat{A}, \hat{B}]f = (\hat{A}\hat{B})f - (\hat{B}\hat{A})f$ Si es 0 $\forall f$, se dice que \hat{A} y \hat{B} conmutan 

Ejemplo de operadores que no conmutan: $x, d/dx$

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{D}]f(x) &= (\hat{x}\hat{D})f(x) - (\hat{D}\hat{x})f(x) = x \frac{df(x)}{dx} - \frac{d}{dx}(x \cdot f(x)) \\ &= xf'(x) - (f(x) + xf'(x)) = -f(x) \Rightarrow [\hat{x}, d/dx] = -1 \end{aligned}$$

Ejemplo de operadores que sí conmutan: x, y

$$[\hat{x}, \hat{y}]f(x, y) = x \cdot y \cdot f(x, y) - y \cdot x \cdot f(x, y) = 0 \Rightarrow [\hat{x}, \hat{y}] = 0$$

- **Operador lineal.** $\hat{B}(a \cdot f + b \cdot g) = a \cdot \hat{B}f + b \cdot \hat{B}g$ a, b números; f, g funciones.

Ejemplos: el operador derivada es lineal, pero no la raíz cuadrada.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(a \cdot f(x) + b \cdot g(x)) &= \frac{d}{dx}(a \cdot f(x)) + \frac{d}{dx}(b \cdot g(x)) = a \frac{df(x)}{dx} + b \frac{dg(x)}{dx} \\ \sqrt{a \cdot f(x) + b \cdot g(x)} &\neq a\sqrt{f(x)} + b\sqrt{g(x)} \end{aligned}$$

Autofunciones y autovalores (1): definición y ejemplos

- Ecuación de autovalores. $\hat{A}f = \alpha f$

Una función propia (o autofunción), f , de un operador \hat{A} es aquella que al aplicarle el operador proporciona la misma función multiplicada por un escalar, α , que es su valor propio o autovalor.

Ejemplo: e^{kx} es autofunción de d/dx con autovalor k .

$$\frac{d}{dx} e^{kx} = k e^{kx}$$

- Autofunciones degeneradas de un operador. $f \neq g, \hat{A}f = \alpha f, \hat{A}g = \alpha g$

Son autofunciones distintas que, sin embargo, tienen el mismo autovalor.

- Operador lineal: número por autofunción. $\hat{B}(c \cdot f) = c \cdot \hat{B}f = c \cdot \beta f = \beta(c \cdot f)$

Para un operador lineal, el producto de una autofunción por un escalar es también autofunción con idéntico autovalor.

- Operador lineal: autofunciones degeneradas.

$$f \neq g, \hat{B}f = \beta f, \hat{B}g = \beta g \Rightarrow \hat{B}(c_1 f + c_2 g) = c_1(\hat{B}f) + c_2(\hat{B}g) = c_1(\beta f) + c_2(\beta g) = \beta(c_1 f + c_2 g)$$

Para un operador lineal, cualquier combinación lineal de autofunciones degeneradas suyas es también autofunción con idéntico autovalor

Autofunciones y autovalores (2): operadores independientes

- Suma de operadores lineales independientes: autofunciones y autovalores. 

Denominamos **operadores independientes** a aquéllos que actúan sobre variables distintas; por ejemplo:

$$\begin{aligned} \hat{A}(x)f(x) &= \alpha f(x) \\ \hat{B}(y)g(y) &= \beta g(y) \end{aligned} \quad (1.6)$$

↓

$$\begin{aligned} (\hat{A}(x) + \hat{B}(y))f(x)g(y) &= \hat{A}(x)(f(x)g(y)) + \hat{B}(y)(f(x)g(y)) \\ &= g(y)(\hat{A}(x)f(x)) + f(x)(\hat{B}(y)g(y)) \\ &= g(y)(\alpha f(x)) + f(x)(\beta g(y)) \\ &= (\alpha + \beta)f(x)g(y) \end{aligned} \quad (1.7)$$

La suma de operadores lineales independientes tiene como autofunciones el producto de las autofunciones de cada uno de ellos, y como autovalores la suma de los autovalores correspondientes.

Operadores hermíticos

Definición de operador hermítico.

Operador lineal que cumple
$$\int f^*(\tau)\hat{A}(\tau)g(\tau)d\tau = \left(\int g^*(\tau)\hat{A}(\tau)f(\tau) \right)^*$$

Los operadores utilizados en mecánica cuántica son hermíticos.

Autovalores de un operador hermítico.

Los autovalores de un operador hermítico son reales.

Autofunciones no degeneradas.

Las autofunciones de un operador hermítico con valores propios distintos son ortogonales:

$$\text{Si } \hat{A} \text{ es hermítico y } \hat{A}\psi_1 = \alpha_1\psi_1, \hat{A}\psi_2 = \alpha_2\psi_2 \text{ con } \alpha_1 \neq \alpha_2 \Rightarrow \int \psi_1^*\psi_2 = \int \psi_2^*\psi_1 = 0$$

Autofunciones degeneradas.

Siempre es posible hallar combinaciones lineales de autofunciones degeneradas que sean ortogonales entre sí.

Funciones de base.

El conjunto de funciones propias de un operador hermítico forma una base completa del espacio vectorial de Hilbert:
$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i$$

Dicha base siempre puede construirse ortonormal: $\int \psi_i^* \psi_j = \delta_{ij}$.



Postulado II

Toda variable dinámica A tiene asociado un operador hermítico \hat{A}

$$A \mapsto \hat{A}$$

Postulado II: observables y operadores

Espectro: conjunto de valores de un observable

Observables \leftrightarrow **operadores hermíticos** \leftrightarrow autovalores reales \implies espectro real.
Puede ser *continuo*, *discreto* ó *mixto* (combinación de los dos anteriores).

Expresión del operador asociado a una variable dinámica

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \longmapsto \hat{A}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) \quad (1.8)$$

Observables

$$x \quad y \quad z$$

$$p_x \quad p_y \quad p_z$$

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

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

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

Operadores correspondientes

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

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

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

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

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

► Momento angular

Postulado III

- Los únicos posibles valores, α_n , que se obtienen al medir el observable A son los **autovalores** del operador \hat{A} asociado al mismo

$$\hat{A}\psi_n = \alpha_n\psi_n$$

- Al medir A en un estado descrito por Ψ la **probabilidad** de obtener el autovalor α_n es

$$P(\alpha_n) = \frac{|\int \psi_n^* \Psi|^2}{\int \Psi^* \Psi}$$

- El **estado** del sistema **cambia** de Ψ a ψ_n como resultado de la medida.

Postulado III: perturbación debida a la medida

La medida del observable A **perturba** el estado del sistema

En el caso más general Ψ , antes de la medida, es una **superposición** de autoestados de \hat{A}

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots \quad c_n = \int \psi_n^* \Psi \quad \hat{A} \psi_n = \alpha_n \psi_n \quad (1.9)$$

sin que sepamos **a priori** en cuál de ellos estará el sistema inmediatamente **después** de hacer la medida.

- Si al medir A en el estado Ψ se obtiene el autovalor $\alpha_n \Rightarrow$ el estado del sistema *inmediatamente después* de medir es el correspondiente a la autofunción ψ_n de \hat{A} .
- La probabilidad de que esto suceda es **proporcional al coeficiente que la correspondiente autofunción tiene en la expansión de la función de onda** (1.9)

$$P(\alpha_n) = \frac{|\int \psi_n^* \Psi|^2}{\int \Psi^* \Psi} = \frac{|\langle \psi_n | \Psi \rangle|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{c_n^* c_n}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{|c_n|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.10)$$

- Si la función está normalizada, $\int \Psi^* \Psi = 1$, entonces

$$P_n = c_n^* c_n = |c_n|^2, \quad \text{función de onda normalizada}$$

Postulado III: perturbación debida a la medida

Ejemplo: medida del observable A en el estado dado por Ψ

$$\Psi = \frac{1}{3}\psi_1 + \frac{\sqrt{8}}{3}\psi_2$$

$$\hat{A}\psi_1 = \alpha_1\psi_1$$

$$\hat{A}\psi_2 = \alpha_2\psi_2$$

$$\alpha_1 \neq \alpha_2$$

		N	$N(\alpha_1)$	$f(\alpha_1)$	$N(\alpha_2)$	$f(\alpha_2)$
Ψ	$\xrightarrow{\text{medimos } A} \alpha_2, \psi_2 \left(\xrightarrow{\text{medimos } A} \alpha_2, \psi_2 \dots \right)$	1	0	0/1	1	1/1
Ψ	$\xrightarrow{\text{medimos } A} \alpha_2, \psi_2 \left(\xrightarrow{\text{medimos } A} \alpha_2, \psi_2 \dots \right)$	2	0	0/2	2	2/2
Ψ	$\xrightarrow{\text{medimos } A} \alpha_1, \psi_1 \left(\xrightarrow{\text{medimos } A} \alpha_1, \psi_1 \dots \right)$	3	1	1/3	2	2/3
Ψ	$\xrightarrow{\text{medimos } A} \alpha_2, \psi_2 \left(\xrightarrow{\text{medimos } A} \alpha_2, \psi_2 \dots \right)$	4	1	1/4	3	3/4
...		...				
	$P(\alpha_i) = \frac{ c_i ^2}{\langle \Psi \Psi \rangle} = \lim_{N \rightarrow \infty} f(\alpha_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(\alpha_i)}{N}$	∞		1/9		8/9

Postulado III: valor esperado

Definición de valor esperado del observable A en el estado $|\Psi\rangle$

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)^* \hat{A} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{\int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)^* \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N} \quad (1.11)$$

Introduciendo la expansión (superposición) de $|\Psi\rangle = \sum c_n |\psi_n\rangle$ en la definición anterior:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n a_n \frac{|\langle \psi_n | \Psi \rangle|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_n a_n |c_n|^2 = \sum_n a_n P(a_n) \quad (1.12)$$

- El valor esperado del observable \hat{A} puede calcularse sumando todos los posibles autovalores a_n multiplicados por la correspondiente probabilidad P_n de medir dicho valor.
- Es decir, el valor esperado se interpreta como el **valor promedio** de una serie de medidas de A en un conjunto de sistemas preparados idénticamente.

► **Problema ejemplo:** aplicación del postulado III

Postulado III: valor esperado

Ejemplo: medida del observable A en el estado dado por $\Psi = 1/3\psi_1 + \sqrt{8}/3\psi_2$

			N	$N(\alpha_1)$	$f(\alpha_1)$	$N(\alpha_2)$	$f(\alpha_2)$	\bar{A}
Ψ	$\xrightarrow{\text{medimos } A}$	α_2, ψ_2	1	0	0/1	1	1/1	$0 \cdot \alpha_1 + 1 \cdot \alpha_2$
Ψ	$\xrightarrow{\text{medimos } A}$	α_2, ψ_2	2	0	0/2	2	2/2	$0 \cdot \alpha_1 + 1 \cdot \alpha_2$
Ψ	$\xrightarrow{\text{medimos } A}$	α_1, ψ_1	3	1	1/3	2	2/3	$1/3 \cdot \alpha_1 + 2/3 \cdot \alpha_2$
Ψ	$\xrightarrow{\text{medimos } A}$	α_2, ψ_2	4	1	1/4	3	3/4	$1/4 \cdot \alpha_1 + 3/4 \cdot \alpha_2$
...			...					
			∞		1/9		8/9	1/9 $\cdot \alpha_1 +$ 8/9 $\cdot \alpha_2$

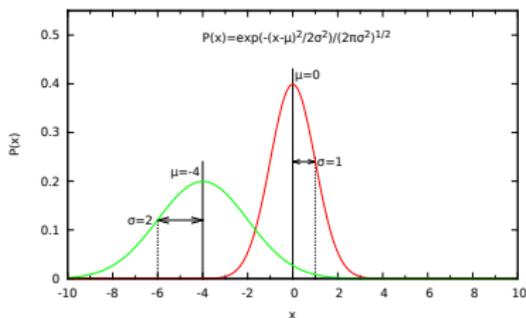
$$P(\alpha_i) = \frac{|c_i|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \lim_{N \rightarrow \infty} f(a_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(\alpha_i)}{N} \quad (1.13)$$

$$\langle A \rangle = \alpha_1 P(\alpha_1) + \alpha_2 P(\alpha_2) \quad (1.14)$$

Postulado III: imprecisión en la medida de un observable

Imprecisión en la medida de un observable \Rightarrow desviación estándar ΔA

$$\Delta A \equiv \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} \quad (1.15)$$

Ejemplo: distribución normal de probabilidad

Cuanto menor es la desviación estándar, menor es la imprecisión (incertidumbre o indeterminación) en la medida de dicho observable

Postulado III: medida simultánea de dos observables; indeterminación

Teorema: relación de indeterminación
(interdependencia de las imprecisiones en la medida simultánea de dos observables)

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \Psi \rangle \right| \quad (1.11)$$

Por tanto sólo dos operadores que conmuten (compatibles)

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0 \quad (1.12)$$

pueden ser medidos simultáneamente con absoluta precisión.

Ejemplo: La posición y el momento de una partícula no pueden ser medidos simultáneamente con absoluta precisión, pues:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \Rightarrow \Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2 \quad (1.13)$$

Cuando una de las dos magnitudes se conoce con mayor precisión, mayor es la imprecisión sobre la otra \mapsto imposibilita usar la mecánica clásica para describir estados.

Postulado III: los operadores que conmutan comparten autofunciones

Teorema

Los operadores que conmutan entre sí poseen un **conjunto de autofunciones comunes**

Conjunto completo de operadores que conmutan (CCOC)

Es un conjunto de operadores Hermíticos que:

- 1 Conmutan mutuamente entre todos ellos.
- 2 Sus autoestados comunes forman un conjunto completo y no degenerado (único).

De forma que **sus correspondientes autovalores caracterizan el estado del sistema, pues determinan los valores de los observables que pueden ser medidos simultáneamente y con absoluta precisión.**

Postulado IV

La evolución de la función de onda con el tiempo viene dada por la **ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo**:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (1.14)$$

donde \hat{H} es el **operador Hamiltoniano**, correspondiente al observable energía total del sistema.

Postulado IV: obtención de la función de onda cuando $V \neq V(t)$

Teorema: estados estacionarios del sistema

Si $V \neq V(t)$ la ecuación de Schrödinger tiene soluciones del tipo,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.14)$$

denominados **estados estacionarios**.

La parte espacial de la función de onda de un estado estacionario cumple la denominada **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo**:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.15)$$

Postulado IV: estados estacionarios

- Los estados **estacionarios** se denominan así porque ni la energía ni la densidad de probabilidad, $|\Psi|^2$, dependen del tiempo:

$$\begin{aligned} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 &= |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-iEt/\hbar}|^2 \\ &= \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \cdot e^{-iEt/\hbar} e^{iEt/\hbar} \\ &= |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \end{aligned}$$

- La solución más general a la ecuación de Schrödinger es una superposición de estados estacionarios:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \exp(-iE_n t/\hbar) \quad (1.16)$$

Repaso de conceptos del Tema 1.

Repasa los conceptos y complementalos con las siguientes fuentes
(**Química Cuántica (Bertrán y otros)**)

Postulados de la Mecánica Cuántica: §1.3, §1.4

Fundamentos matemáticos: §1.2

Resumen de conceptos: §1.5

Resumen del Tema

- 1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica
- 2 **Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo**
 - Características de los sistemas y esquema de trabajo
 - La partícula en una caja monodimensional
 - Partícula en cajas bi y tridimensionales: degeneración
 - Oscilador armónico monodimensional: tratamiento clásico
 - Oscilador armónico: tratamiento cuántico
- 3 Momento angular
- 4 Átomos hidrogenoides
- 5 Métodos aproximados
- 6 Átomos polielectrónicos
- 7 Introducción al estudio de moléculas
- 8 Simetría molecular

¿Por qué vamos a aplicar los postulados a sistemas modelo?

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 ser modelados empleando estos sistemas.

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.

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**.

Estudio de los sistemas: esquema de trabajo en química cuántica

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



2. 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.

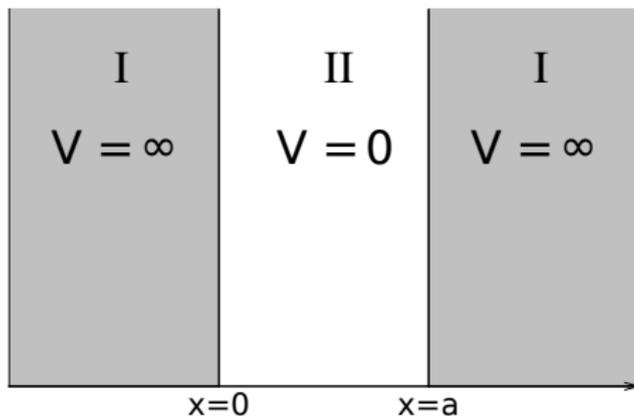


3. Análisis del espectro: **valores de E** , y de los estados: $\Psi \mapsto |\Psi|^2$

Paso 1. Descripción del problema: forma del potencial

Nuestro sistema: partícula confinada por dos barreras infinitas de energía potencial

$$\begin{aligned}
 V_{\text{I}}(x) &= \infty & x < 0 \text{ y } x > a \\
 V_{\text{II}}(x) &= V_0 (= 0) & 0 \leq x \leq a
 \end{aligned}$$



Paso 2a. Solución general de la ecuación de Schrödinger

- 1 Comenzamos dividiendo el problema en dos partes, una para cada región:

$$\text{Región I:} \quad \hat{H}_I \psi_I = E_I \psi_I \quad (2.2)$$

$$\text{Región II:} \quad \hat{H}_{II} \psi_{II} = E_{II} \psi_{II} \quad (2.3)$$

- 2 A continuación resolvemos la ecuación de la región I:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + \infty \psi_I = E_I \psi_I \quad (2.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + (\infty - E_I) \psi_I = 0 \quad (2.5)$$

$$\hookrightarrow \psi_I = 0 \quad (2.6)$$

En otras palabras, si $V = \infty$ la partícula no puede atravesar la barrera.

- 3 La solución general en la región II es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} = E \psi_{II} \quad \mapsto \quad \psi_{II}(x) = A \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + B \operatorname{sen} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \quad (2.7)$$

Paso 2b. Condiciones de contorno: espectro discreto

- ψ debe ser continua \rightarrow condiciones de contorno:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) = 0 \Rightarrow A \cos(0) + B \operatorname{sen}(0) = 0 \Rightarrow A = 0$$

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a) = 0 \Rightarrow B \operatorname{sen}(ka) = 0 \Rightarrow ka = n\pi \Rightarrow k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, \dots$$

- Como $k = \sqrt{2mE}/\hbar = n\pi/a$, tenemos que tanto ψ como E están cuantizadas:

$$\boxed{\psi_n = B \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots} \quad (2.8)$$

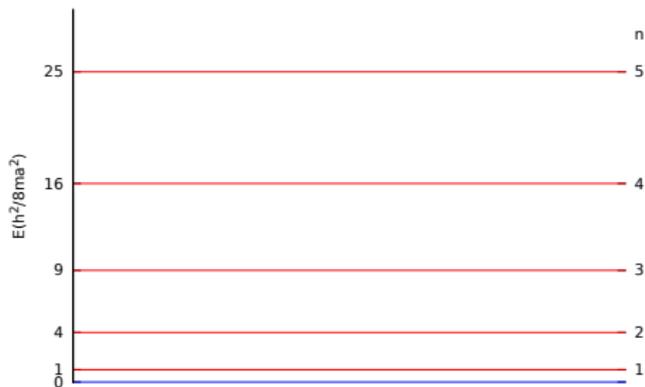
- Finalmente, determinamos B aplicando la condición de normalización de ψ .

Como $\psi \neq 0$ sólo si $0 \leq x \leq a$:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \psi(x) dx = \int_0^a \psi^*(x) \psi(x) dx = B^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx \\ &= \frac{B^2}{2} \left(x - \frac{a}{2n\pi} \operatorname{sen} \frac{2n\pi x}{a} \right) \Big|_0^a = \frac{B^2}{2} (a - 0) = \frac{B^2 a}{2} \quad \mapsto \quad B = \sqrt{\frac{2}{a}} \end{aligned}$$

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots} \quad (2.9)$$

Paso 3a. Análisis del espectro



$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- La energía más baja es distinta de cero
 \hookrightarrow energía de punto cero
 \hookrightarrow principio de indeterminación:
 $E = 0 \rightarrow p = 0 \rightarrow \Delta p = 0$, pero $\Delta x = a$.
- La separación entre dos niveles energéticos es:

$$\Delta E = (2n + 1) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (2.10)$$

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \Delta E = 0 \rightarrow \text{partícula libre}$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \Delta E = 0 \rightarrow \text{partícula clásica}$$

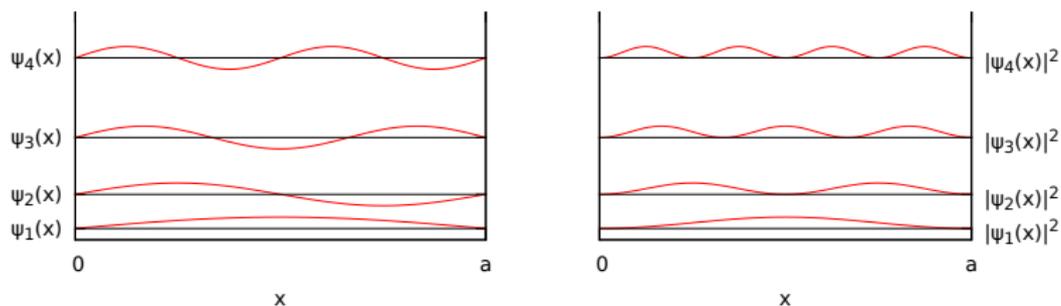
Principio de correspondencia:

El comportamiento discontinuo no se puede apreciar en sistemas macroscópicos

$\hookrightarrow h^2$ es del orden de $10^{-67} \text{ J}^2 \text{ s}^2$

\hookrightarrow cuanto mayores son a y m , más próximos están los niveles y **en partículas grandes y recintos proporcionales, la Mecánica Cuántica lleva al continuo de la Mecánica Clásica.**

Paso 3b. Análisis de la función de onda



- La densidad de probabilidad de encontrar a la partícula **no es uniforme** en toda la caja y depende del estado en cuestión.
- **Nodos**: puntos donde $\Psi=0$. El número de nodos en cada estado es $n - 1$.
- Cuando $n \rightarrow \infty$ el número de nodos es tan grande que la probabilidad de encontrar la partícula entre x y $x + \Delta x$ sería la misma para toda la caja \rightarrow límite clásico.

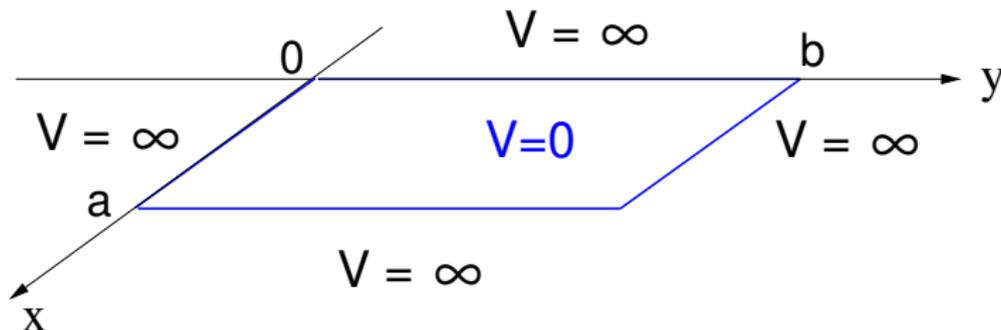
► **Problema ejemplo**: probabilidad de encontrar la partícula en cierta región de la caja

Paso 1. Descripción del problema: forma del potencial

En este caso la partícula se encuentra confinada en una caja rectangular de lados a y b :

dentro de la caja, el potencial es cero

fuera de la caja, el potencial es infinito



Paso 2. Solución de la ecuación de Schrödinger

- Como el potencial dentro de la caja es cero, el Hamiltoniano es la suma de la energía cinética en cada dirección:

$$\hat{H} = \hat{T}(x) + \hat{T}(y) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (2.11)$$

y por tanto suma de operadores independientes \rightarrow **separable**.

- Por ello la solución a la ecuación de ecuación de Schrödinger:

$$(\hat{H}(x) + \hat{H}(y))\psi(x, y) = E\psi(x, y)$$

es inmediata, pues podemos aplicar la **técnica de separación de variables** del **tema 1**:

$$\psi(x, y) = \psi(x)\psi(y)$$

$$\hookrightarrow (\hat{H}(x) + \hat{H}(y))\psi(x)\psi(y) = (E_x + E_y)\psi(x)\psi(y)$$

$$\hookrightarrow \hat{H}_x\psi(x) = E_x\psi(x), \quad \hat{H}_y\psi(y) = E_y\psi(y)$$

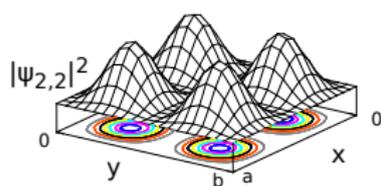
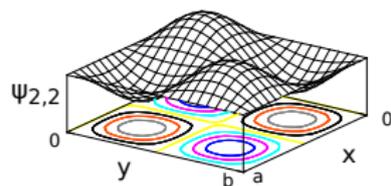
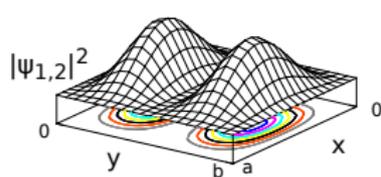
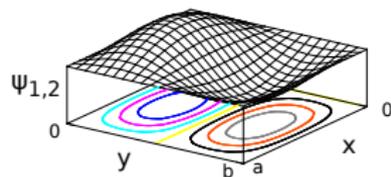
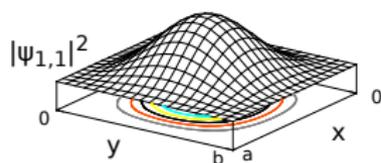
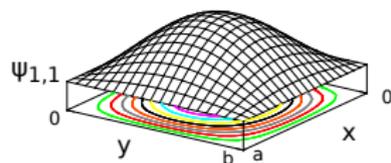
- La solución de cada ecuación es la misma que para una caja monodimensional, por tanto:

$$\psi_{n_x, n_y}(x, y) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \quad (2.12)$$

$$E_{n_x, n_y} = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{\hbar^2 n_x^2}{8ma^2} + \frac{\hbar^2 n_y^2}{8mb^2} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right), \quad n_x, n_y = 1, 2, \dots$$

Es decir: **tanto la función de onda como la energía dependen de dos números cuánticos**.

Paso 3. Análisis de la función de onda



- Se observan *líneas nodales* siempre que $n_x, n_y \neq 1$.
- En una caja bidimensional cuadrada ($a = b$) aparecen dos estados degenerados cuando $n_x \neq n_y$. La degeneración es consecuencia de la simetría del potencial causada por la simetría de la propia caja.

Caja tridimensional

La generalización a tres dimensiones es sencilla. Aplicando la técnica de separación de variables se llega a:

$$\begin{aligned}\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) &= \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \\ &= \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{b}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sqrt{\frac{2}{c}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \\ E_{n_x, n_y, n_z} &= E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)\end{aligned}\quad (2.13)$$

- Degeneración: aparecerá si al menos dos de los lados son iguales, siendo superior a dos (estados con la misma energía) si $a = b = c$.
- Aplicación como modelo: permite deducir los niveles energéticos de un gas de partículas no interactuantes.

Características del oscilador armónico en Mecánica Clásica

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

$$F = -kx = -\frac{dV(x)}{dx} \mapsto V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.14)$$

donde k se denomina *constante de fuerza*.

- La integración de la ecuación clásica del movimiento (segunda ley de Newton) conduce a:

$$x(t) = A\sin(\omega t + b) \quad (2.15)$$

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{frecuencia angular} \quad (2.16)$$

$$A\sin b : \text{elongación inicial} \quad (2.17)$$

$$A : \text{elongación máxima (amplitud)} \quad (2.18)$$

- Descripción clásica: interconversión entre energía cinética y potencial

$$x = 0 \quad V = 0 \quad T = T_{max}$$

$$x = A \quad V = V_{max} \quad T = 0$$

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

Autofunciones y autovalores de la ecuación de Schrödinger

Ecuación de Schrödinger: ecuación diferencial de orden 2 con coeficientes variables.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.19)$$

Solución (ver anexo del Tema 2)

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.20)$$

$$\psi_v(x) = N_v H_v(x) e^{-\alpha x^2/2} \quad \alpha \equiv m\omega/\hbar \quad (2.21)$$

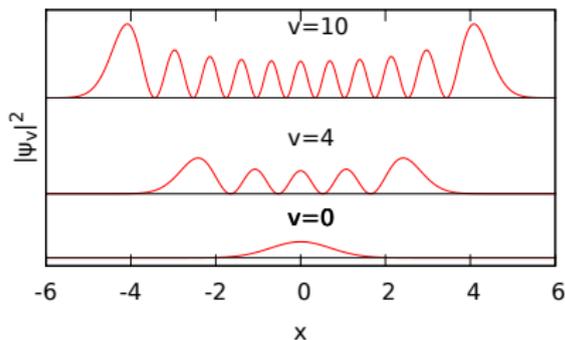
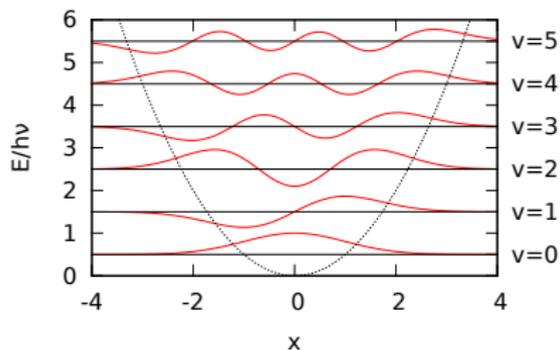
donde N_v es un factor de normalización

$$N_v = (2^v v!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4}$$

y $H_v(x)$ son los denominados **polinomios de Hermite**

v	$H_v(x)$
0	1
1	$2\alpha^{1/2}x$
2	$4\alpha x^2 - 2$
...	...

Análisis del espectro y de la función de onda



- La separación energética es constante: $E_v \propto v$.
- $E_0 \neq 0$: energía vibracional del punto cero.
- La función de onda se extiende más allá del punto de retorno clásico $E = V \leftrightarrow$ presencia de la partícula en regiones clásicamente prohibidas: efecto túnel.
- En el estado fundamental la densidad de probabilidad es máxima en el origen, pero se va desplazando hacia los extremos a medida que v aumenta (límite clásico).

► Problema ejemplo: valor esperado de la energía cinética en un oscilador armónico

Oscilador armónico tridimensional

- Para este sistema, la forma del potencial

$$\hat{V}(x, y, z) = \hat{V}(x) + \hat{V}(y) + \hat{V}(z) = \frac{1}{2}k_x^2x^2 + \frac{1}{2}k_y^2y^2 + \frac{1}{2}k_z^2z^2 \quad (2.22)$$

conduce a un Hamiltoniano separable:

$$\hat{H} = \hat{H}(x) + \hat{H}(y) + \hat{H}(z) = (\hat{T}(x) + \hat{V}(x)) + (\hat{T}(y) + \hat{V}(y)) + (\hat{T}(z) + \hat{V}(z))$$

- Por tanto, la técnica de separación de variables permite separar la ecuación de Schrödinger en tres ecuaciones similares a (2.19), de manera que:

$$\psi_{v_x, v_y, v_z} = \psi_{v_x}(x)\psi_{v_y}(y)\psi_{v_z}(z), \quad v_x, v_y, v_z = 0, 1, 2, \dots \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} E_{v_x, v_y, v_z} &= E_{v_x} + E_{v_y} + E_{v_z} \\ &= \left(v_x + \frac{1}{2}\right)h\nu_x + \left(v_y + \frac{1}{2}\right)h\nu_y + \left(v_z + \frac{1}{2}\right)h\nu_z \end{aligned} \quad (2.24)$$

Repaso de conceptos del Tema 2.

Repasa los conceptos y complématalos con las siguientes fuentes
(**Química Cuántica (Bertrán y otros)**)

Partícula en una caja monodimensional: §2.1

Partícula en una caja bidimensional y tridimensional: §2.2

Oscilador armónico: §2.3

Resumen de conceptos: §2.4

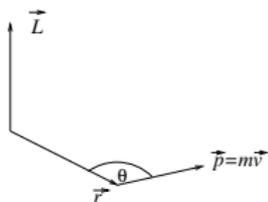
Resumen del Tema

- 1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica
- 2 Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo
- 3 Momento angular**
 - Momento angular en Mecánica Clásica
 - Tratamiento mecano-cuántico del momento angular orbital
 - Autofunciones y autovalores de \hat{L}_z y \hat{L}^2 : armónicos esféricos
 - El rotor rígido de dos partículas
- 4 Átomos hidrogenoides
- 5 Métodos aproximados
- 6 Átomos polielectrónicos
- 7 Introducción al estudio de moléculas
- 8 Simetría molecular

Definición del momento angular de una partícula en Mecánica Clásica

- Se define como el vector, \vec{L} , que resulta del **producto vectorial** entre su **vector de posición**, \vec{r} , y su **vector momento lineal** \vec{p} :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (3.1)$$



- Cuyas tres componentes cartesianas son:

$$L_x = yp_z - zp_y \quad L_y = zp_x - xp_z \quad L_z = xp_y - yp_x \quad (3.2)$$

que pueden deducirse de la expresión

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

- Y cuyo módulo viene dado por: $\|\vec{L}\| = \|\vec{r}\| \cdot \|\vec{p}\| \cdot \sin\theta_{r,p}$

Significado físico del momento angular

Momento angular y giro de una partícula: \vec{L} caracteriza el cambio de orientación de una partícula

- Su **dirección** es la del eje de giro: perpendicular al plano formado por los vectores \vec{r} y \vec{p} .
- Su **sentido** se obtiene de aplicar la regla del sacacorchos \rightarrow sentido del giro.
- Su **longitud** es tanto mayor cuanto más pronunciado es dicho giro: mayor velocidad y/o mayor desalineamiento entre \vec{r} y \vec{p} .

Momento angular y torque sobre la partícula: la derivada respecto al tiempo del momento angular de una partícula es igual al momento de la fuerza que actúa sobre ésta (torque)

$$\vec{M} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d(\vec{r} \times \vec{p})}{dt} = \vec{v} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{r} \times \vec{F} \quad (3.3)$$

Conservación del momento angular: fuerza paralela al vector de posición
 \leftrightarrow campos centrales $\leftrightarrow V = V(r)$

$$\text{Si } \vec{F} \parallel \vec{r} \Rightarrow \vec{r} \times \vec{F} = 0 = \frac{d\vec{L}}{dt} \Rightarrow \vec{L} = \text{const.}$$

Operadores del momento angular: coordenadas cartesianas

Operadores del momento angular: se usan las reglas de construcción de operadores del Tema 1

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \quad (3.4)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (3.5)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (3.6)$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (3.7)$$

Reglas de conmutación. Usando las expresiones anteriores se demuestra que:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (3.8)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0 \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (3.9)$$

- Es imposible determinar simultáneamente con absoluta precisión dos componentes cualesquiera del momento angular.
- Es posible determinar simultáneamente \hat{L}^2 y una de las componentes (\hat{L}_x , \hat{L}_y ó \hat{L}_z): autofunciones comunes.

Operadores del momento angular: **coordenadas esféricas**

Los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z y \hat{L}^2 sólo dependen de las variables angulares θ y ϕ

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\text{sen}\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (3.10)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \text{sen}\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (3.11)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (3.12)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \quad (3.13)$$

Como \hat{L}_z sólo depende ϕ , se suele abordar la determinación de las autofunciones y autovectores comunes a \hat{L}_z y \hat{L}^2 . → armónicos esféricos.

Autofunciones comunes de \hat{L}_z y \hat{L}^2 : armónicos esféricos

Determinación de las funciones propias comunes de \hat{L}_z y \hat{L}^2 y sus respectivos autovalores

$$\hat{L}_z Y = bY$$

$$\hat{L}^2 Y = cY$$

- Como \hat{L}_z y \hat{L}^2 sólo dependen de las variables angulares θ y ϕ , sus correspondientes autofunciones comunes son funciones de dichas variables:

$$-i\hbar \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \phi} = bY(\theta, \phi) \quad (3.14)$$

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right) = cY(\theta, \phi) \quad (3.15)$$

- Dado que \hat{L}_z sólo depende de ϕ podemos buscar una solución que tenga la forma:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3.16)$$

Expresión analítica de los armónicos esféricos

Introduciendo $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ en las ecuaciones (diferenciales) de autovalores de \hat{L}_z y \hat{L}^2 dadas por (3.14) y (3.15), y resolviéndolas se llega a:

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) = N_{l,m}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} \quad (3.17)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.18)$$

$$m = l, l-1, \dots, -l \quad (3.19)$$

donde P_l^m son los **polinomios asociados de Legendre** y $N_{l,m}$ es el factor de normalización

$$N_{l,m} = \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right)^{1/2}$$

Algunos armónicos esféricos

l	m	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
0	0	$(1/(4\pi))^{1/2}$
1	0	$(3/(4\pi))^{1/2} \cos\theta$
1	± 1	$\mp(3/(8\pi))^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$(5/(16\pi))^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
2	± 1	$\mp(15/(8\pi))^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$(15/(32\pi))^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

Características de los armónicos esféricos

- **Cuantización del módulo y la componente z del momento angular:**

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m} \quad \rightarrow \quad |\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (3.20)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m} \quad \rightarrow \quad |\vec{L}_z| = \hbar m \quad (3.21)$$

- Relación entre m y l : por cada valor de l hay $2l + 1$ posibles valores distintos de $m \rightarrow$ los armónicos esféricos presentan una degeneración $2l + 1$ respecto a \hat{L}^2 .
- Los armónicos esféricos forman parte de las funciones de onda que describen el movimiento de los electrones en átomos y moléculas, de ahí su importancia en Química Cuántica.
- **Notación habitual de los armónicos esféricos:** se emplea la letra s, p, d, f, \dots según el valor de $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ y un subíndice según el valor de m .
Ejemplo: $Y_{3,2} \rightarrow f_2$.
- Ver en el anexo del Tema 3 la representación gráfica de los armónicos esféricos.

Armónicos esféricos reales

- Los armónicos esféricos son funciones complejas cuando $m \neq 0 \Rightarrow \Phi(\theta) = e^{im\phi}$.
- Combinando $Y_{l,+|m|}$ con $Y_{l,-|m|}$ se obtienen dos **armónicos esféricos reales**

$$Y_{l,-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l,-|m|} - Y_{l,+|m|}) \quad Y_{l,+} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{l,-|m|} + Y_{l,+|m|}) \quad (3.22)$$

- Son autofunciones de \hat{L}^2 (combinación lineal de funciones degeneradas), pero no de \hat{L}_z .

Ejemplo: p_x, p_y usando $Y_{1,1}(\theta, \phi) = -(3/8\pi)^{1/2} \text{sen}\theta e^{i\phi}$, $Y_{1,-1}(\theta, \phi) = (3/8\pi)^{1/2} \text{sen}\theta e^{-i\phi}$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{1,1}) = \left(\frac{3}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta (e^{-i\phi} + e^{i\phi}) = \left(\frac{3}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta (\cos\phi - i\text{sen}\phi + \cos\phi + i\text{sen}\phi)$$

$$= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \cos\phi = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{x}{r}$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} + Y_{1,1}) = i \left(\frac{3}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta (e^{-i\phi} - e^{i\phi}) = i \left(\frac{3}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta (\cos\phi - i\text{sen}\phi - \cos\phi - i\text{sen}\phi)$$

$$= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \text{sen}\phi = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{y}{r}$$

► **Problema ejemplo:** combinación lineal de armónicos esféricos

Armónicos esféricos reales

- Los armónicos esféricos son funciones complejas cuando $m \neq 0 \Rightarrow \Phi(\theta) = e^{im\phi}$.
- Combinando $Y_{l,+|m|}$ con $Y_{l,-|m|}$ se obtienen dos **armónicos esféricos reales**

$$Y_{l,-} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{l,-|m|} - Y_{l,+|m|}) \quad Y_{l,+} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{l,-|m|} + Y_{l,+|m|}) \quad (3.22)$$

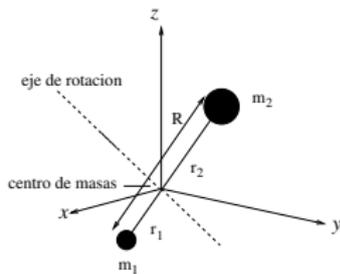
- Son autofunciones de \hat{L}^2 (combinación lineal de funciones degeneradas), pero no de \hat{L}_z .

Algunos armónicos esféricos reales

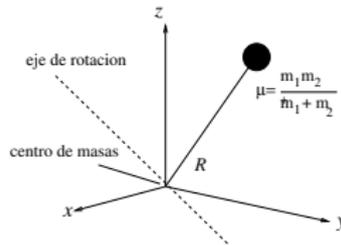
Notación	l	Expresión
s	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
p_z	1	$(3/4\pi)^{1/2} z/r$
p_x	1	$(3/4\pi)^{1/2} x/r$
p_y	1	$(3/4\pi)^{1/2} y/r$
d_{z^2}	2	$(5/16\pi)^{1/2} (2z^2 - x^2 - y^2)/r^2$
d_{xz}	2	$(15/4\pi)^{1/2} xz/r^2$
d_{yz}	2	$(15/4\pi)^{1/2} yz/r^2$
$d_{x^2-y^2}$	2	$(15/16\pi)^{1/2} (x^2 - y^2)/r^2$
d_{xy}	2	$(15/16\pi)^{1/2} xy/r^2$

El rotor rígido de dos partículas

Rotor rígido de dos partículas



Problema equivalente:
rotación de una partícula de masa μ



	Traslación	Rotación de dos 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
energía cin. translación	$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$	$T = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}$	energía cin. rotación

- Hamiltoniano: energía cinética rotacional $\rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$
- Solución ec. Schrödinger: armónicos esféricos $\rightarrow Y_{J,M}(\theta, \phi)$ $J = 0, 1, \dots$ $M = J, J-1, \dots, -J$
- Espectro: cuantización energía rotacional (degenerac. $2J+1$) $\rightarrow E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1)$

Repaso de conceptos del Tema 3.

Repasa los conceptos y compléméntalos con las siguientes fuentes
(**Química Cuántica (Bertrán y otros)**)

Momento angular en mecánica clásica: §3.1

Tratamiento mecano-cuántico del momento angular orbital: §3.2

Autofunciones y autovalores de \hat{L}_z y \hat{L}^2 : §3.3 y §3.4

El rotor rígido de dos partículas: §3.6

Resumen del Tema

- 1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica
- 2 Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo
- 3 Momento angular
- 4 **Átomos hidrogenoides**
 - Ecuación de Schrödinger para un átomo o ión hidrogenoide
 - Análisis de los orbitales hidrogenoides
 - Análisis del espectro: niveles energéticos y degeneración
 - Unidades atómicas
 - Espín
- 5 Métodos aproximados
- 6 Átomos polielectrónicos
- 7 Introducción al estudio de moléculas
- 8 Simetría molecular

Ecuación de Schrödinger

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 $+Ze$, cuya ecuación de Schrödinger es:

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2}_{\hat{T}_n(\vec{r}_n)} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2}_{\hat{T}_e(\vec{r}_e)} \underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{r}_e - \vec{r}_n\|}}_{\hat{V}_{en}(\vec{r}_n, \vec{r}_e)} \right] \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = E\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_n) \quad (4.1)$$

Paso 1. Separación del movimiento: CM + movimiento interno

- \hat{V} sólo depende de la distancia núcleo-electrón: cambio de variables $(\vec{r}_n, \vec{r}_e) \mapsto (\vec{R}, \vec{r})$

$$\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_n \vec{r}_n}{m_e + m_n} \quad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_n \quad \Rightarrow \quad \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_n) \mapsto \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (4.2)$$

- El Hamiltoniano es **separable** en ambas variables $\Rightarrow \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r})$

$$\hat{H}(\vec{r}_n, \vec{r}_e) \mapsto \hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2}_{\hat{T}_{CM}(\vec{R})} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)}_{\hat{H}_{int}(\vec{r})} \quad (4.3)$$

$$\hookrightarrow \hat{H}(\vec{R}, \vec{r})\Phi(\vec{R})\psi(\vec{r}) = (E_R + E_r)\Phi(\vec{R})\psi(\vec{r}) \quad (4.4)$$

- Donde $\Phi(\vec{R})$ y $\psi(\vec{r})$ son autofunciones de $\hat{T}_{CM}(\vec{R})$ y $\hat{H}_{int}(\vec{r})$, respectivamente:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}) = E_R \Phi(\vec{R}) \quad \text{movimiento de traslación del centro de masas} \quad (4.5)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \psi(\vec{r}) = E_r \psi(\vec{r}) \quad \text{movimiento interno núcleo-electrón} \quad (4.6)$$

Paso 2. Solución movimiento interno: $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ \hat{H}_{int} conmuta con \hat{L}^2 y \hat{L}_z (CCOC)

$$\hat{H}_{int} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right)}_{\text{E. Cin. radial}} \underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{E. potencial}} + \underbrace{\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}}_{\text{E. rotac.}} \quad (4.7)$$

↓

$$[\hat{H}_{int}, \hat{L}^2] = [\hat{H}_1(r), \hat{L}^2(\theta, \phi)] + \frac{1}{2\mu r^2} [\hat{L}^2, \hat{L}^2] = 0 \quad (4.8)$$

$$[\hat{H}_{int}, \hat{L}_z] = [\hat{H}_1(r), \hat{L}_z(\phi)] + \frac{1}{2\mu r^2} [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0 \quad (4.9)$$

Buscamos autofunciones comunes simultáneas de los tres operadores

Paso 2. Solución movimiento interno: $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$

- Probamos $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ como autofunción de \hat{H} :

$$\hat{H}R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \stackrel{?}{=} E R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\left[\hat{H}_1 R(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R(r) \right] \cancel{Y_{lm}(\theta, \phi)} = E R(r) \cancel{Y_{lm}(\theta, \phi)}$$

- Resolviendo la ecuación anterior se obtiene R_{nl}

$$\begin{array}{l} R_{nl}(r) = N_{nl} P_{nl}(r) e^{-\alpha_n r} \\ N_{nl} : \text{factor de normalización} \\ P_{nl} : \text{polinomio en } r \end{array} \quad E_n = \frac{-Z^2 \mu e^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \begin{cases} n = 1, 2, \dots \\ l = 0, 1, \dots, n-1 \\ m = l, l-1, \dots, -l \end{cases} \quad (4.10)$$

- Comprobamos que $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ es también autofunción de \hat{L}^2 y \hat{L}_z con los autovalores correspondientes al armónico esférico

$$\hat{L}^2(\theta, \phi) R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = R(r) \hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.11)$$

$$\hat{L}_z(\phi) R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = R(r) \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.12)$$

Caracterizando orbitales hidrogenoides: autovalores del CCOC

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Los orbitales hidrogenoides están definidos por los números cuánticos n , l y m , por lo que se suelen designar con la notación $|nlm\rangle$

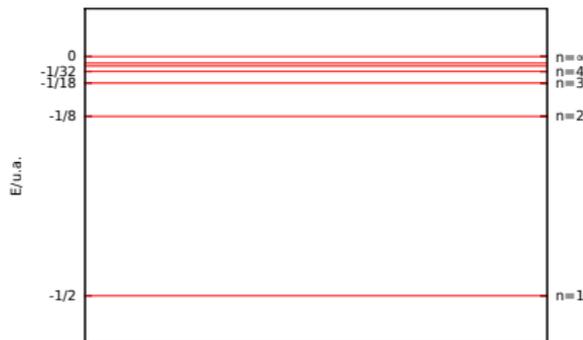
Otra notación muy empleada consiste en designar al orbital con el número n seguido de la notación introducida para el armónico esférico. **Ejemplo:** $|310\rangle \rightarrow 3p_0$.

Cada uno de los números cuánticos n , l y m determina el valor esperado de cada uno de los tres observables cuyos valores pueden ser medidos con precisión de forma simultánea, puesto que sus correspondientes operadores, \hat{H} , \hat{L}^2 y \hat{L}_z componen un CCOC.

n :	número cuántico principal	determina $E \propto -1/n^2$	$\hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm}$
l :	número cuántico angular	determina $L^2 = l(l+1)\hbar^2$	$\hat{L}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}$
m :	número cuántico azimutal	determina $L_z = m\hbar$	$\hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm}$

Orbitales hidrogenoides reales = $R_{nl} \times$ armónicos esféricos reales

Niveles energéticos y degeneración



n	l	Tipo	m	g_n	E_n (u. a.)
1	0	s	0	1	$-Z^2/2$
2	0	s	0	4	$-Z^2/8$
2	1	p	-1, 0, 1		
3	0	s	0	9	$-Z^2/18$
3	1	p	-1, 0, 1		
3	2	d	-2, -1, 0, 1, 2		
4	0	s	0	16	$-Z^2/32$
4	1	p	-1, 0, 1		
4	2	d	-2, -1, 0, 1, 2		
4	3	f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3		

- **La energía está cuantizada** → **espectro discreto**.
 ↪ la energía de un nivel cambiada de signo = potencial de ionización del nivel
 ↪ 13,6 eV para el estado fundamental.
- **Separación entre niveles**: disminuye a medida que n aumenta.
- **Degeneración**: E no depende de m (potencial central) ni de l (potencial Coulombiano).
 Por cada n : $n - 1$ posibles valores de l
 Por cada l : $2l + 1$ posibles valores de m
 ↪ La degeneración de cada nivel es $g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$

Unidades atómicas

- En la resolución de la ecuación de Schrödinger para átomos y moléculas es necesario arrastrar toda una serie de constantes.
- Para evitarlo se introduce un nuevo sistema de unidades, denominadas **unidades atómicas** (u.a.), en las que:

La unidad de masa es la del electrón $\mapsto m_e = 1$ u.a.

La unidad de carga es la del protón $\mapsto e = 1$ u.a.

La unidad de momento angular es $\hbar \mapsto \hbar = 1$ u.a.

La unidad de longitud es el **Bohr** $a_0 \equiv \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} \mapsto a_0 = 1$ u.a. = 0,529177 Angstrom

La unidad de energía es el Hartree $E_h \equiv \frac{m_e e^4}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \mapsto E_h = 1$ u.a. = $4,35975 \cdot 10^{-18}$ J.

- Así, en el caso de átomos hidrogenoides, la expresión del Hamiltoniano y sus correspondientes autovalores suponiendo masa nuclear infinita ($\mu \rightarrow m_e$) se simplifica al usar unidades atómicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (\text{en u.a.}) \quad (4.13)$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (\text{en u.a.}) \quad (4.14)$$

- En el apéndice I.B. de “Química Cuántica” (Bertrán y otros) puede consultarse la definición de todas las magnitudes fundamentales en el sistema de unidades atómicas, así como el factor de conversión al sistema internacional.

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.

Introducción del espín en Mecánica Cuántica

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.

Tratamiento teórico del espín

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

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (4.15)$$

y obedecen las siguientes reglas de conmutación:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \quad (4.16)$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = 0 \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = 0 \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (4.17)$$

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

$$\vec{\mu}_S = -g_e \frac{e}{2m_e c} \vec{S} \quad (4.18)$$

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

Tratamiento teórico del espín

- De las reglas de conmutación (4.16)-(4.17) se deduce que **las autofunciones comunes de \hat{S}^2 y \hat{S}_z cumplen las siguientes ecuaciones de autovalores:**

$$\hat{S}^2|s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2|s, m_s\rangle; \quad s = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad (4.15)$$

$$\hat{S}_z|s, m_s\rangle = m_s\hbar|s, m_s\rangle; \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (4.16)$$

es decir **el módulo y la componente z del momento angular de espín están cuantizados.**

- 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 ($s = 1/2$).
- Por tanto, para estas tres partículas ($s = 1/2$), las ecuaciones anteriores se reducen a:

$$\hat{S}^2|1/2, m_s\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|1/2, m_s\rangle \quad (4.17)$$

$$\hat{S}_z|1/2, m_s\rangle = m_s\hbar|1/2, m_s\rangle; \quad m_s = \pm 1/2 \quad (4.18)$$

donde **las autofunciones $|1/2, 1/2\rangle$ y $|1/2, -1/2\rangle$ forman una base completa ortonormal para el grado de libertad del espín:**

$$\langle 1/2, +1/2 | 1/2, +1/2 \rangle = 1 = \langle 1/2, -1/2 | 1/2, -1/2 \rangle \quad (4.19)$$

$$\langle 1/2, +1/2 | 1/2, -1/2 \rangle = 0 = \langle 1/2, -1/2 | 1/2, +1/2 \rangle \quad (4.20)$$

Funciones α y β

- Es común representar las autofunciones de \hat{S}^2 y \hat{S}_z mediante la siguiente notación:

$$|\alpha\rangle \equiv |1/2, +1/2\rangle \quad |\beta\rangle \equiv |1/2, -1/2\rangle \quad (4.21)$$

de forma que las ecuaciones del apartado anterior pueden escribirse de la siguiente forma:

$$\hat{S}^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\alpha\rangle \quad \hat{S}^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\beta\rangle \quad \hat{S}_z|\alpha\rangle = +\frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle \quad \hat{S}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle \quad (4.22)$$

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \quad (4.23)$$

- 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.

Espín-orbitales

La función de onda que especifica el estado de un electrón depende, pues, de las tres coordenadas de posición x , y , z , y también del estado del espín del electrón.

↪ ¿Qué efecto tiene en las funciones de onda y valores de la energía?

- 1 En el tratamiento aproximado no relativista el espín se introduce expresando la función de onda del electrón como el producto

$$\chi = \psi\sigma \quad (4.24)$$

denominado **espín-orbital**, donde ψ es un orbital hidrogenoide y $\sigma = \alpha$ ó β .

- 2 Despreciando la interacción entre el momento angular de espín y el momento angular orbital del electrón (ver Tema 6) el operador Hamiltoniano del átomo de hidrógeno es independiente del espín, de forma que:

$$\hat{H}\chi = \hat{H}\psi\sigma = \sigma\hat{H}\psi = E\psi\sigma = E\chi \quad (4.25)$$

de forma que obtenemos las mismas energías deducidas sin considerar el espín.

- 3 Bajo dicha aproximación la única diferencia al considerar el espín es duplicar el número de estados posibles con la misma energía: $\psi \mapsto \psi\alpha, \psi\beta$

↪ La degeneración de los niveles de energía del átomo de hidrógeno pasa a ser $2 \times n^2$.

Repaso de conceptos del Tema 4.

Repasa los conceptos y complementalos con las siguientes fuentes
(**Química Cuántica (Bertrán y otros)**)

Ecuación de Schrödinger para un átomo o ión hidrogenoide: §4.1

Análisis de los orbitales hidrogenoides y del espectro: §4.2

Espín electrónico: §4.3

Resumen del Tema

- 1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica
- 2 Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo
- 3 Momento angular
- 4 Átomos hidrogenoides
- 5 Métodos aproximados**
 - Ecuación de Schrödinger y sistemas de interés químico
 - El método variacional
 - Método variacional lineal
 - Teoría de perturbaciones
- 6 Átomos polielectrónicos
- 7 Introducción al estudio de moléculas
- 8 Simetría molecular

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

Resolución de la ecuación de Schrödinger

- 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:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_{(1)}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{(2)}^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (5.1)$$

- Debido a ello la ecuación de Schrödinger no se puede resolver analíticamente.

Métodos aproximados

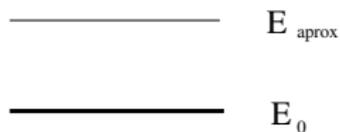
- En estos casos es necesario recurrir a técnicas matemáticas para obtener una solución aproximada a dicha ecuación.
- Para los estados estacionarios de un potencial independiente del tiempo dos de las más usadas son:
 - El método variacional.
 - La teoría de perturbaciones independiente del tiempo.

Fundamento del método variacional

El método variacional se basa en el teorema variacional, el cual establece que:

El valor esperado de la energía obtenido a partir de una función aproximada, Φ , que cumpla con las condiciones de contorno del problema, es superior a la energía exacta del estado fundamental E_0 :

$$E_{\text{aprox}} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0 \quad (5.2)$$



donde la igualdad sólo se cumple si Φ es la función de onda del estado fundamental Ψ_0 .

Criterio de calidad de las funciones de prueba

- El teorema variacional indica que **una función aproximada es tanto mejor desde el punto de vista energético cuanto menor es el valor esperado de la energía que proporciona.**
- El hecho de que sea la mejor función de prueba desde el punto de vista energético no implica que lo sea para otros observables.

Implementación del método variacional

El método variacional

Basándose en el criterio anterior la estrategia del método variacional consiste en:

- a) Introducir **parámetros ajustables** ($\alpha_1, \alpha_2, \dots$) en la expresión de una **función de prueba** adecuada:

$$\Phi \mapsto \Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$$

- b) Obtener la expresión del valor esperado de la energía en función de dichos parámetros:

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \frac{\langle \Phi(\{\alpha_i\}) | \hat{H} | \Phi(\{\alpha_i\}) \rangle}{\langle \Phi(\{\alpha_i\}) | \Phi(\{\alpha_i\}) \rangle} \quad (5.3)$$

- c) El **valor** de dichos parámetros se determina **minimizando** el correspondiente **valor esperado de la energía** respecto de cada uno de ellos. Por tanto, como condición necesaria debe cumplirse que:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0 \quad (5.4)$$

Ejemplo práctico del método variacional

Calcularemos mediante el método variacional la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno utilizando $\Psi(r) = e^{-ar^2}$ como función de prueba (r en u.a.; $a > 0$)

Recordemos la secuencia de pasos a seguir para aplicar el método variacional:

$$E(a) = \frac{\langle \Psi(a) | \hat{H} | \Psi(a) \rangle}{\langle \Psi(a) | \Psi(a) \rangle} \mapsto \frac{dE(a)}{da} = 0 \mapsto a_{opt} \mapsto E(a_{opt})$$

- Solape: $\langle \Psi(a) | \Psi(a) \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr r^2 e^{-2ar^2} = \sqrt{\frac{\pi^3}{8a^3}}$

- Energía de atracción electrón-núcleo:

$$V_{Ne}(a) = \langle \Psi(a) | -1/r | \Psi(a) \rangle = - \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr r e^{-2ar^2} = -\frac{\pi}{a} \text{ u.a.}$$

- Energía cinética: $\nabla^2 \Psi = (4a^2 r^2 - 6a)e^{-ar^2} \mapsto T(a) = \langle \Psi(a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi(a) \rangle = 3\sqrt{\frac{\pi^3}{32a}} \text{ u.a.}$

- Por tanto: $E(a) = T(a) + V_{Ne}(a) = \frac{3\sqrt{2\pi a^3/2} - 8a}{\sqrt{8\pi a}} \text{ u.a.}$

- Derivando respecto al parámetro variacional e igualando a cero se tiene que:

$$0 = \frac{dE(a)}{da} = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi a}} \mapsto a_{opt} = \frac{8}{9\pi} \mapsto E(a_{opt}) = -\frac{4}{3\pi} = -0,4244 \text{ u.a.} > E(1s) = -0,5 \text{ u.a.}$$

Fundamento: funciones variacionales lineales

Las funciones variacionales lineales: $\Phi = \sum_{i=1}^n c_i f_i = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n$

son un tipo de función de prueba especialmente útil en Química Cuántica, pues:

- 1 Permiten expresar el problema variacional (minimización del valor esperado de la energía) de forma matricial \rightarrow fácil de traducir a lenguajes de programación informática.
- 2 Permiten mejorar la calidad de la aproximación de forma sistemática.

Desarrollo \rightarrow objetivo: $\{c_i, E_i\}$

Paso 1: energía en función de los coeficientes de la combinación lineal

Introduciendo la función de prueba (consideramos funciones f_i reales para simplificar)

$$\sum_{i=1}^n c_i f_i = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \cdots + c_n f_n \quad (5.5)$$

en la expresión del valor esperado de la energía se tiene que:

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij}} = \frac{c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + \cdots + c_n^2 H_{nn}}{c_1^2 S_{11} + c_1 c_2 S_{12} + \cdots + c_n^2 S_{nn}} \quad (5.6)$$

$$H_{ij} = \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle \quad \text{representación matricial de } \hat{H} \text{ en la base } \{f_i\} \quad (5.7)$$

$$S_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle \quad \text{matriz de solape en la base } \{f_i\} \quad (5.8)$$

Con funciones $\{f_i\}$ reales, las matrices \mathbf{H} y \mathbf{S} son simétricas: $H_{ij} = H_{ji}$, $S_{ij} = S_{ji}$ \rightarrow menor número de integrales a evaluar.

Desarrollo \rightarrow objetivo: $\{c_i, E_i\}$

Paso 2: minimización de la energía respecto de los coeficientes \rightarrow **ecuación secular**
 $Hc = ESc$

Derivando (5.6) respecto a cada coeficiente e igualando a cero \rightarrow sistema de n ecuaciones

$$\begin{aligned}c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + \cdots c_n(H_{1n} - ES_{1n}) &= 0 \\c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + \cdots c_n(H_{2n} - ES_{2n}) &= 0 \\&\vdots \\c_1(H_{n1} - ES_{n1}) + c_2(H_{n2} - ES_{n2}) + \cdots c_n(H_{nn} - ES_{nn}) &= 0\end{aligned}\tag{5.9}$$

Desarrollo \rightarrow objetivo: $\{c_i, E_i\}$

Paso 3: solución no trivial \rightarrow determinante secular = 0 \leftrightarrow $|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0$

Para que el sistema de ecuaciones anterior tenga solución distinta de la trivial ($c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$) es necesario que el determinante de los coeficientes, denominado determinante secular, valga cero:

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - ES_{11}) & (H_{12} - ES_{12}) & \cdots & (H_{1n} - ES_{1n}) \\ (H_{21} - ES_{21}) & (H_{22} - ES_{22}) & \cdots & (H_{2n} - ES_{2n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ (H_{n1} - ES_{n1}) & (H_{n2} - ES_{n2}) & \cdots & (H_{nn} - ES_{nn}) \end{vmatrix} = 0 \quad (5.10)$$

Aplicación de la metodología: esquema de trabajo

En definitiva, éstos son los **pasos a seguir para aplicar el método variacional usando funciones lineales**:

- 1 Evaluar $H_{ij} = \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle$ y $S_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle$.
- 2 Construir el determinante secular e igualarlo a cero:

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0$$

- 3 Al desarrollar el determinante se obtiene una ecuación de grado n en E : al resolverla dará n valores diferentes de la energía:
 $E_0 \geq E_0^{ex}, E_1 \geq E_1^{ex}, \dots, E_n \geq E_n^{ex}$
- 4 Sustituir cada valor E_i en la ecuación secular y resolverla: se obtienen los coeficientes $\{c_i\}$ de la función de onda de prueba que aproxima la correspondiente autofunción de \hat{H} .
- 5 Sin embargo, al ser cero el determinante secular, una de las filas de la ecuación secular es combinación lineal de las otras
 \hookrightarrow sólo es posible obtener $n - 1$ coeficientes
 \hookrightarrow el restante puede obtenerse de la condición de normalización

Ejemplo práctico del método variacional lineal con $\Psi = c_1 f_1 + c_2 f_2$

Aplica el método variacional lineal para determinar los coeficientes y las energías de funciones de prueba del tipo $\Psi = c_1 f_1 + c_2 f_2$ para el caso particular en que f_1 y f_2 sean funciones reales que satisfacen las siguientes condiciones:

$$H_{11} = H_{22} = \alpha \quad S_{11} = S_{22} = 1 \quad (5.11)$$

$$H_{12} = H_{21} = \beta \quad S_{12} = S_{21} = S \quad (5.12)$$

La condición de que el determinante secular sea cero para este caso particular adopta la forma:

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & (\beta - ES) \\ (\beta - ES) & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0 \quad (5.13)$$

cuya resolución conduce a los dos valores aproximados de la energía dados por

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (5.14)$$

Introduciendo cada uno de los valores anteriores de la energía en la ecuación secular, y usando la condición de normalización de Ψ se obtienen los coeficientes c_1 y c_2 para las correspondientes funciones, cuyas expresiones son

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}(f_1 + f_2) \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(f_1 - f_2) \quad (5.15)$$

Fundamento del método de perturbaciones

Partimos de un Hamiltoniano de orden cero del que conocemos sus autofunciones y autovalores

$$\hat{H}^0 f_n = \varepsilon_n f_n \quad (5.16)$$

Si perturbamos el sistema con el hamiltoniano \hat{H}'

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (5.17)$$

es posible expresar las autofunciones y autovalores del Hamiltoniano perturbado \hat{H}

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (5.18)$$

utilizando las autofunciones y autovalores de \hat{H}^0 para expandir los de \hat{H} .

$$\psi_n = \psi_n(f_1, f_2, \dots) \quad (5.19)$$

$$E_n = E_n(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots) \quad (5.20)$$

Resultados del método

Punto de partida: desarrollo en serie de la energía y la función de onda

$\psi_n^{(k)}$ y $E_n^{(k)}$ denotan las *correcciones de orden* $k = 1, 2, \dots$ a la función de onda y la energía:

$$\psi_n = f_n + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots + \psi_n^{(k)} + \dots \quad (5.21)$$

$$E_n = \varepsilon_n + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots + E_n^{(k)} + \dots \quad (5.22)$$

El método de perturbaciones (**ver anexos II y III del Tema 5**) permite escribir $\psi_n^{(k)}$ y $E_n^{(k)}$ en función de las autofunciones y autovalores de \hat{H}^0 :

Aproximación de primer orden a la energía y la función de onda

$$E_n^{(1)} = \langle f_n | \hat{H}' | f_n \rangle \quad \psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n}^{\infty} \frac{\langle f_m | \hat{H}' | f_n \rangle}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)} f_m \quad (5.23)$$

Aproximación de segundo orden a la energía

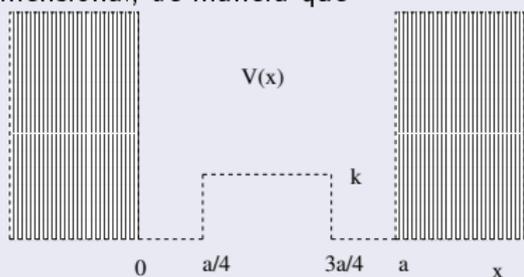
$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle f_n | \hat{H}' | f_m \rangle|^2}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)} \quad (5.24)$$

El método perturbativo proporciona aproximaciones a la energía que pueden ser mayores o menores que la energía exacta.

Ejemplo práctico del método de perturbaciones (partícula en una caja)

Considere una partícula en una caja de potencial monodimensional, de manera que

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, & 0 \leq a/4 \text{ y } 3a/4 \leq x \leq a \\ V(x) &= k, & a/4 < x < 3a/4 \\ &= \infty & x < 0, x > a \end{aligned}$$



donde k es una constante. Utilizando la partícula en una caja monodimensional como sistema no perturbado, calcule la correspondiente corrección de primer orden de la energía para el estado fundamental.

- 1 Autofunciones y autovalores del Hamiltoniano de orden cero (partícula en una caja):

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad f_n = \sqrt{2/a} \operatorname{sen}(n\pi x/a), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- 2 Aplicando teoría de perturbaciones a primer orden:

$$E_1^{(1)} = \langle f_1 | \hat{H}' | f_1 \rangle = \frac{2k}{a} \int_{a/4}^{3a/4} \operatorname{sen}^2(\pi x/a) dx = \boxed{\frac{k(\pi + 2)}{2\pi}}$$

Repaso de conceptos del Tema 5.

Repasa los conceptos y complementalos con las siguientes fuentes
(**Química Cuántica (Bertrán y otros)**)

Método variacional: §5.1

Funciones variacionales lineales: §5.2

Método de perturbaciones: §5.3

Resumen del Tema

- 1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica
- 2 Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo
- 3 Momento angular
- 4 Átomos hidrogenoides
- 5 Métodos aproximados
- 6 Átomos polieletrónicos**
 - Sistemas de partículas idénticas
 - Métodos químico-cuánticos en átomos multieletrónicos
 - Aproximación orbital: configuraciones electrónicas
 - Método Hartree-Fock
 - Correlación electrónica: términos
 - Interacción espín-órbita: niveles y estados
- 7 Introducción al estudio de moléculas

Indistinguibilidad de partículas idénticas

Sistema de partículas idénticas: todas tienen las mismas propiedades físicas: masa, carga, etc.

Clave en Química Cuántica: los electrones de átomos y moléculas son sistemas así.

En Mecánica Cuántica las partículas idénticas son indistinguibles

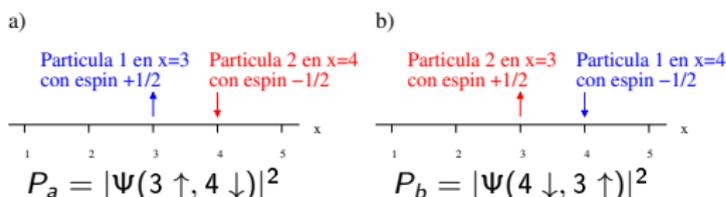
Al contrario que en Mecánica Clásica es imposible distinguir las siguiendo su trayectoria debido al principio de indeterminación de Heisenberg.

Simetría de intercambio

Cualquier observable de un sistema debe ser invariante respecto al intercambio de partículas idénticas.

Consecuencias de la indistinguibilidad para la densidad de probabilidad

Ejemplo unidimensional con dos partículas:



$$P_a = P_b \Rightarrow |\Psi(3 \uparrow, 4 \downarrow)|^2 = |\Psi(4 \downarrow, 3 \uparrow)|^2$$

Dos posibilidades:

$$\Psi(3 \uparrow, 4 \downarrow) = \Psi(4 \downarrow, 3 \uparrow) \quad \text{Simétrica}$$

$$\Psi(3 \uparrow, 4 \downarrow) = -\Psi(4 \downarrow, 3 \uparrow) \quad \text{Antisimétrica}$$

Extendiendo lo anterior a más de dos partículas en el espacio tridimensional ($\tau_i = \mathbf{r}_i, m_{s,i}$):

$$|\Psi(\tau_1, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N)|^2 = |\Psi(\tau_1, \dots, \tau_j, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N)|^2 \quad \forall i, j = 1, 2, \dots, N \quad (6.1)$$

De (6.1) se deduce que sólo hay dos posibilidades para el comportamiento de Ψ cuando se intercambian las coordenadas de dos partículas idénticas:

$$\Psi(\tau_1, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N) = \Psi(\tau_1, \dots, \tau_j, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N) \quad \text{Simétrica} \quad (6.2)$$

$$\Psi(\tau_1, \dots, \tau_i, \dots, \tau_j, \dots, \tau_N) = -\Psi(\tau_1, \dots, \tau_j, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N) \quad \text{Antisimétrica} \quad (6.3)$$

Principio de antisimetría

Postulado de simetrización

Un determinado tipo de partículas debe poseer funciones de onda de un sólo tipo respecto al intercambio: o bien simétricas o bien antisimétricas; pero no puede cambiar de uno a otro.

Principio de antisimetría de Pauli: Wolfgang Pauli demostró mediante la Mecánica Cuántica relativista que:

- Las partículas con espín semientero ($s = 1/2, 3/2, \dots$ etc.), denominadas *fermiones*, requieren funciones de onda *antisimétricas*.
- Las partículas con espín entero ($s = 0, 1, 2, \dots$ etc.), denominadas *bosones*, requieren funciones de onda *simétricas*.

lo que coincide con la evidencia experimental.

Debido a esto no es posible encontrar dos electrones (o fermiones, en general) con el mismo valor de m_s en el mismo punto del espacio, pues:

$$\Psi(\tau_1, \tau_1, \tau_3, \dots, \tau_N) = -\Psi(\tau_1, \tau_1, \tau_3, \dots, \tau_N) \Leftrightarrow \Psi(\tau_1, \tau_1, \tau_3, \dots, \tau_N) = 0$$

Como Ψ es continua \Rightarrow la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo espín muy próximos entre sí es muy pequeña.

El operador Hamiltoniano de átomos multieletrónicos no es separable

El operador Hamiltoniano de un átomo con N electrones no es separable debido al término \hat{V}_{ee}

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{(i)}^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i}}_{\hat{V}_{en}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \quad (6.4)$$

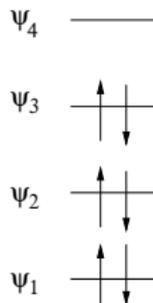
Aunque no es posible resolver de forma exacta $\hat{H}_e \Psi = E \Psi$ en átomos multieletrónicos, podemos:

- Usar un Hamiltoniano aproximado $\hat{H}_e \approx \hat{H}_{indep} \rightarrow$ aproximación orbital
- Emplear una función de onda aproximada (det. Slater) $\Psi \approx \Psi_{det}$ y aplicar el método variacional \rightarrow método Hartree-Fock.
- Averiguar qué operadores forman junto con \hat{H}_e un CCOC, pues sus autovalores **determinan cada estado** del sistema.

La aproximación orbital es la base del principio de construcción

La aproximación orbital es la base del **principio de construcción**:

*La **configuración electrónica del estado fundamental** se obtiene “llenando” los orbitales con los N electrones del átomo según su orden energético y respetando el principio de exclusión de Pauli: “dos electrones compartiendo el mismo orbital deben tener espines distintos”.*



La aproximación orbital es la base del principio de construcción

La aproximación orbital es la base del **principio de construcción**:

*La **configuración electrónica del estado fundamental** se obtiene “llenando” los orbitales con los N electrones del átomo según su orden energético y respetando el principio de exclusión de Pauli: “dos electrones compartiendo el mismo orbital deben tener espines distintos”.*

- La aplicación del principio de construcción permite explicar muchas de las tendencias observadas en la Tabla Periódica.
- Sin embargo, como veremos a continuación, es la justificación químico-cuántica del método orbital la que permite responder a las preguntas:
 - 1 ¿En qué se basa el principio de construcción y cuáles son sus limitaciones?
 - 2 ¿Qué es una configuración electrónica?
 - 3 ¿Cómo se obtienen los orbitales y sus energías?
 - 4 ¿Cuál es el origen del principio de exclusión de Pauli?

Fundamento del método orbital: Hamiltoniano aproximado separable

El operador Hamiltoniano se aproxima a una suma de hamiltonianos monoeléctricos con potenciales efectivos centrales (V_{ef} depende de r , pero no de θ, ϕ)

$$\hat{H}_e \xrightarrow{\text{aprox}} \hat{H}_{indep} = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \cdots + \hat{h}(\mathbf{r}_N) \quad (6.5)$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{ef}(r) \quad (6.6)$$

Orbitales y energías se obtienen resolviendo las ecuaciones monoeléctricas

Como consecuencia de la aproximación $\hat{H}_e \mapsto \hat{H}_{indep}$ tenemos que:

- 1 El Hamiltoniano aproximado es separable \rightarrow ecuación de Schrödinger monoeléctrica, cuya resolución proporciona los orbitales, ψ , y sus energías, ε

$$\hat{h}(\mathbf{r})\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nl} \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) \quad (6.7)$$

- 2 Como $\hat{V}_{ef}(r)$ no depende de $\theta, \phi \Rightarrow$ orbital = parte radial(r) \times armónico esférico(θ, ϕ)

$$\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (6.8)$$

- 3 La parte radial \neq a la del hidrógeno, pero los números cuánticos siguen obedeciendo:

$$n = 1, 2, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n-1 \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l \quad m_s = \pm 1/2 \quad (6.9)$$

- 4 El espín se introduce multiplicando cada orbital por una función de espín = espín-orbital

$$\chi = \psi \cdot \sigma, \quad \sigma = \alpha (m_s = +1/2) \text{ ó } \beta (m_s = -1/2) \quad (6.10)$$

En lo sucesivo representaremos un espín-orbital mediante el siguiente esquema

$\boxed{\uparrow}$ Caja = orbital(n, l, m), flecha arriba $\sigma = \alpha$, flecha abajo $\sigma = \beta$.

Función de onda multielectrónica: determinante de Slater (I)

La función de onda no puede ser un producto de espín-orbitales, pues no es antisimétrica

Ejemplo: dos electrones y dos espín-orbitales χ_a, χ_b . ($\tau_1 = (\mathbf{r}_1, m_{s1}) \equiv 1$, $\tau_2 = (\mathbf{r}_2, m_{s2}) \equiv 2$).

- 1 Función de partida: $\Psi(1, 2) = \chi_a(1)\chi_b(2)$
- 2 Intercambio de partículas $1 \leftrightarrow 2$: $\Psi(2, 1) = \chi_a(2)\chi_b(1)$
- 3 Como $\chi_a(1)\chi_b(2) \neq \pm\chi_a(2)\chi_b(1)$, Ψ no es antisimétrica, ni simétrica.

Combinando productos de espín-orbitales podemos construir funciones antisimétricas: determinante de Slater

- 1 Función de partida ($1/\sqrt{2}$ es un factor de normalización)

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_a(2)\chi_b(1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_a(1) & \chi_b(1) \\ \chi_a(2) & \chi_b(2) \end{vmatrix}$$

- 2 Intercambio de partículas $1 \leftrightarrow 2$

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a(2)\chi_b(1) - \chi_a(1)\chi_b(2))$$

- 3 Comprobamos que $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$

$$-\Psi(2, 1) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a(2)\chi_b(1) - \chi_a(1)\chi_b(2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_a(2)\chi_b(1)) = \Psi(1, 2)$$

Función de onda multielectrónica: determinante de Slater (II)

La función de onda en la aproximación orbital es un determinante de Slater.

- Generalización a N electrones: filas \rightarrow coordenadas, columnas \rightarrow espín-orbitales

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_a(1) & \chi_b(1) & \cdots & \chi_k(1) \\ \chi_a(2) & \chi_b(2) & \cdots & \chi_k(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_a(N) & \chi_b(N) & \cdots & \chi_k(N) \end{vmatrix} = |\chi_a(1)\chi_b(2)\cdots\chi_k(N)|$$

- Si el determinante posee dos espín-orbitales iguales (dos columnas iguales) se anula. Como $\chi = \psi \cdot \sigma \Rightarrow$ **dos electrones compartiendo el mismo orbital ψ , deben tener espines distintos: principio de exclusión de Pauli.**
- Dicho principio tiene un gran impacto en la estructura electrónica de los átomos y, por ende, en la propia existencia de la Tabla Periódica.
- En lo sucesivo representaremos determinantes de Slater mediante esquemas como éste

$$|\psi_a(1)\alpha(1)\psi_a(2)\beta(2)\psi_b(3)\alpha(3)| = |\psi_a\bar{\psi}_a\psi_b| \Rightarrow \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow}$$

Energía de un estado en la aproximación orbital

Estado de un átomo en la aproximación orbital \Rightarrow determinante de Slater:

definido indicando cuántos electrones y con qué espín ocupan cada orbital, sometidos al principio de exclusión de Pauli.

En la aproximación orbital, además, se cumple lo siguiente:

- 1 La energía de un estado (determinante de Slater) es la suma de las autoenergías de sus orbitales ocupados: $E_{\text{aprox. orbital}} = \varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_N$

Ejemplo: $\begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline 1s & 2s \\ \hline \end{array} \Rightarrow \Psi = |\psi_{1s}\overline{\psi_{1s}}\psi_{2s}| \Rightarrow E = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} = 2 \cdot \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}$

- 2 Las energías de los orbitales sólo dependen de n y l (ε_{nl})
 \hookrightarrow orbitales con igual n y l y distinto m_l tienen la misma energía (están degenerados)

Subcapa: orbitales con igual n y l , y distinto m_l . **Capa:** orbitales con igual n y distintos l y m_l .

Ejemplo: Capa 2 $\begin{cases} \text{subcapa } 2s (n=2, l=0) : \text{ orbital } 2s \\ \text{subcapa } 2p (n=2, l=1) : \text{ orbitales } 2p_1, 2p_0, 2p_{-1} \rightarrow \text{ misma energía} \end{cases}$

Según el número de orbitales ocupados por electrones en cada subcapa se habla de

Subcapa cerrada: todos sus orbitales están doblemente ocupados; si no: **subcapa abierta.**

Las configuraciones electrónicas surgen de orbitales degenerados

Como consecuencia de los dos hechos anteriores, en el modelo orbital

La energía de un estado sólo depende de cuántos orbitales están ocupados en cada subcapa.

Configuración electrónica: grupo de estados degenerados que tienen el mismo número de orbitales ocupados en cada subcapa.

Se representa escribiendo el número de electrones de cada subcapa como superíndice.

Ejemplo: la configuración electrónica $1s^2 2s^1$ del Li está formada por los siguientes dos estados (determinantes de Slater), cuyas energías son $E_a = E_b = 2\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow \Psi_a = |1s \bar{1}s 2s|$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow \Psi_b = |1s \bar{1}s \bar{2}s|$$

La degeneración de una configuración electrónica (el número de estados con la misma energía) se obtiene multiplicando entre sí las degeneraciones, g , de cada subcapa ocupada.

$$g = \binom{n_{max}}{n_{el}} = \frac{n_{max}!}{n_{el}!(n_{max} - n_{el})!}, \quad \begin{cases} n_{max} = \text{máx. num. elect. en subcapa} \\ n_{el} = \text{num. elect. subcapa} \end{cases} \quad (6.11)$$

De la fórmula anterior se deduce que **sólo las subcapas abiertas de una configuración electrónica contribuyen a su degeneración ($g \neq 1$)**.

Dificultades y limitaciones de la aproximación orbital

A pesar de los logros alcanzados por la aproximación orbital existen una serie de inconvenientes que enumeramos a continuación:

- No predice correctamente los espectros atómicos por la excesiva degeneración, g de las configuraciones de capa abierta.
- Sin embargo, se puede demostrar que **el valor de g proporciona correctamente el número de estados que se corresponden con cada configuración** (aunque, como veremos, no todos poseen la misma energía).

Ejemplo: el número de estados correspondientes a la configuración fundamental del átomo de carbono $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ es

$$g = \binom{2}{2} \cdot \binom{2}{2} \cdot \binom{6}{2} = \frac{6!}{2!4!} = \frac{6 \cdot 5}{2} = 15$$

- Dificultad de sistematizar la construcción del potencial efectivo V_{ef} .
- Para resolver el problema de la sistematicidad se puede emplear el denominado método **Hartree-Fock**, que consiste en **aplicar el método variacional a un determinante de Slater**.
→ minimización de $E = \langle \Psi_{det} | \hat{H} | \Psi_{det} \rangle$.

Fundamento: método variacional aplicado a un determinante de Slater

- Método variacional a un determinante de Slater: **minimizar** $E = \langle \chi_1 \cdots \chi_N | \hat{H} | \chi_1 \cdots \chi_N \rangle$.
- La minimización conduce a un conjunto de **ecuaciones de autovalores monoeléctricas**

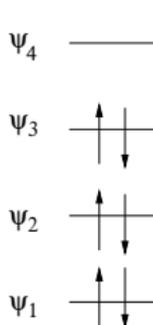
$$\underbrace{(\hat{h} + \hat{V}_{ef}[\{\chi\}])}_{\hat{f}: \text{op. Fock}} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

- **El potencial efectivo** que resulta **depende** de los espín-orbitales **del resto de electrones**.
- **Solución iterativa** hasta que el potencial efectivo se autoajusta: **campo autoconsistente**

$$\begin{aligned} \{\chi\}_0 &\rightarrow V_{ef}[\{\chi\}_0] \rightarrow \hat{f}[\{\chi\}_0] \rightarrow \hat{f}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \rightarrow \{\chi\}_1 \\ &\hookrightarrow V_{ef}[\{\chi\}_1] \rightarrow \hat{f}[\{\chi\}_1] \rightarrow \hat{f}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \rightarrow \{\chi\}_2 \\ &\hookrightarrow V_{ef}[\{\chi\}_2] \rightarrow \hat{f}[\{\chi\}_2] \rightarrow \hat{f}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \rightarrow \{\chi\}_3 \\ &\vdots \\ V_{ef}[\{\chi\}_n] &\approx V_{ef}[\{\chi\}_{n+1}] \end{aligned}$$

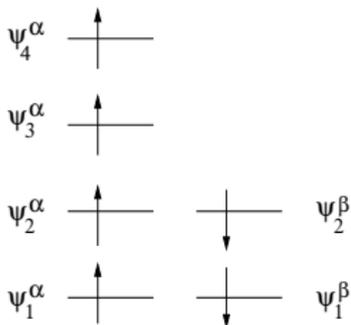
Distribución de los espines: métodos RHF, UHF y ROHF

Dependiendo de la distribución de espines tenemos tres variantes del método Hartree-Fock



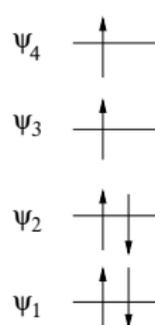
$$\Psi_{\text{RHF}} = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_3|$$

Restricted Hartree-Fock



$$\Psi_{\text{UHF}} = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \psi_2^\alpha \bar{\psi}_2^\beta \psi_3^\alpha \psi_4^\alpha|$$

Unrestricted Hartree-Fock



$$\Psi_{\text{ROHF}} = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \psi_4|$$

Restricted Open-Shell Hartree-Fock

- Al fijar la parte de espín de los espín-orbitales, tanto la **energía como las ecuaciones de Fock** para los tres métodos se expresan en términos de los orbitales.
- Es frecuente expresar los orbitales como una combinación lineal de **funciones de base**, de manera que las ecuaciones adoptan forma matricial, facilitando su implementación y resolución mediante programas de ordenador.

Operadores que conmutan con $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$

Aproximación orbital: $H_e \approx H_{indep} = h(1) + h(2) + \dots + h(N)$

- El conjunto de operadores $\hat{h}(i)$, $\hat{l}^2(i)$, $\hat{l}_z(i)$, $\hat{s}^2(i)$ y $\hat{s}_z(i)$, $i = 1, 2, \dots, N$ es un CCOC en la aproximación orbital.
- Los autovalores de los operadores anteriores dependen del valor de los cuatro números cuánticos n , l , m_l , m_s de cada electrón.
- Por eso en la aproximación orbital el estado queda especificado cuando se conoce el valor de los dichos números cuánticos: $\Psi_{det} = \Psi_{det}(\{n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}\}) \rightarrow \det. \text{ Slater.}$

Hamiltoniano de un átomo polieletrónico: $\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{(i)}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$

- Desafortunadamente los operadores anteriores no conmutan con \hat{H}_e , por lo que no sirven para caracterizar correctamente los estados de un átomo polieletrónico.
- Por tanto es necesario responder a dos cuestiones:

¿Qué operadores forman, junto con \hat{H}_e , un conjunto completo de operadores que conmutan?

¿Cuáles son sus correspondientes autovalores?

Operadores que conmutan con $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$ Conjunto completo de operadores que conmutan: \hat{H}_e , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 y \hat{S}_z

$$\hat{L}^2 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{l}^2(i) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad \text{Módulo al cuadrado del momento angular orbital total}$$

$$\hat{S}^2 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{s}^2(i) = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad \text{Módulo al cuadrado del momento angular de espín total}$$

- Reglas de conmutación análogas a las de sus homólogos monoeléctricos:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z & [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x & [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y & [\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_y] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= 0 \\ [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar \hat{S}_z & [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i\hbar \hat{S}_x & [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i\hbar \hat{S}_y & [\hat{S}^2, \hat{S}_x] &= [\hat{S}^2, \hat{S}_y] &= [\hat{S}^2, \hat{S}_z] &= 0 \end{aligned}$$

- Valores propios (en unidades atómicas):

$$\hat{L}^2 \mapsto L(L+1) \quad L = 0, 1, 2, \dots \quad (6.12)$$

$$\hat{L}_z \mapsto M_L \quad M_L = L, L-1, \dots, -L \quad (6.13)$$

$$\hat{S}^2 \mapsto S(S+1) \quad S = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad (6.14)$$

$$\hat{S}_z \mapsto M_S \quad M_S = S, S-1, \dots, -S \quad (6.15)$$

Términos espectrales: definición

Para el Hamiltoniano $\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$ se cumple que:

- 1 Cada conjunto de valores (L, S, M_L, M_S) corresponde a un único estado del sistema, por lo que la función de onda queda especificada con ellos: $\Psi = \Psi_{L,S,M_L,M_S}$
- 2 Sin embargo, la energía de los autoestados de \hat{H}_e sólo depende del valor de L y de S , pero no de M_L y $M_S \Rightarrow E = E(L, S)$.

Por tanto, son degenerados el conjunto de estados con L y S fijos, y con $M_L = L, L - 1, \dots, -L$ y $M_S = S, S - 1, -S$, denominándose **Término espectral**.

Estados de un término
con $L=1$ y $S=1/2$

	L	S	M_L	M_S
	1	1/2	+1	+1/2
Ejemplo:	1	1/2	0	+1/2
	1	1/2	-1	+1/2
	1	1/2	+1	-1/2
	1	1/2	0	-1/2
	1	1/2	-1	-1/2

- 3 La degeneración de cada término (número de estados) es, pues, el producto de cuántos valores distintos podemos tener de M_L y M_S para un valor dado de L y de S :

$$g_{\text{termino}} = (2L + 1)(2S + 1) \quad (6.16)$$

Términos espectrales: nomenclatura

- En lugar de especificar numéricamente los valores de L y S se utiliza la notación simbólica

$$^{2S+1}\left(\text{Letra que indica el valor de } L\right) \quad \left\{ \begin{array}{c|cccccc} L & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline \text{Símbolo} & S & P & D & F & G & H & I \end{array} \right.$$

- El valor $2S + 1$, que indica la contribución del espín a la degeneración del término, se denomina **multiplicidad de espín**, y se suele utilizar la siguiente nomenclatura:

$2S + 1$	1	2	3	4	5	6	...
Nombre	singlete	doblete	triplete	cuartete	quintete	sextete	...

Ejemplo: el término espectral del ejemplo anterior, con $L = 1$ y $S = 1/2$, se representa 2P , que se lee “*doblete pe*”, y engloba los $(2L + 1)(2S + 1) = 3 \cdot 2 = 6$ estados degenerados en energía listados anteriormente.

Términos espectrales: obtención a partir de configuraciones

- Podemos determinar los posibles valores de (L, S, M_L, M_S) de los distintos estados sin necesidad de resolver la ecuación de Schrödinger para obtener la función de onda, **deduciendo los que se obtienen a partir de cada configuración**.
- Podemos hacerlo porque los valores de M_L y M_S obtenidos a partir de los estados de una configuración electrónica

$$M_L = \sum_{i=1}^N m_{l_i} = m_{l_1} + m_{l_2} + \cdots m_{l_N} \quad (6.17)$$

$$M_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i} = m_{s_1} + m_{s_2} + \cdots m_{s_N} \quad (6.18)$$

son correctos.

- Una vez obtenidos M_L y M_S hemos de encontrar los valores de L y S compatibles con ellos, teniendo en cuenta los tipos de subcapas de la configuración electrónica.

Términos espectrales: obtención a partir de configuraciones

Configuraciones con subcapas cerradas

- Existen el mismo número de electrones con $m_s = +1/2$ (electrones α) que con $m_s = -1/2$ (electrones β). Además, por cada electrón con un valor de m_l existe otro con valor $-m_l$, por lo que:

$$M_S = \sum_i m_{s_i} = 0 \quad M_L = \sum_i m_{l_i} = 0 \quad (6.19)$$

Ejemplo: para la configuración electrónica $p^6 = (p_1)^2(p_0)^2(p_{-1})^2$:

$$m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} + m_{l_4} + m_{l_5} + m_{l_6} = 1 + 1 + 0 + 0 + (-1) + (-1) = 0 = M_L$$

$$m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + m_{s_4} + m_{s_5} + m_{s_6} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 = M_S$$

- Los únicos valores de S y L compatibles son, evidentemente $S = 0$ y $L = 0$; por tanto:

Para una configuración de subcapas cerradas sólo hay un estado representado por el término espectral 1S .

En configuraciones electrónicas con subcapas cerradas y abiertas, las subcapas cerradas pueden ignorarse al deducir los términos, ya que no contribuyen a los valores totales de L y S .

Términos espectrales: obtención a partir de configuraciones

Configuraciones con subcapas abiertas: electrones no equivalentes.

Cuando varios electrones se encuentran en **subcapas distintas** se dice que son **no equivalentes**, siendo posibles todas las combinaciones de m_{l_i} y m_{s_i} ; al tratarse de electrones que ocupan orbitales distintos no hay restricciones debidas al principio de exclusión de Pauli.

- **Dos electrones no equivalentes:** puede demostrarse que los posibles valores de L y S se determinan a partir de los valores de (l_1, l_2) y (s_1, s_2) , respectivamente, de cada electrón

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (6.19a)$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (6.19b)$$

Ejemplo: los posibles valores de L y S para la configuración electrónica p^1d^1 ($l_1 = 1, l_2 = 2; s_1 = s_2 = 1/2$) son:

$$L = 1 + 2, \dots, |1 - 2| = 3, 2, 1 \quad S = 1/2 + 1/2, \dots, |1/2 - 1/2| = 1, 0$$

por lo que los posibles términos espectrales son:

$$L = 3, S = 0 \rightarrow {}^1F \rightarrow 7 \text{ estados} \quad L = 2, S = 0 \rightarrow {}^1D \rightarrow 5 \text{ estados} \quad L = 1, S = 0 \rightarrow {}^1P \rightarrow 3 \text{ estados}$$

$$L = 3, S = 1 \rightarrow {}^3F \rightarrow 21 \text{ estados} \quad L = 2, S = 1 \rightarrow {}^3D \rightarrow 15 \text{ estados} \quad L = 1, S = 1 \rightarrow {}^3P \rightarrow 9 \text{ estados}$$

- **Más de dos electrones no equivalentes:** aplicar repetidamente las expresiones anteriores.

Términos espectrales: obtención a partir de configuraciones

Configuraciones con subcapas abiertas: electrones equivalentes.

Cuando hay **varios electrones en una misma subcapa se dice que son equivalentes**.

configuración	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}	M_L	M_S
↑↓	1	1	1/2	-1/2	2	0
↑ ↑	1	0	1/2	1/2	1	1
↑ ↓	1	0	1/2	-1/2	1	0
↓ ↑	1	0	-1/2	1/2	1	0
↓ ↓	1	0	-1/2	-1/2	1	-1
↑ ↑	1	-1	1/2	1/2	0	1
↑ ↓	1	-1	1/2	-1/2	0	0
↓ ↑	1	-1	-1/2	1/2	0	0
↓ ↓	1	-1	-1/2	-1/2	0	-1
↑↓	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

Deben considerarse las restricciones impuestas por el principio de exclusión de Pauli.

Ejemplo: subcapa tipo p^2 .

1. Determinamos los posibles valores de m_{l_1} , m_{l_2} , m_{s_1} , m_{s_2} compatibles con el principio de exclusión de Pauli.

2. Agrupamos valores de M_L y M_S , empezando por los más altos:

$$M_L = 2, M_S = 0 \leftrightarrow L = 2, S = 0$$

↪ término 1D : agrupa 5 estados

M_L	M_S
2	0
1	0
0	0
-1	0
-2	0

Términos espectrales: obtención a partir de configuraciones

Configuraciones con subcapas abiertas: electrones equivalentes.

Cuando hay **varios electrones en una misma subcapa se dice que son equivalentes**.

configuración	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}	M_L	M_S
↑↓	1	1	1/2	-1/2	2	0
↑ ↑	1	0	1/2	1/2	1	1
↑ ↓	1	0	1/2	-1/2	1	0
↓ ↑	1	0	-1/2	1/2	1	0
↓ ↓	1	0	-1/2	-1/2	1	-1
↑ ↑	1	-1	1/2	1/2	0	1
↑ ↓	1	-1	1/2	-1/2	0	0
↓ ↑	1	-1	-1/2	1/2	0	0
↓ ↓	1	-1	-1/2	-1/2	0	-1
↑↓	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

Deben considerarse las restricciones impuestas por el principio de exclusión de Pauli.

Ejemplo: subcapa tipo p^2 .

3. Siguiete pareja de valores más altos:
 $M_L = 1, M_S = 1 \leftrightarrow L = 1, S = 1$

↔ término 3P : agrupa 9 estados

M_L	M_S
1	1
1	0
1	-1
0	1
0	0
0	-1
-1	1
-1	0
-1	-1

Términos espectrales: obtención a partir de configuraciones

Configuraciones con subcapas abiertas: electrones equivalentes.

Cuando hay **varios electrones en una misma subcapa se dice que son equivalentes**.

configuración	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}	M_L	M_S
$\uparrow\downarrow$	1	1	1/2	-1/2	2	0
$\uparrow \uparrow$	1	0	1/2	1/2	1	1
$\uparrow \downarrow$	1	0	1/2	-1/2	1	0
$\downarrow \uparrow$	1	0	-1/2	1/2	1	0
$\downarrow \downarrow$	1	0	-1/2	-1/2	1	-1
$\uparrow \quad \uparrow$	1	-1	1/2	1/2	0	1
$\uparrow \quad \downarrow$	1	-1	1/2	-1/2	0	0
$\downarrow \quad \uparrow$	1	-1	-1/2	1/2	0	0
$\downarrow \quad \downarrow$	1	-1	-1/2	-1/2	0	-1
$\quad \uparrow\downarrow$	0	0	1/2	-1/2	0	0
$\quad \uparrow \uparrow$	0	-1	1/2	1/2	-1	1
$\quad \uparrow \downarrow$	0	-1	1/2	-1/2	-1	0
$\quad \downarrow \uparrow$	0	-1	-1/2	1/2	-1	0
$\quad \downarrow \downarrow$	0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1
$\quad \quad \uparrow\downarrow$	-1	-1	1/2	-1/2	-2	0

Deben considerarse las restricciones impuestas por el principio de exclusión de Pauli.

Ejemplo: subcapa tipo p^2 .

En resumen, de la configuración p^2 resultan tres términos:

$$\begin{array}{lll}
 {}^1D & (2 \cdot 2 + 1)(2 \cdot 0 + 1) & 5 \text{ estados} \\
 {}^3P & (2 \cdot 1 + 1)(2 \cdot 1 + 1) & 9 \text{ estados} \\
 {}^1S & (2 \cdot 0 + 1)(2 \cdot 0 + 1) & 1 \text{ estado}
 \end{array}$$

En el **anexo III del Tema 6** pueden consultarse los términos que resultan para otras configuraciones.

Queda por responder la pregunta: ¿cuál es el término de menor energía?

↪ Reglas de Hund.

Término espectral de más baja energía: reglas de Hund

- 1 Primera regla de Hund: regla de la máxima multiplicidad

De los términos que resultan de una configuración dada, el de menor energía es el que tiene la máxima multiplicidad.

- 2 Segunda regla de Hund

Si hay más de un término (para una configuración dada) con la máxima multiplicidad, el de menor energía es el de mayor valor de L .

Es posible obtener el término de más baja energía de una configuración colocando los electrones en los orbitales de forma que tengamos el mayor número de espines paralelos:

Ejemplo. Para una configuración d^3 tenemos:

$$\begin{array}{cccccc}
 & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \\
 m_l: & \bar{+2} & \bar{+1} & \bar{0} & \bar{-1} & \bar{-2}
 \end{array}$$

El término más bajo tiene tres espines paralelos, de forma que $S = 3/2 \rightarrow 2S + 1 = 4$.

El valor máximo de M_L es 3 $\rightarrow L = 3 \rightarrow$ término F.

La regla de Hund predice, pues, que el término 4F es el más bajo de una configuración d^3 .

Términos espectrales: funciones de onda

- Aunque un único determinante de Slater es siempre autofunción de \hat{S}_z es posible demostrar que no siempre es autofunción de \hat{S}^2 .
- Por tanto, en general, un único determinante de Slater no puede usarse como función de onda para representar los estados asociados a un término.
- Sin embargo, siempre es posible combinar varios determinantes de Slater para construir autofunciones simultáneas de \hat{S}^2 y \hat{L}^2 .

Interacción espín-órbita. Aproximación LS .

Interacción espín-órbita: efecto relativista que sólo puede ser estudiado de forma rigurosa utilizando la Mecánica Cuántica Relativista.

- En la aproximación Russell-Saunders ó LS , válida para átomos ligeros, se debe añadir el siguiente operador al Hamiltoniano atómico

$$\hat{H}_{SO} = \xi(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \quad (6.19)$$

donde $\hat{\vec{L}}$ y $\hat{\vec{S}}$ son los operadores momento angular orbital y momento angular de espín, respectivamente.

- Consecuencias: el operador Hamiltoniano atómico debe incluir la interacción espín-órbita

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{SO} \quad (6.20)$$

rompiendo la degeneración de cada término \rightarrow **niveles**.

Operadores que conmutan con $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{SO}$

Conjunto completo de operadores que conmutan: \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{J}^2 y \hat{J}_z

- \hat{J} es el denominado **operador momento angular total**

$$\hat{J} \equiv \hat{L} + \hat{S}, \quad \hat{J}_x = \hat{L}_x + \hat{S}_x, \quad \hat{J}_y = \hat{L}_y + \hat{S}_y, \quad \hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z \quad (6.21)$$

- Los valores propios están cuantizados. En unidades atómicas son:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &\mapsto L(L+1) & L &= 0, 1, 2, \dots \\ \hat{S}^2 &\mapsto S(S+1) & S &= 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \\ \hat{J}^2 &\mapsto J(J+1) & J &= L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \geq 0 \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\hat{J}_z \mapsto M_J \quad M_J = J, J-1, \dots, -J \quad (6.23)$$

Niveles espectrales: definición

Para el Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{SO}$ se cumple que:

- Cada conjunto de valores (J, L, S, M_J) corresponde a un único estado del sistema, por lo que la función de onda queda especificada con ellos: $\Psi = \Psi_{J,L,S,M_J}$
- Sin embargo, la energía de los autoestados de $\hat{H}_e + \hat{H}_{SO}$ depende de los valores de L , S y J , pero no de $M_J \Rightarrow E = E(J, L, S)$.

Por tanto, cada término espectral se desdobra en grupos de estados degenerados denominados niveles, cada uno con idénticos valores de J , L y S , pero distinto M_J

- La degeneración de cada nivel (número de estados) es el número de posibles valores de M_J compatibles con J , que es igual a $2J + 1$.
- Símbolo de cada nivel: $^{2S+1} \left(\text{Letra que identifica a } L \right)_J$
- Nivel de más baja energía de un término espectral: tercera regla de Hund

Si el nivel proviene de una subcapa llena hasta menos de la mitad, el nivel de menor energía es el de menor J . Si proviene de una subcapa llena más de la mitad, el nivel de menor energía es el de mayor J .

Ejemplo práctico: niveles a partir de términos

Asumiendo acoplamiento LS , indique los niveles en que se desdobra el término espectral 3P . Determine cuál de ellos es el de menor energía en el caso de que el término provenga de la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ del átomo de carbono.

- Los 9 estados degenerados del término espectral 3P ($L = 1, S = 1$) se desdoblan en tres grupos de niveles degenerados, uno para cada valor de J :

$$J = L + S, \dots, |L - S| = 2, 1, 0 \quad (6.24)$$

los cuales se denotan 3P_2 , 3P_1 y 3P_0 , respectivamente.

- El primero de ellos está compuesto por $2J + 1 = 5$ estados degenerados (con $M_J = 2, 1, 0, -1, -2$), el segundo por 3 ($M_J = 1, 0, -1$) y el tercero por uno ($M_J = 0$).

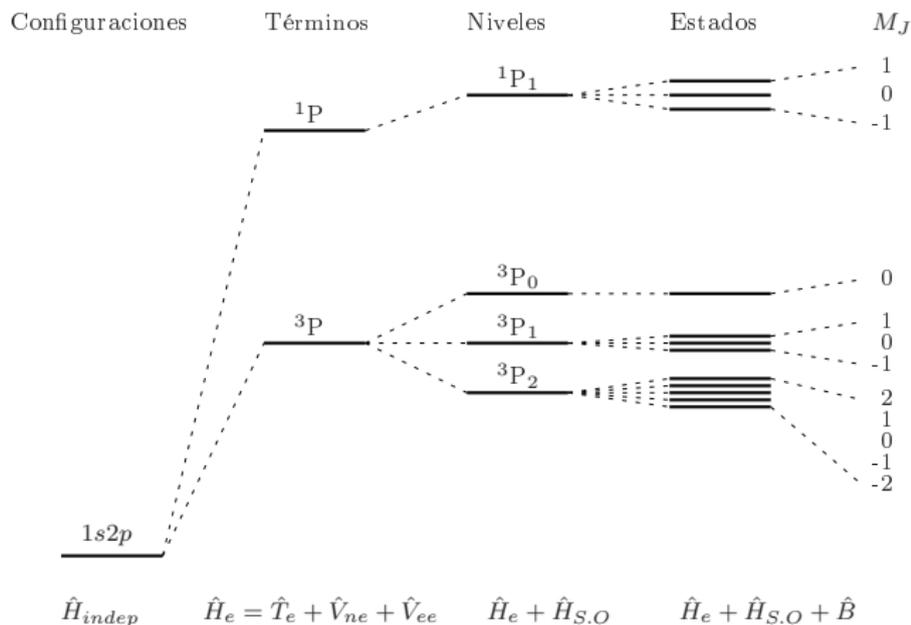
Estados del término 3P_2			
L	S	J	M_J
1	1	2	2
1	1	2	1
1	1	2	0
1	1	2	-1
1	1	2	-2

Estados del término 3P_1			
L	S	J	M_J
1	1	1	1
1	1	1	0
1	1	1	-1

Estados del término 3P_0			
L	S	J	M_J
1	1	0	0

- La configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ del carbono tiene menos de media subcapa p llena, por lo que aplicando la tercera ley de Hund, el nivel de menor energía es el de menor valor de J , es decir el 3P_0 .

Resumen del tema: descripción químico-cuántica de los átomos



Repaso de conceptos del Tema 6.

Repasa los conceptos y complementalos con las siguientes fuentes
(**Química Cuántica (Bertrán y otros)**)

Sistemas de partículas idénticas y aproximación orbital: §6.1, §6.2

Método Hartree-Fock: Capítulo 12

Correlación electrónica; términos: §6.3, §6.4

Interacción espín-órbita: §6.5

Resumen del Tema

- 1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica
- 2 Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo
- 3 Momento angular
- 4 Átomos hidrogenoides
- 5 Métodos aproximados
- 6 Átomos polielectrónicos
- 7 Introducción al estudio de moléculas**
 - Aproximación de Born-Oppenheimer
 - Molécula-ión H_2^+ : tratamiento exacto.
 - Molécula-ión H_2^+ : tratamiento aproximado OM-CLOA.
 - Molécula de H_2 : métodos OM y EV
 - Configuraciones electrónicas de moléculas diatómicas

Hamiltoniano molecular no relativista

Hamiltoniano molecular no relativista: una molécula está compuesta por electrones y núcleos. Excluyendo las correcciones relativistas, \hat{H} , en unidades atómicas viene dado por

$$\hat{H}(\tau_e, \tau_n) = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2}_{\hat{T}_n(\tau_n)} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}}_{\hat{V}_{nn}(\tau_n)} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_e(\tau_e)} - \underbrace{\sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}}}_{\hat{V}_{ne}(\tau_e, \tau_n)} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}(\tau_e)} \quad (7.1)$$

- Distancias:

r_{ai} : distancia entre el núcleo a -ésimo y el electrón i -ésimo

r_{ij} : distancia entre los electrones i -ésimo y j -ésimo

r_{ab} : distancia entre el núcleo a -ésimo y el b -ésimo

- Funciones propias: dependen de $\{\vec{r}_i\} \equiv \tau_e$ y $\{\vec{r}_a\} \equiv \tau_n$. Se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\tau_e, \tau_n) = E\Psi(\tau_e, \tau_n). \quad (7.2)$$

- ¿Solución exacta? **No es posible resolver exactamente esta ecuación**, pero existe un procedimiento aproximado y muy preciso que se estudia a continuación.

Análisis de la aproximación de Born-Oppenheimer

Masa de los núcleos \gg masa de los electrones \rightarrow aproximación Born-Oppenheimer:
 Los electrones perciben a cada núcleo de forma individual, generando el *potencial efectivo electrónico* que perciben los núcleos.

$$\hat{H}_e(\tau_e; \tau_n) \Psi_e(\tau_e; \tau_n) = E_e(\tau_n) \Psi_e(\tau_e; \tau_n) \quad \text{Func. onda electrónica} \quad (7.3)$$

$$\left(\hat{T}_n(\tau_n) + \hat{V}_{nn}(\tau_n) + E_e(\tau_n) \right) \Psi_n(\tau_n) = E \Psi_n(\tau_n) \quad \text{Func. onda nuclear} \quad (7.4)$$

$$\Psi(\tau_e, \tau_n) \approx \Psi_e(\tau_e; \tau_n) \Psi_n(\tau_n) \quad \text{Func. total} \approx \Psi_e \cdot \Psi_n \quad (7.5)$$

- **Los electrones, ligeros y rápidos, “ven” de forma individual a los núcleos fijos en las posiciones τ_n , que pasan a ser parámetros en \hat{V}_{ne} y \hat{H}_e :**

$$\hookrightarrow \hat{V}_{ne}(\tau_e, \tau_n) \rightarrow \hat{H}_e(\tau_e, \tau_n) \xrightarrow{\tau_n \text{ fijos}} \hat{V}_{ne}(\tau_e; \tau_n) \rightarrow \hat{H}_e(\tau_e; \tau_n)$$

\hookrightarrow para cada valor de τ_n , la solución de (7.3) proporciona una Ψ_e y una E_e
 la función de onda electrónica depende paramétricamente de las coordenadas nucleares

- **Los núcleos, pesados y lentos, “ven” a los electrones de forma colectiva, a través de la energía potencial que éstos generan:**

\hookrightarrow los electrones proporcionan el *campo efectivo* $E_e(\tau_n)$ para los núcleos
 el Hamiltoniano para los núcleos depende de $E_e(\tau_n)$

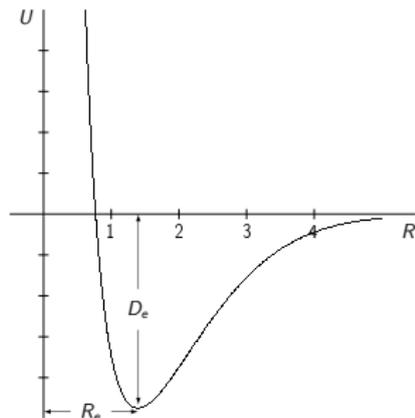
Aproximación Born-Oppenheimer en la molécula de H_2

Esquema de trabajo en la aproximación Born-Oppenheimer aplicada al H_2 .

- 1 Se fijan las posiciones de los dos núcleos, H_a y H_b , a un cierto valor: τ_a y τ_b .
- 2 Se resuelve (7.3), $\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$, obteniendo Ψ_e y E_e para esos valores de τ_a y τ_b .
- 3 En moléculas diatómicas Ψ_e y E_e no dependen de la orientación de los núcleos, sólo de su distancia R ; por lo que se repite el cálculo del punto 2 cambiando R a otro valor.
- 4 Una vez determinada $E_e(R)$ se resuelve (7.4), $(\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}(R) + E_e(R))\Psi_n = E\Psi_n$, obteniendo E y Ψ_n .

La función $U(R) = E_e(R) + V_{nn}(R)$ se denomina **curva de energía potencial**, y representa la energía potencial generada por los electrones que experimentan los núcleos en una molécula diatómica.

- **Distancia de equilibrio** R_e : mínimo de la curva.
- **Energía de disociación** $D_e = U(\infty) - U(R_e)$: profundidad del mínimo.



Aproximación Born-Oppenheimer en la molécula de H_2

Resolución de la ecuación del movimiento nuclear: su estructura es similar a la del átomo de hidrógeno → idéntica estrategia de resolución.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + U(R) \right] \Psi_n = E \Psi_n \quad (7.6)$$

- **Cambio de coordenadas** $(\tau_a, \tau_b) \mapsto (\tau_{CM}, \tau_{int}) \Rightarrow$ Hamiltoniano separable: movimiento de traslación centro de masas + movimiento relativo (interno) entre los dos núcleos

$$\Psi_n = \Psi_{n, \text{tr}} \Psi_{n, \text{int}} \quad E = E_{\text{tr}} + E_{\text{int}} \quad (7.7)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\tau_{CM}}^2 \Psi_{n, \text{tr}} = E_{\text{tr}} \Psi_{n, \text{tr}} \quad M = m_a + m_b \quad (7.8)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \Psi_{n, \text{int}} = E_{\text{int}} \Psi_{n, \text{int}} \quad \mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \quad (7.9)$$

- $U = U(R) \Rightarrow \Psi_{n, \text{int}} = P(R) Y_J^M(\theta_n, \phi_n)$ ¿ $P(R)$? → resolución de la ecuación radial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 P}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dP}{dR} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} P + U(R)P = E_{\text{int}} P. \quad (7.10)$$

Aproximación Born-Oppenheimer en la molécula de H₂

Resolución de la ecuación del movimiento nuclear: su estructura es similar a la del átomo de hidrógeno → idéntica estrategia de resolución.

- Expansión de $U(R)$ en serie de Taylor alrededor de $R = R_e$

$$U(R) = U(R_e) + \overbrace{U'(R_e)}^{=0 \text{ (min.)}} (R - R_e) + \frac{1}{2} U''(R_e) (R - R_e)^2 + \dots \quad (7.6)$$

- Aproximación armónica → se trunca la expansión a segundo orden:

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2} k_e (R - R_e)^2, \quad k_e \equiv U''(R_e) \quad (7.7)$$

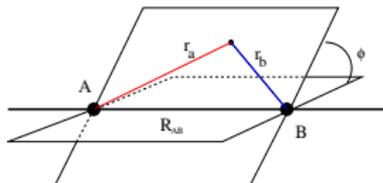
$$E_{\text{int}} \approx \overbrace{U(R_e)}^{E_{\text{elec}}} + \overbrace{\left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_e}^{E_{\text{vib}}} + \overbrace{\frac{J(J+1)}{2\mu R_e^2}}^{E_{\text{rot}}}, \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (7.8)$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \quad \text{frecuencia vibracional de equilibrio} \quad (7.9)$$

- **Energía total:** $E \approx E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{tr}} \geq U(R_e) + \frac{1}{2} h \nu_e =$ energía de punto cero

Hamiltoniano electrónico de la molécula H_2^+

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \quad (7.10)$$



- La ecuación de autovalores de este Hamiltoniano es **separable** en tres ecuaciones de autovalores **si usamos las coordenadas elípticas confocales**:

$$\xi \equiv \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta \equiv \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \phi \equiv \text{ángulo plano XZ - plano } r_a, r_b \text{ y } R \quad (7.11)$$

por lo que las autofunciones de \hat{H}_e (orbitales moleculares) adoptan la forma

$$\Psi_e(\xi, \eta, \phi) = M(\xi)N(\eta)T_\lambda(\phi) \quad (7.12)$$

- En moléculas $[\hat{H}_e, \hat{L}^2] \neq 0$, pero para diatómicas $[\hat{H}_e, \hat{L}_z] = 0 \Rightarrow$ autofunciones comunes. Como $\hat{L}_z = -i\partial/\partial\phi \Rightarrow T_\lambda(\phi) =$ autofunciones de \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z T_\lambda(\phi) = \lambda T_\lambda(\phi), \quad T_\lambda(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\lambda\phi}, \quad \lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7.13)$$

Operadores de simetría en una molécula diatómica homonuclear

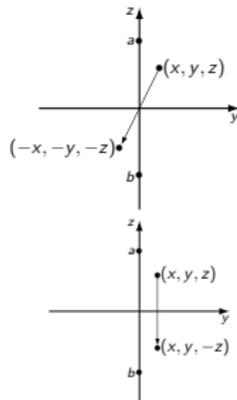
Los operadores asociados a operaciones de simetría, \hat{O}_n , conmutan con \hat{H}_e : $[\hat{O}_n, \hat{H}_e] = 0$
 \rightarrow autofunciones comunes $\Leftrightarrow \Psi_e$ autofunción de \hat{O}_n . En H_2^+ hay dos operaciones de simetría.

Inversión a través del centro del enlace: $\hat{O}_I \Psi_e(x, y, z) = \Psi_e(-x, -y, -z)$

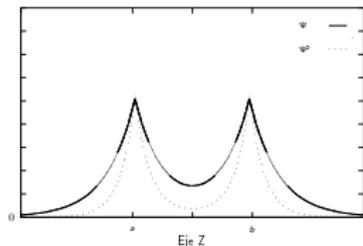
$$\hat{O}_I^2 \Psi_e = \Psi_e \Rightarrow \hat{O}_I \Psi_e = \begin{cases} \Psi_e & \text{par: "gerade"} \\ -\Psi_e & \text{impar: "ungerade"} \end{cases}$$

Reflexión a través de un plano situado en el centro del enlace y perpendicular a éste: $\hat{O}_R \Psi_e(x, y, z) = \Psi_e(x, y, -z)$

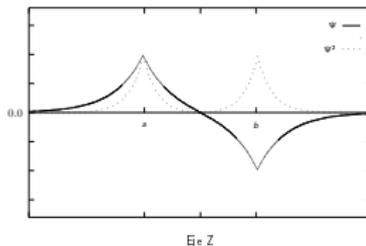
$$\hat{O}_R^2 \Psi_e = \Psi_e \Rightarrow \hat{O}_R \Psi_e = \begin{cases} \Psi_e & \text{enlazante} \\ -\Psi_e & \text{antienlazante (plano nodal)} \end{cases}$$



Orbital enlazante



Orbital antienlazante



Orbitales moleculares: autofunciones de un CCOC

Los orbitales moleculares Ψ_e son, por tanto, autofunciones simultáneas de un CCOC formado por \hat{H}_e , \hat{L}_z , \hat{O}_I y \hat{O}_R

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e(|\lambda|) \Psi_e \quad \hat{O}_I \Psi_e = \pm \Psi_e \quad (7.14)$$

$$\hat{L}_z \Psi_e = \lambda_n \Psi_e \quad \hat{O}_R \Psi_e = \pm \Psi_e \quad (7.15)$$

Capas moleculares: definición y descripción

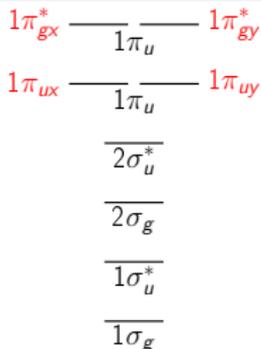
Capa molecular: conjunto de orbitales con la misma energía. Como los autovalores de \hat{H}_e dependen del valor absoluto de $\lambda \Rightarrow E_e = E_e(|\lambda|)$ hay dos grandes tipos:

$\lambda = 0$ (capas σ) \rightarrow 1 orbital $\lambda \neq 0$ (capas π, δ, \dots) \rightarrow 2 orbitales.

$$\begin{array}{ccc} \lambda=0 & +|\lambda| & -|\lambda| \\ \hline \sigma & \pi, \delta, \dots & \end{array}$$

Notación para capas moleculares: se especifica $|\lambda|$ con una letra, seguida del subíndice g si es "gerade" ó u si es "ungerade", y un asterisco "*" como superíndice si es antienlazante. Se antepone un número, indicativo de la energía, para diferenciar capas que coincidan en $|\lambda|$ y simetría. **Ejemplos:** $1\sigma_g, 1\sigma_u^*, 2\sigma_g, 1\pi_u, \dots$

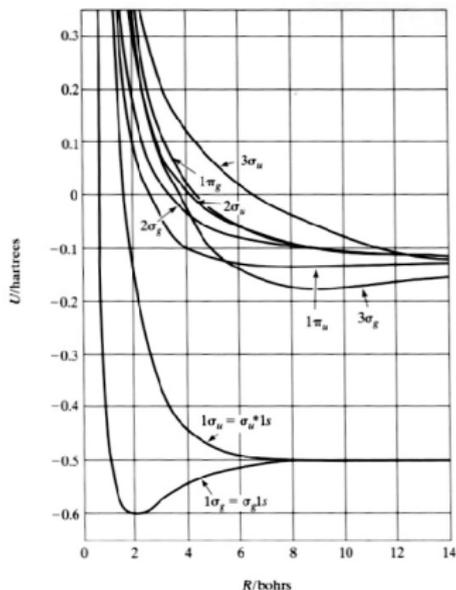
$ \lambda $	0	1	2	3	4	...	(7.16)
Letra	σ	π	δ	ϕ	γ	...	



Curvas de energía potencial de los orbitales del H_2^+

Curvas de energía potencial para el movimiento nuclear: $U(R) = E_e(R) + \frac{1}{R}$

$U(R)$ para algunos orbitales del H_2^+



Estado fundamental del H_2^+ : $1\sigma_g$

R_e	1,9972
$U(\infty)$	-0,50000
$U(R_e)$	-0,60263
$D_e = U(\infty) - U(R_e)$	0,10263
D_e (referencia)	0,10248

Molécula H_2^+ : aproximación OM-CLOA

Aproximación: Orbitales Moleculares como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
OM-CLOA

$$\Psi_{OM} = \sum_k c_k (\phi_k)_{OA}, \quad \text{¿}c_k\text{?} \rightarrow \text{método variacional lineal} \quad (7.17)$$

Molécula H_2^+ : tratamiento aproximado OM-CLOA

Aplicación. Aproximar orbitales 1σ del H_2^+ : $\lambda = 0 \Rightarrow$ orbitales atómicos con $m \equiv \lambda = 0$

- Punto de partida: OMs = combinación lineal de 2 orbitales $1s$ centrados en núcleos a y b

$$\Psi = c_a \phi_{1s_a} + c_b \phi_{1s_b} \quad \phi_{1s_a} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta^{3/2} e^{-\zeta r_a} \quad \phi_{1s_b} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta^{3/2} e^{-\zeta r_b} \quad (7.18)$$

- Aplicación del método variacional lineal: determinante secular = 0

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - E S_{aa}) & (H_{ab} - E S_{ab}) \\ (H_{ba} - E S_{ba}) & (H_{bb} - E S_{bb}) \end{vmatrix} = 0 \quad (7.19)$$

$$H_{aa} = \langle \phi_{1s_a} | \hat{H} | \phi_{1s_a} \rangle = H_{bb} = \langle \phi_{1s_b} | \hat{H} | \phi_{1s_b} \rangle \quad S_{aa} = \langle \phi_{1s_a} | \phi_{1s_a} \rangle = S_{bb} = \langle \phi_{1s_b} | \phi_{1s_b} \rangle = 1$$

$$H_{ab} = \langle \phi_{1s_a} | \hat{H} | \phi_{1s_b} \rangle = H_{ba} = \langle \phi_{1s_b} | \hat{H} | \phi_{1s_a} \rangle \quad S_{ab} = \langle \phi_{1s_a} | \phi_{1s_b} \rangle = S_{ba} = \langle \phi_{1s_b} | \phi_{1s_a} \rangle$$

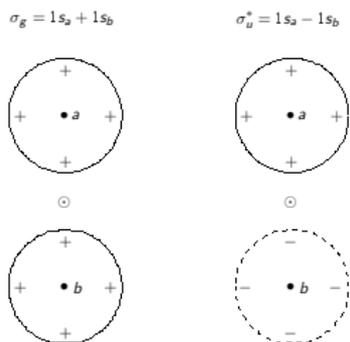
- Soluciones:

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\phi_{1s_a} + \phi_{1s_b}) \approx 1\sigma_g \quad (7.20)$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}, \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (\phi_{1s_a} - \phi_{1s_b}) \approx 1\sigma_u^* \quad (7.21)$$

Molécula H_2^+ : tratamiento aproximado OM-CLOA

Aplicación. Aproximar orbitales 1σ del H_2^+ : $\lambda = 0 \Rightarrow$ orbitales atómicos con $m \equiv \lambda = 0$



- Soluciones:

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\phi_{1s_a} + \phi_{1s_b}) \approx 1\sigma_g \quad (7.18)$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}, \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (\phi_{1s_a} - \phi_{1s_b}) \approx 1\sigma_u^* \quad (7.19)$$

Molécula H_2^+ : tratamiento aproximado OM-CLOA

Aplicación. Aproximar orbitales 1σ del H_2^+ : $\lambda = 0 \Rightarrow$ orbitales atómicos con $m \equiv \lambda = 0$

- Mejora de la función de prueba: añadir funciones $2p_z$ ($m \equiv \lambda = 0$) \rightarrow orbitales híbridos

$$\Psi = [\phi_{1s_a} + c\phi_{2p_{z_a}}] + [\phi_{1s_b} + c'\phi_{2p_{z_b}}]. \quad (7.18)$$

$$\sigma_u^* = 2p_{z_a} + 2p_{z_b}$$



•a



⊖



•b



$$\sigma_g = 2p_{z_a} - 2p_{z_b}$$



•a



⊖



•b



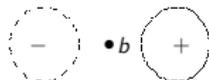
Calidad de las distintas aproximaciones OM-CLOA

Método	R_e	D_e
OM-CLOA $1s_a, 1s_b$ ($\zeta = 1$)	2,49	0,0647
OM-CLOA $1s_a, 1s_b$ (ζ optim.)	2,00	0,0867
OM-CLOA $1s_a, 2p_{z_a}, 1s_b, 2p_{z_b}$ (ζ optim.)	2,01	0,1003
Referencia (Born-Oppenheimer)	1,9972	0,1026

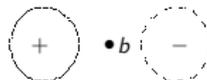
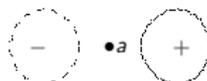
Molécula H_2^+ : tratamiento aproximado OM-CLOA

Aproximación de orbitales π del H_2^+ : $|\lambda| = 1 \Rightarrow$ orbitales atómicos con $|m_l| = 1$

$$\pi_u = 2p_{y_a} + 2p_{y_b}$$



$$\pi_g^* = 2p_{y_a} - 2p_{y_b}$$



- El orbital π_u enlazante es cero en el centro del enlace (puesto que es 'ungerade'), pero es distinto de cero a ambos lados del enlace.
- La situación sería análoga si se emplearan orbitales $2p_x$ en vez de $2p_y$, con la única diferencia de que los orbitales estarían orientados perpendicularmente al plano del papel.

Método de orbitales moleculares (OM): fundamento

Método OM = método Hartree-Fock aplicado a moléculas + aproximación OM-CLOA

- **Electrones en orbitales moleculares** → OM-CLOA → $\Psi = \sum_k c_k \phi_k$

Los electrones vienen descritos por orbitales moleculares distribuidos (en general) por toda la molécula.

Típicamente los orbitales moleculares se escriben como una combinación lineal de orbitales atómicos (OM-CLOA).

- **Orbitales** → determinante de Slater

Con los orbitales ocupados se construye un determinante de Slater, de forma análoga a como se hizo con los átomos.

- **Optimización (método variacional)** → orbitales

Los orbitales se suelen obtener por un procedimiento variacional, optimizando una serie de parámetros (los coeficientes de la CLOA) hasta conseguir la mínima energía.

Método OM: aplicación a la molécula de H₂

- Función de onda:

$$\Psi(1,2) = |\sigma_g(1)\bar{\sigma}_g(2)| = \sigma_g(1)\sigma_g(2) \cdot (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))/\sqrt{2}$$

- Orbitales moleculares → OM-CLOA:

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (1s_a + 1s_b)$$

- Hamiltoniano H₂:
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}}}_{\hat{H}_1^0 : \text{tipo H}_2^+} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}}}_{\hat{H}_2^0 : \text{tipo H}_2^+} + \frac{1}{r_{12}}$$

- Valor esperado de E:

$$E_e(R) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2E_{e, \text{H}_2^+}(R) + \langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \frac{1}{r_{12}} | \sigma_g(1)\sigma_g(2) \rangle$$

- Resultados de la optimización ⇒ método RHF:

Método	R _e	D _e
$\sigma_g \propto (1s_a + 1s_b)$	1,383	0,128
σ_g límite HF	1,461	0,134
Referencia	1,400	0,175

Al aumentar el número de funciones de base:

- D_e mejora, pues $E \geq E_0$ (principio variacional)
- R_e puede empeorar o mejorar

Limitaciones del método OM (RHF)

Método RHF: describe mal la disociación de la molécula de H₂ en dos átomos de H

- Expansión de $\sigma_g(1)\sigma_g(2)$: sistema que tiene un 50 % de probabilidad de disociarse en H⁺ y H⁻, y un 50 % de probabilidad de disociarse en H + H.

$$\begin{aligned}\sigma_g(1)\sigma_g(2) &= \frac{1}{2 + 2S_{ab}} [1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)] \\ &= \frac{1}{2 + 2S_{ab}} \underbrace{[1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]}_{\Phi_{\text{ionico}}(1,2)} + \underbrace{[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]}_{\Phi_{\text{covalente}}(1,2)}\end{aligned}$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Phi_{\text{ionico}}(1,2) = \text{H}^- + \text{H}^+$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Phi_{\text{covalente}}(1,2) = \text{H} + \text{H}$$

- Por tanto, la energía en el límite de disociación será

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E(\sigma_g(1)\sigma_g(2)) = \frac{1}{2}(2E_{\text{H}} + E_{\text{H}^-} + E_{\text{H}^+}) = E_{\text{H}} + \frac{1}{2}E_{\text{H}^-} \neq 2E_{\text{H}} \quad (7.18)$$

- A continuación se describe un método alternativo que disocia correctamente.

Método EV: aplicación a la molécula de H₂

Método enlace valencia: interpretación cuántica del concepto de *enlace covalente* propuesto por Gilbert N. Lewis: *Un enlace covalente es un par de electrones compartidos entre dos átomos*

- **Función de onda:** $\Phi(1, 2) = [c_1 \overbrace{1s_a(1)1s_b(2)}^{f_1} + c_2 \overbrace{1s_b(1)1s_a(2)}^{f_2}](\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))/\sqrt{2}$
- **Método variacional lineal:** ($H_{11} = H_{22}$, $H_{12} = H_{21}$, $S_{11} = S_{22} = 1$, $S_{12} = S_{21}$)

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} = 2E_H + \frac{J + K}{1 + S_{ab}^2}, \quad \Phi_1(1, 2) = \frac{1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} = 2E_H + \frac{J - K}{1 - S_{ab}^2}, \quad \Phi_2(1, 2) = \frac{1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2)}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}$$

- **Disociación correcta:** $\lim_{R \rightarrow \infty} E_1 = E_2 = 2E_H$, pues: $\lim_{R \rightarrow \infty} J = \lim_{R \rightarrow \infty} K = \lim_{R \rightarrow \infty} S_{ab} = 0$
- **Resultados y mejoras:**

Método	R_e	D_e
EV $1s_a, 1s_b$ (exponente $\zeta = 1$)	1,64	0,1160
EV $1s_a, 1s_b$ (exponente ζ optimizado)	1,39	0,1389
EV $1s_a + c_2 p_{z_a}, 1s_b + c_2 p_{z_b}$ (exponentes optimizados)	1,42	0,1482
Referencia	1,40	0,1745

Comparación y mejora de los métodos OM y EV

Función de onda OM

1. $\Phi_{OM} = |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \propto \Phi_{\text{covalente}} + \Phi_{\text{ionico}}$
2. Disocia mal: $E(R \rightarrow \infty) = (2E_H + E_{H-})/2$
3. Mejora \Rightarrow añadir determinantes (CI)

$$\Phi_{OM+} = c_1 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| + c_2 |\sigma_u^* \bar{\sigma}_u^*|$$

$$\sigma_g \propto (1s_a + 1s_b) \quad \sigma_u^* \propto (1s_a - 1s_b)$$

Función de onda EV

1. $\Phi_{EV} \propto \Phi_{\text{covalente}} = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)$
2. Disocia bien: $E(R \rightarrow \infty) = 2E_H$
3. Mejora \Rightarrow añadir Φ_{ionico} ajustable

$$\Phi_{EV+} = \Phi_{\text{covalente}} + \tau \Phi_{\text{ionico}}$$

$$\tau(R \approx R_e) \neq 0 \quad \tau(R \rightarrow \infty) = 0$$

La función OM mejorada es equivalente a la función EV mejorada
 Al expandir la función OM mejorada se comprueba que $\Phi_{OM+} = \Phi_{EV+}$

Comparativa

Método	R_e	D_e
OM	1,38	0,1282
EV	1,39	0,1389
EV (o OM) mejorada	1,43	0,1478
Referencia (Kolos & Wolniewicz)	1,40	0,1745

Orbitales moleculares obtenidos con el método Hartree-Fock

Empleamos el método **Hartree-Fock**, junto con la **aproximación OM-CLOA**, para obtener la forma y la energía de **los orbitales moleculares** del correspondiente determinante de Slater.

- Cada orbital molecular es autofunción simultánea de cuatro operadores:

$$\hat{f}, \hat{I}_z, \hat{O}_I, \hat{O}_R$$

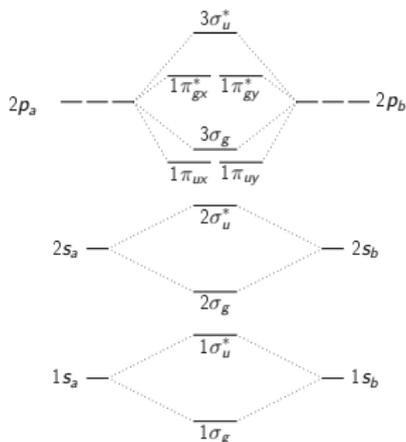
- Por tanto, es aplicable la distribución en capas y la contribución de OAs observada para la molécula de H₂.

Principio de construcción: al igual que sucedía en los átomos

*La configuración del **estado fundamental** se obtiene “llenando” los orbitales con los N electrones de la molécula según su orden energético y respetando el principio de exclusión de Pauli.*

Orden energético de los OM en moléculas diatómicas homonucleares

Orden energético: $1\sigma_g < 1\sigma_u^* < 2\sigma_g < 2\sigma_u^* < 1\pi_{ux} = 1\pi_{uy} \approx 3\sigma_g < 1\pi_{gx}^* = 1\pi_{gy}^* < 3\sigma_u^*$



Símbolo	OM-CLOA (más peso)
$1\sigma_g$	$1s_a + 1s_b$
$1\sigma_u^*$	$1s_a - 1s_b$
$2\sigma_g$	$2s_a + 2s_b$
$2\sigma_u^*$	$2s_a - 2s_b$
$3\sigma_g$	$2p_{z_a} + 2p_{z_b}$
$3\sigma_u^*$	$2p_{z_a} - 2p_{z_b}$
$1\pi_{ux}$	$2p_{x_a} + 2p_{x_b}$
$1\pi_{uy}$	$2p_{y_a} + 2p_{y_b}$
$1\pi_{gx}^*$	$2p_{x_a} - 2p_{x_b}$
$1\pi_{gy}^*$	$2p_{y_a} - 2p_{y_b}$

- Las líneas de puntos indican los OAs que más contribuyen a cada OM: ver tabla.
- $\epsilon_{OM, \text{enlaz.}} < \epsilon_{OAs} < \epsilon_{OM, \text{antienlaz.}}$: es más favorable ubicar e^- en $OM_{\text{enlaz.}}$ que en los OAs
 \hookrightarrow electrones en OMs enlazantes contribuyen a la estabilidad del enlace
 \hookrightarrow electrones en OMs antienlazantes desestabilizan el enlace
- OMs tipo π están doblemente degenerados: $\epsilon = \epsilon(|\lambda|)$.
- Energía $1\pi_u > 3\sigma_g$ para O_2 y F_2 .

Configuraciones electrónicas de moléculas diatómicas homonucleares

Molécula	Configuración electrónica	Orden de enlace	R_e (ua)	D_e (ua)
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	$\frac{1}{2}$	2,00	0,1026
H_2	$(1\sigma_g)^2$	1	1,40	0,1745
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$	$\frac{1}{2}$	2,04	0,0919
He_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2 \equiv KK$	0		
Li_2	$KK(2\sigma_g)^2$	1	5,05	0,0419
Be_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2$	0		
B_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2$	1	3,00	0,1139
C_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4$	2	2,35	0,2337
N_2^+	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$	$2\frac{1}{2}$	2,11	0,3256
N_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	3	2,07	0,3639
O_2^+	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g^*)^1$	$2\frac{1}{2}$	2,12	0,2488
O_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g^*)^2$	2	2,28	0,1916
F_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g^*)^4$	1	2,71	0,0606
Ne_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g^*)^4(3\sigma_u^*)^2$	0		

Orden de enlace $\equiv \frac{n-n^*}{2}$ n, n^* = número de e^- en $OM_{enlaz.}$, $OM_{antienl.}$ \Rightarrow fortaleza del enlace

- Mayor OE \rightarrow menor R_e y mayor D_e . OE=0 \rightarrow ausencia enlace covalente.
- Estabilidad cationes: depende de si el e^- eliminado $\in OM_{enl.}$ ó $\in OM_{antienl.}$

Configuraciones electrónicas de moléculas diatómicas heteronucleares

- **Ausencia de elementos de simetría:**
OMs clasificados por el valor de $|\lambda| = 0, 1, 2, \dots$ ($\sigma, \pi, \delta, \dots$) y el orden energético.
- **¿OM enlazante ó antienlazante?** → criterio energético: $\epsilon_{\text{OM, enlaz.}} < \epsilon_{\text{OAs}} < \epsilon_{\text{OM, antienlaz.}}$



Homonuclear



Heteronuclear

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b$$

Átomo A más electronegativo que B $\Rightarrow \epsilon_{\phi_a} < \epsilon_{\phi_b} \Rightarrow$ Para $\Psi_{\text{OM, enlaz.}}$: $|c_a| > |c_b|$.

- **¿Orden energético de los orbitales?** Demasiada variedad para establecer reglas generales
↔ es necesario recurrir al cálculo Hartree-Fock.
- **Caso particular: moléculas “casi homonucleares” \Rightarrow electronegatividades similares:**
Correspondencia con los OMs de la diatómica homonuclear isoelectrónica.
Ejemplo: CO vs. N_2 ; ambas tienen 14 electrones.

N_2	$1\sigma_g$	$1\sigma_u^*$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u^*$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g^*$	$3\sigma_u^*$
CO	1σ	$2\sigma^*$	3σ	$4\sigma^*$	1π	5σ	$2\pi^*$	$6\sigma^*$

Configuración electrónica del N_2 : $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$

Configuración electrónica del CO: $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(4\sigma^*)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$

Repaso de conceptos del Tema 7.

Repasa los conceptos y complementalos con las siguientes fuentes
(**Química Cuántica (Bertrán y otros)**)

Aproximación de Born-Oppenheimer: §8.1

Molécula-ión H_2^+ : §8.2–§8.4

Molécula de H_2 ; método OM: §9.1

Molécula de H_2 ; método EV: §9.2

Molécula de H_2 ; comparación y mejora de OM y EV: §9.3–§9.4

Moléculas diatómicas homonucleares: §10.1

Moléculas diatómicas heteronucleares: §10.2

Resumen del Tema

- 1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica
- 2 Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo
- 3 Momento angular
- 4 Átomos hidrogenoides
- 5 Métodos aproximados
- 6 Átomos polielectrónicos
- 7 Introducción al estudio de moléculas
- 8 **Simetría molecular**
 - Simetría y funciones de onda: aplicaciones en química cuántica
 - Elementos y operaciones de simetría
 - Clasificación de moléculas según su simetría
 - Tablas de caracteres

Evaluación de integrales y simetría de funciones

En química cuántica es necesario evaluar integrales del tipo $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$ y $\langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle$.

La simetría permite saber cuándo las integrales anteriores se anulan sin necesidad de evaluarlas.

Para ello nos basamos en cinco hechos relacionados con en el concepto de

Operación de simetría: movimiento de un objeto que lo deja en una posición indistinguible de la inicial.

- 1 Toda molécula posee un conjunto de operaciones de simetría, cada una de las cuales tiene asociado un operador de simetría \hat{O}_n .
- 2 Toda autofunción, Ψ , del operador Hamiltoniano, \hat{H} , lo es también de los operadores de simetría del sistema, \hat{O}_n , porque $[\hat{H}, \hat{O}_n] = 0$:

$$\hat{O}_n \Psi = o_n \Psi, \quad n = 1, 2, \dots, h$$

- 3 El conjunto de autovalores $\{o_n\}$ determina la simetría de Ψ : se dice que Ψ pertenece a una determinada especie de simetría.
- 4 $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$ y $\langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle$ son cero si Ψ_A y Ψ_B pertenecen a especies de simetría distintas.
- 5 El número y tipo de especies de simetría de una molécula sólo depende de qué operaciones de simetría posee.

Pregunta clave: ¿qué operaciones de simetría posee una determinada molécula?

Elementos y operaciones de simetría: definición

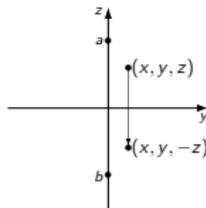
Elemento de simetría: figura geométrica (punto, recta o plano) que se usa para definir la operación de simetría (movimiento). Existen 4 tipos de elementos de simetría:

- Eje de rotación (C_n).
- Plano de reflexión (σ).
- Centro de inversión (i).
- Eje de rotación impropia o rotación-reflexión (S_n).

Cada elemento de simetría permite definir una o varias **operaciones de simetría**.

- **Notación:** representamos las operaciones de simetría asociadas a un determinado elemento de simetría poniendo un **arco circunflejo sobre el símbolo del elemento** de simetría: p.e. $\hat{\sigma}$.
- La notación enfatiza que **toda operación de simetría se define matemáticamente a través de un operador**, que transforma un punto del espacio a otro: $\hat{O}(x, y, z) \mapsto (x', y', z')$.

Ejemplo: reflexión a través del plano XY



Elementos y operaciones de simetría: descripción

Elemento: **eje de simetría o rotación (C_n)**. Recta imaginaria que atraviesa la molécula.

Operación: **rotación de $360^\circ/n$ (\hat{C}_n)** alrededor de dicho eje que deja inalterada la molécula.
 $n =$ orden del eje.

- **Ejemplo.** Eje C_3 en la molécula BF_3 (perpendicular al plano molecular y pasa por el B):



donde la rotación se ha realizado en el sentido de las agujas del reloj.

- Una molécula puede tener más de un eje de simetría: el BF_3 tiene tres ejes C_2 en la dirección de cada enlace. **Eje principal**: eje de simetría con el máximo orden.
- Nomenclatura: $C_2 \rightarrow$ eje binario (giro de 180°); $C_3 \rightarrow$ eje ternario (giro de 120°).
- **Un eje C_n tiene asociadas $n - 1$ operaciones de simetría (rotaciones) distintas:**

$\hat{C}_n \equiv$ realizar *una* vez la rotación de $360^\circ/n$.

$\hat{C}_n^2 \equiv$ realizarla 2 veces ... $\hat{C}_n^n \equiv$ realizarla n veces \Rightarrow posición original
 $\hookrightarrow \hat{C}_n^n = \hat{E}$: operación identidad.

Elementos y operaciones de simetría: descripción

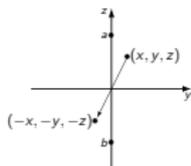
Elemento: plano de reflexión (σ). Plano que divide a la molécula en dos mitades.

Operación: reflexión especular respecto a dicho plano ($\hat{\sigma}$) que deja inalterada la molécula.

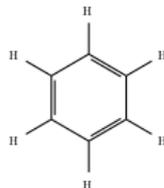
- $\hat{\sigma}^2 = E \Rightarrow$ este elemento tiene asociada una única operación de simetría.
- Si σ es perpendicular al eje principal $\rightarrow \sigma_h$. Si contiene al eje principal $\rightarrow \sigma_v$.
- **Ejemplo.** La molécula BF_3 tiene un plano σ_h (el plano molecular) y tres planos σ_v (perpendiculares al plano de la molécula y conteniendo cada uno un enlace B-F).

Elemento: centro de inversión (i). Punto del espacio.

Operación: inversión a través de dicho punto (\hat{i}) que deja inalterada la molécula.



Ejemplo. Molécula de benceno:



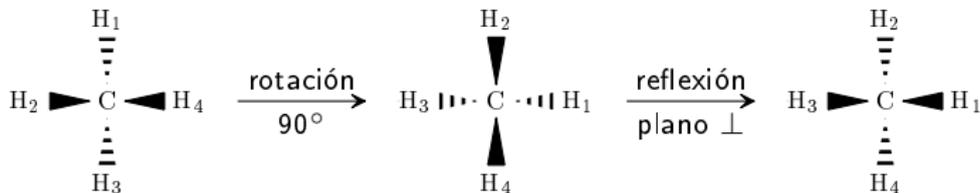
- $\hat{i}^2 = E \Rightarrow$ este elemento tiene asociada una única operación de simetría.
- De existir, el centro de inversión coincide con el centro de masas de la molécula.

Elementos y operaciones de simetría: descripción

Elemento: eje de rotación impropia o rotación-reflexión (S_n).

Operación: rotación de $360^\circ/n$ alrededor del eje seguida de una reflexión respecto a un plano perpendicular al eje (\hat{S}_n) que deja inalterada la molécula.

- **Ejemplo.** Molécula de CH_4 : eje S_4 que pasa por el C y biseca los ángulos HCH.



- La presencia de un eje S_n no implica que la molécula tenga un eje C_n y un plano σ_h .
- Eje S_1 equivale a un plano de reflexión σ . Eje S_2 equivale a un centro de inversión i .
- La aplicación sucesiva de \hat{S}_n genera otras operaciones de simetría (las operaciones generadas dependen de cuántas veces se aplique y de si n es par ó impar).

Grupos puntuales de simetría

- **Grupo puntual de simetría:** conjunto de operaciones de simetría que forman un grupo

- 1 La aplicación sucesiva de dos operaciones da otra del grupo.
- 2 La aplicación sucesiva de operaciones es asociativa: $\hat{O}_i(\hat{O}_j\hat{O}_k) = (\hat{O}_i\hat{O}_j)\hat{O}_k$.
- 3 Cada operación tiene su inversa: $\hat{O}_n\hat{O}_n^{-1} = \hat{O}_n^{-1}\hat{O}_n = \hat{E}$.
- 4 $\hat{E} \in$ grupo.

El número de operaciones de simetría del grupo se denomina **orden del grupo**.

- El número de grupos puntuales de simetría es limitado.
- Toda molécula pertenece a uno de dichos grupos \Rightarrow clasificación por simetría.

Grupo	C_n	σ	i	S_n
C_1				
C_s		1		
C_i		1	\checkmark	
C_n	1 ($n \geq 2$)			
C_{nh}	1 ($n \geq 2$)	1 σ_h	\checkmark (n par)	\checkmark
C_{nv}	1 ($n \geq 2$)	$n \sigma_v$		
S_n				1 ($n = 4, 6, \dots$)
D_n	1 ($n > 2$) + $nC_2 \perp$			
D_{nh}	1 ($n > 2$) + $nC_2 \perp$	1 σ_h + $n\sigma_v \perp$	\checkmark (n par)	\checkmark
D_{nd}	1 ($n > 2$) + $nC_2 \perp$	$n\sigma_d$	\checkmark (n impar)	\checkmark
T_d	> 1	\checkmark		\checkmark
O_h	$> 1 \nexists C_5$	\checkmark	\checkmark	\checkmark
I_h	$> 1 \exists C_5$	\checkmark	\checkmark	\checkmark
$C_{\infty v}$	($n \infty$: eje diatómica heteron.)	\checkmark		
$D_{\infty h}$	($n \infty$: eje diatómica homon.)	\checkmark	\checkmark	\checkmark

Las especies de simetría de cada grupo se caracterizan mediante su tabla de caracteres

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(yz, zx)

- **Fila superior:** operaciones de simetría agrupadas en **clases**.
- **Primera columna:** especies de simetría. Hay tantas como clases de simetría.
 - A_1 : especie totalmente simétrica; presente en todos los grupos.
 - Orbitales o estados no degenerados \in especies A ó B .
 - Orbitales o estados doblemente (triplemente) degenerados \in especies E (T).
 - Subíndices (1,2,...) y apóstrofes (') se usan para distinguir especies.
- **Penúltima columna:**
 - Simetría de las funciones x, y, z en el origen de coordenadas:
 - \hookrightarrow simetría de orbitales p en el átomo central.
 - \hookrightarrow simetría de traslaciones en cada eje cartesiano desde el origen.
 - Simetría de rotaciones R_x, R_y, R_z alrededor de los ejes x, y, z .
- **Última columna:** simetría de dobles productos de coordenadas (x^2, xy, \dots)
 - \hookrightarrow simetría de orbitales d en el átomo central.

Las especies de simetría de cada grupo se caracterizan mediante su tabla de caracteres

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(yz, zx)

Caracteres: relacionados con cómo se comporta una función que \in a una determinada especie de simetría al aplicarle cada una de las operaciones de simetría del grupo. Se pueden usar para:

- **Determinar a qué especie de simetría pertenecen las funciones de una base.**
Pueden \exists 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:
$$\Psi_{OM} = \sum_i c_i \psi_i, \quad c_i = \langle \psi_i | \Psi_{OM} \rangle = 0 \text{ si } \psi_i \text{ y } \Psi_{OM} \in \text{especies de simetría } \neq$$
- **Establecer a qué especie de simetría pertenece un determinante de Slater** sabiendo a qué especies de simetría pertenecen los OMs que lo forman.
 \hookrightarrow simetría de funciones de onda multielectrónicas \Rightarrow C.L. det. Slater misma simetría.

Repaso de conceptos del Tema 9.

Repasa los conceptos y complementalos con las siguientes fuentes
(**Química Cuántica (Bertrán y otros)**)

Elementos y operaciones de simetría: §7.1

Clasificación de moléculas según su simetría: §7.2 y §7.3

Tablas de caracteres: §7.4.1 y Apéndice III

Recursos on-line: [página web de la Universidad de Otterbein](#)

Resumen del Tema

- 1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica
- 2 Aplicación de la Mecánica Cuántica a sistemas modelo
- 3 Momento angular
- 4 Átomos hidrogenoides
- 5 Métodos aproximados
- 6 Átomos polielectrónicos
- 7 Introducción al estudio de moléculas
- 8 Simetría molecular
- 9 Anexos de Química Cuántica**
 - Anexos del Tema 1
 - Anexos del Tema 2
 - Anexos del Tema 3

Estados estacionarios



Demostración de que, si $V \neq V(t) \Rightarrow \Psi(\tau, t) = \psi(\tau)e^{-iEt/\hbar}$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\tau, t) \Rightarrow \text{Como } V \neq V(t) \mapsto H \neq H(t): \text{ probamos } \Psi(\tau, t) = \psi(\tau)f(t)$$

$$i\hbar \psi(\tau) \frac{df(t)}{dt} = f(t) [\hat{T}\psi(\tau) + \hat{V}(\tau)\psi(\tau)]$$

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E \neq E(t, \tau) = \frac{1}{\psi(\tau)} [\hat{T}(\tau)\psi(\tau) + \hat{V}(\tau)\psi(\tau)]$$

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t) \mapsto f(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

$$[\hat{T}(\tau) + \hat{V}(\tau)]\psi(\tau) = \hat{H}(\tau)\psi(\tau) = E\psi(\tau) \quad \text{Ec. Schrödinger independiente del tiempo}$$

Solución a la ecuación diferencial del oscilador armónico

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} - y^2\psi(y) = -\varepsilon\psi(y)$$

Solución general: polinomio \times solución límite $y \rightarrow \pm\infty$

Caso límite: $y \rightarrow \pm\infty$

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} = y^2\psi(y) \mapsto \text{Soluc. general: } \psi(y) = e^{\pm y^2/2} \mapsto \psi(y) = e^{-y^2/2} \text{ (cuadrado integrable)}$$

Determinación de los coeficientes del polinomio

Solución general: $\psi(y) = f(y)e^{-y^2/2}$

Sustitución ec. diferencial: $0 = \frac{d^2f}{dy^2} - 2y\frac{df}{dy} + (\varepsilon - 1)f$

Expresión del polinomio: $f(y) = \sum_{v=0}^{\infty} a_v y^v$

Relación entre los coeficientes: $a_{v+2} = \frac{2v+1-\varepsilon}{(v+2)(v+1)} a_v$

Solución a la ecuación diferencial del oscilador armónico

Condición de contorno: $\psi(y)$ debe ser de cuadrado integrable

↪ el polinomio debe tener grado finito

↪ los coeficientes a_j deben anularse a partir de un cierto orden

$$a_{v+2} = 0 \rightarrow 2v + 1 - \varepsilon = 0$$

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (9.1)$$

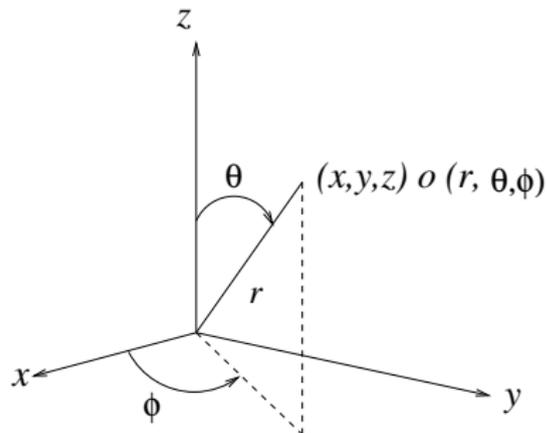
$$\psi_v(x) = (2^v v!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} H_v(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} \quad (9.2)$$

Polinomios de Hermite

v	$H_v(y), \quad y = \alpha^{1/2} x$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$

Coordenadas polares esféricas

Coordenadas polares esféricas: convenientes en sistemas con simetría esférica



$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (9.3)$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \theta = \arccos \frac{z}{r} \quad (9.4)$$

$$z = r \cos \theta \quad \phi = \arctan \frac{y}{x} \quad (9.5)$$

y cuyos rangos de definición son:

$$0 \leq r \leq \infty \quad (9.6)$$

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad (9.7)$$

$$0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (9.8)$$

y, además

$$d\tau = dx dy dz = r^2 \operatorname{sen} \theta dr d\theta d\phi \quad (9.9)$$

Autofunciones y autovalores de \hat{L}_z

Solución general: introduciendo $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ en la ecuación de autovalores de \hat{L}_z

$$-i\hbar \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} = b\Phi(\phi) \mapsto \text{Solución: } \Phi(\phi) = Ae^{ib\phi/\hbar} \quad (9.10)$$

Condición de contorno (función unievaluada) \rightarrow cuantización de los autovalores de \hat{L}_z

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi) \mapsto A = Ae^{ib2\pi/\hbar} \mapsto 1 = e^{ib2\pi/\hbar} = \cos \frac{2\pi b}{\hbar} + i \operatorname{sen} \frac{2\pi b}{\hbar} \begin{cases} 1 = \cos \frac{2\pi b}{\hbar} \\ 0 = \operatorname{sen} \frac{2\pi b}{\hbar} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \frac{2\pi b}{\hbar} = m(2\pi); \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \mapsto \hat{L}_z \Phi_m(\phi) = m\hbar \Phi_m(\phi); \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Normalización: expresión final de las autofunciones de \hat{L}_z

$$1 = \langle \Phi_m | \Phi_m \rangle = |A|^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi = 2\pi |A|^2 \mapsto A = 1/\sqrt{2\pi} \mapsto \Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

Autofunciones y autovalores de \hat{L}^2

- Introduciendo $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ en la ecuación de autovalores de \hat{L}^2 (3.15), usando $\Phi(\phi) = 1/\sqrt{2\pi}e^{im\phi}$ y el cambio de variable $w = \cos\theta$ se tiene la ecuación diferencial:

$$(1 - w^2)Z'' - 2wZ' + \left(\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1 - w^2}\right)Z = 0$$

cuyas soluciones son los **polinomios asociados de Legendre** de grado l y orden m , $P_l^m(w)$:

l	m	$P_l^m(x)$	l	m	$P_l^m(x)$
0	0	1	2	0	$(3x^2 - 1)/2$
1	0	x	2	1	$-3x\sqrt{1 - x^2}$
1	1	$-\sqrt{1 - x^2}$	2	-1	$(1/2)x\sqrt{1 - x^2}$
1	-1	$(1/2)\sqrt{1 - x^2}$	2	2	$3(1 - x^2)$
			2	2	$(1/8)(1 - x^2)$

- Los valores de l y m están cuantizados, debiendo obedecer las relaciones:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad |m| \leq l \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

- La cuantización de l conduce a la cuantización de los autovalores de \hat{L}^2

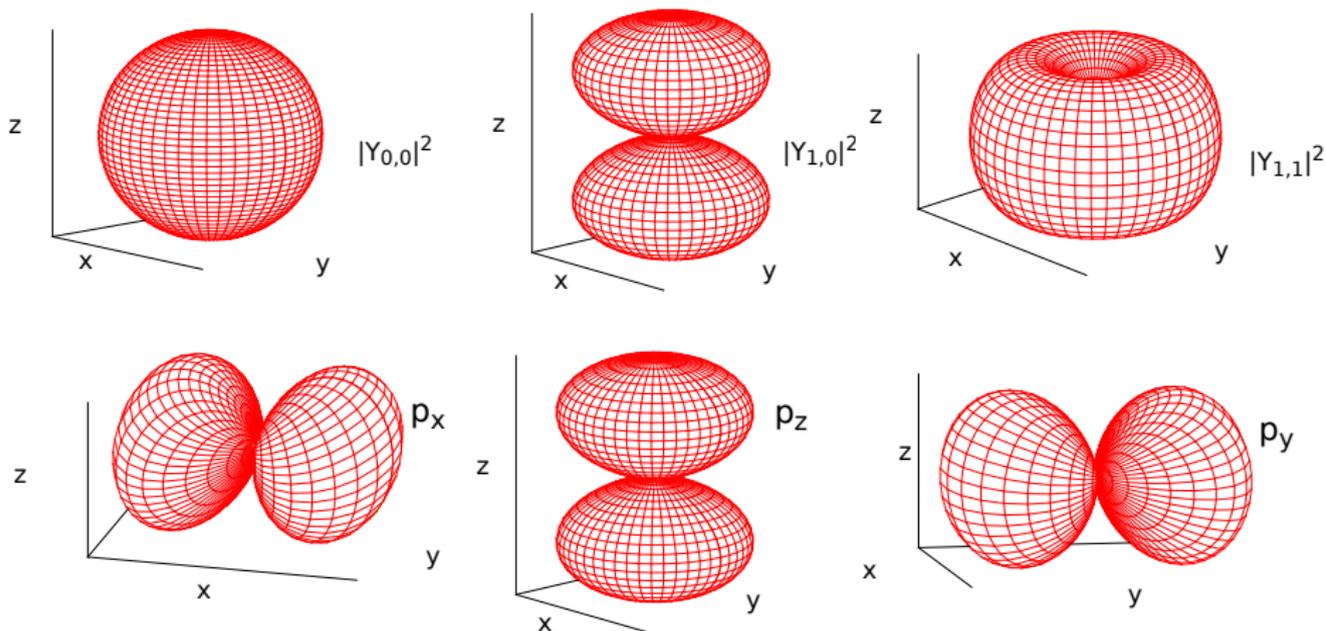
$$c = l(l + 1)\hbar^2; \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- La condición de normalización proporciona la forma final de $\Theta(\theta)$:

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

Representación gráfica de los armónicos esféricos

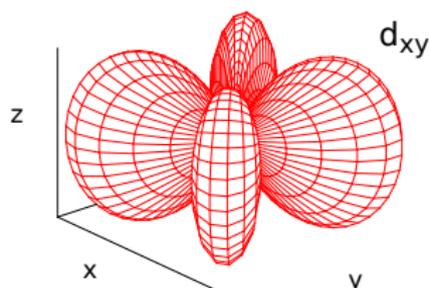
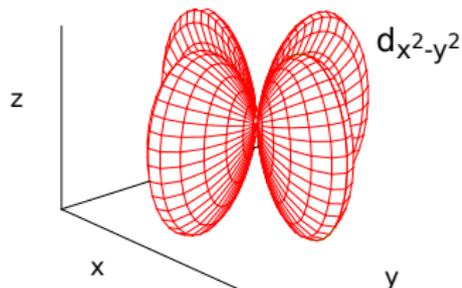
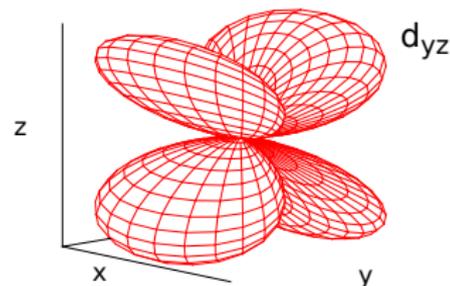
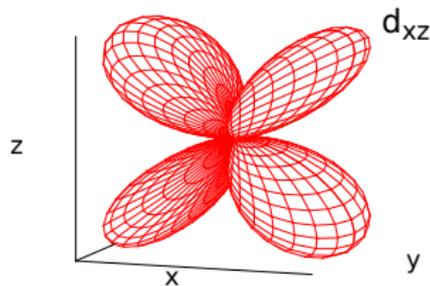
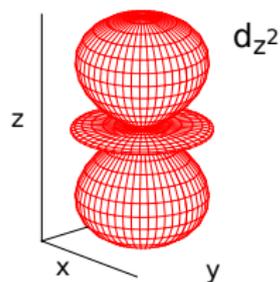
Gráficos polares: para cada dirección definida por θ y ϕ se representa un segmento de longitud igual al valor absoluto del armónico esférico o su módulo al cuadrado.



Representación gráfica de los armónicos esféricos



Gráficos polares: para cada dirección definida por θ y ϕ se representa un segmento de longitud igual al valor absoluto del armónico esférico o su módulo al cuadrado.



Expresión matemática de $R_{nl}(r)$

$$R_{nl}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}; \rho = 2Zr/na_0, a_0 = 0,52918 \text{ Angstrom}$$

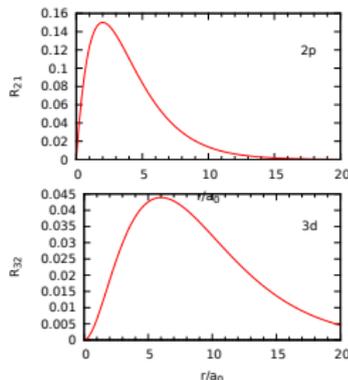
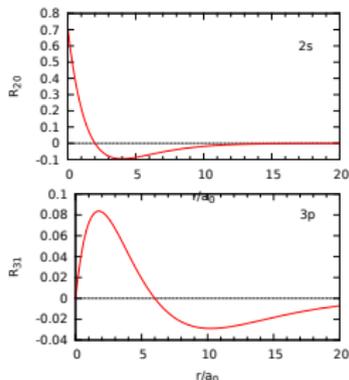
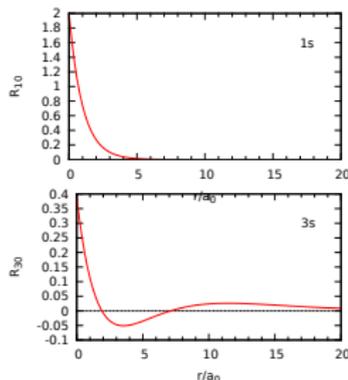
L_m^n : polinomios asociados de Laguerre de orden n y grado $m - n$

Cuadro: Funciones de onda radiales R_{nl} de átomos hidrogenoides.

Designación	n	l	$R_{nl}(r)$
1s	1	0	$(Z/a_0)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$(Z/a_0)^{3/2} 8^{-1/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$(Z/a_0)^{3/2} 24^{-1/2}\rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$(Z/a_0)^{3/2} 243^{-1/2}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$(Z/a_0)^{3/2} 486^{-1/2}(4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$(Z/a_0)^{3/2} 2430^{-1/2}\rho^2 e^{-\rho/2}$
4s	4	0	$(Z/a_0)^{3/2} 96^{-1}(24-36\rho+12\rho^2-\rho^3)e^{-\rho/2}$
4p	4	1	$(Z/a_0)^{3/2} 15360^{-1/2}(20-10\rho+\rho^2)\rho e^{-\rho/2}$
4d	4	2	$(Z/a_0)^{3/2} 46080^{-1/2}(6-\rho)\rho^2 e^{-\rho/2}$
4f	4	3	$(Z/a_0)^{3/2} 322560^{-1/2}\rho^3 e^{-\rho/2}$

$$\rho = 2Zr/(na_0)$$

Representación gráfica de $R_{nl}(r)$ para ciertos n y l



- $R_{nl}(r)$ tiene $n - l - 1$ nodos radiales pues L_{n+l}^{2l+1} es un polinomio de orden $n - l - 1$.
- Cuando $r \rightarrow \infty$ todas las funciones radiales tienden a cero pues domina el término exponencial.
- Cuando $r \rightarrow 0$: debido al término en r^l de la ecuación (4.10) existen dos situaciones
 - 1 $l = 0 \rightarrow R_{n0}(0) \neq 0$
 - 2 $l \neq 0 \rightarrow R_{nl}(0) = 0$
- De las representaciones anteriores podría pensarse que cuando $l = 0$ la probabilidad de presencia del electrón es máxima sobre el núcleo, pero ello no es así pues falta considerar la dependencia angular \rightarrow densidad de probabilidad radial.

Expresión matemática de algunos orbitales hidrogenoides



Orbital hidrogenoide real = parte radial \times armónico esférico real

Cuadro: Orbitales hidrogenoides reales.

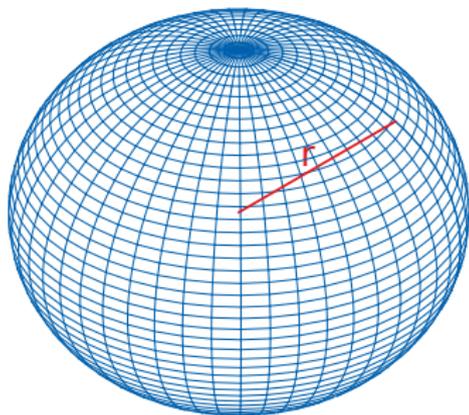
$1s = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	$3s = \frac{1}{81(3\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
$2s = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	$3p_z = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
$2p_z = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$	$3p_x = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \phi$
$2p_x = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \phi$	$3p_y = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \sin \phi$
$2p_y = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \phi$	$3d_{z^2} = \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$3d_{xz} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$
	$3d_{yz} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$
	$3d_{x^2-y^2} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
	$3d_{xy} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

Densidad de probabilidad radial de orbitales hidrogenoides

Densidad de probabilidad radial: proporciona la densidad de probabilidad de encontrar al electrón a una distancia r . Se obtiene al integrar $|\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$ respecto a los ángulos θ y ϕ :

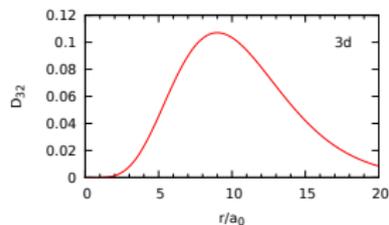
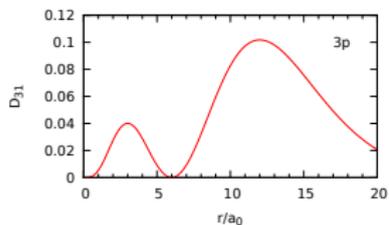
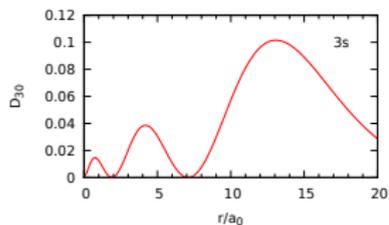
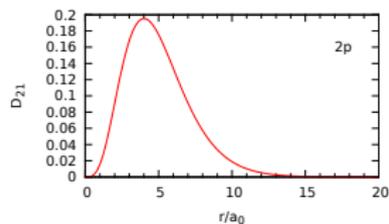
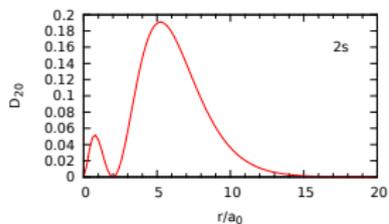
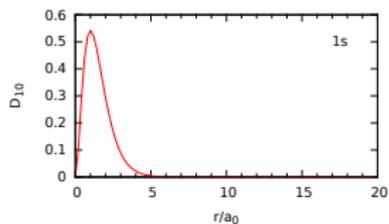
$$D_{nl}(r) \equiv \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta d\theta d\phi = R_{nl}^2(r) r^2 \quad (9.11)$$

donde se ha tenido en cuenta que los armónicos esféricos están normalizados.



- $D_{nl}(r)dr = R_{nl}^2(r)r^2 dr \rightarrow$ probabilidad de encontrar un electrón en una cáscara esférica de anchura dr situada a una distancia r .
- De la condición de normalización de $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ se cumple que $\int_0^\infty D_{nl}(r)dr = 1$
- $D_{nl}(r)$ permite obtener el **valor esperado de propiedades que sólo dependen de r** .

Densidad de probabilidad radial de orbitales hidrogenoides

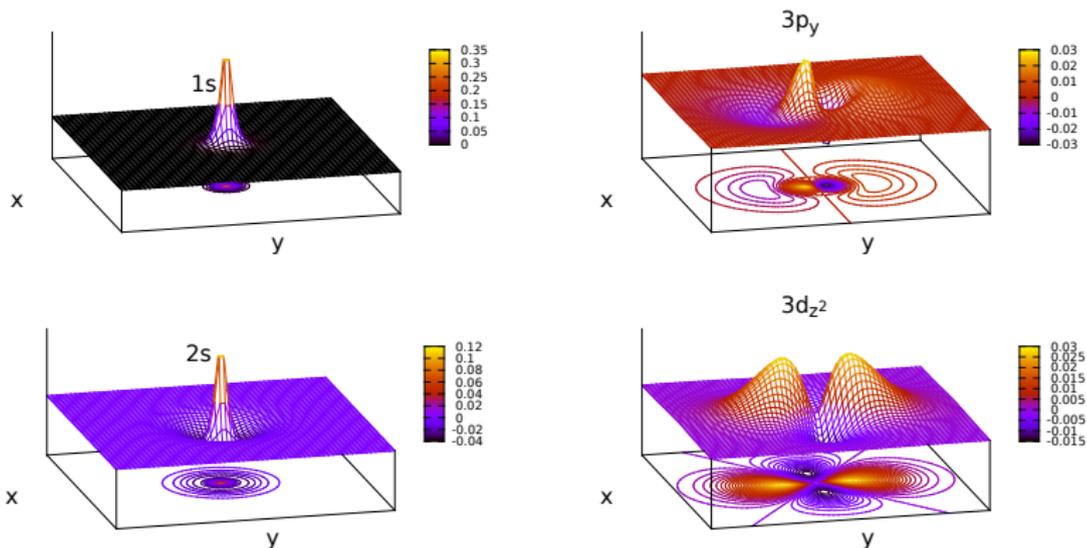


- $D_{nl}(0) = 0$ debido al término en r^2 : la densidad de probabilidad de encontrar el electrón en el núcleo es nula.
- $D_{nl}(r \rightarrow \infty) = 0$ pues domina el término exponencial de $R_{nl}(r)$.

Representación gráfica de orbitales hidrogenoides

Como los orbitales hidrogenoides son funciones de tres variables su representación gráfica requeriría el uso de cuatro dimensiones, por lo que su visualización se hace de otras formas:

1. Representando por separado la **parte radial** y la **parte angular**.
2. Representando la función en un plano determinado: al restringir el valor de una coordenada se puede representar en función de las otras dos.

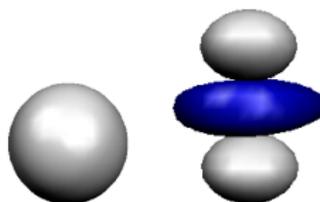


Representación gráfica de orbitales hidrogenoides



Como los orbitales hidrogenoides son funciones de tres variables su representación gráfica requeriría el uso de cuatro dimensiones, por lo que su visualización se hace de otras formas:

1. Representando por separado la **parte radial** y la **parte angular**.
2. Representando la función en un plano determinado: al restringir el valor de una coordenada se puede representar en función de las otras dos.
3. Representando figuras envolventes: superficie de isodensidad tridimensional en el interior de la cual la probabilidad de presencia del electrón tiene un valor determinado; por ejemplo 95 %.



Valores esperados de ciertas propiedades para los orbitales hidrogenoides

- El valor esperado de r^k es independiente del número cuántico azimutal m :

$$\begin{aligned}
 \langle r^k \rangle &= \langle nlm | r^k | nlm \rangle = \int r^k |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
 &= \int_0^\infty r^{k+2} |R_{nl}(r)|^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) d\phi \\
 &= \int_0^\infty r^k D_{nl}(r) dr
 \end{aligned} \tag{9.11}$$

- Integrando en r la ecuación anterior se demuestra que:

$$\langle r \rangle = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] a_0 \quad \langle r^2 \rangle = \frac{1}{2} n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] a_0^2 \tag{9.12}$$

$$\langle r^{-1} \rangle = \frac{1}{n^2 a_0} \quad \langle r^{-2} \rangle = \frac{2}{n^3 (2l+1) a_0^2} \tag{9.13}$$

- $r_{max} \neq \langle r \rangle$ porque $D_{nl}(r)$ no es simétrica respecto a su máximo
- Empleando (9.13) el valor esperado de la energía potencial Coulombiana es:

$$\langle V \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \tag{9.14}$$

Resolviendo la ecuación radial en el átomo de hidrógeno



Primer paso. Soluciones asintóticas

$$\begin{aligned}
 r \rightarrow 0: \quad 0 &= \frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} U(r) & U(r) &\rightarrow r^{l+1} \\
 r \rightarrow \infty \quad 0 &= -\frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} U(r) & U(r) &\stackrel{(E < 0)}{\rightarrow} e^{-\lambda r} \quad \lambda \equiv \sqrt{2\mu(-E)}/\hbar
 \end{aligned}$$

Segundo paso. Solución general = solución límite \times polinomio $f(r) = \sum_k b_k r^k \Rightarrow U(r) = r^{l+1} f(r) e^{-\lambda r}$

Tercer paso. $U(r)$ general en ecuación diferencial \rightarrow relación de recurrencia \rightarrow solución: polinomios asociados de Laguerre $L_k^N(x)$

$$k(k+2l+1)b_k = 2 \left[\lambda(k+l) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right] b_{k-1}$$

Cuarto paso. Truncar $f(r)$ a orden $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ para que no diverja \rightarrow cuantización + relación entre n y l

$$0 = \lambda(N+l+1) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \quad n \equiv N+l+1 \quad E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Paso 1. Aplicamos la perturbación de forma gradual mediante un parámetro $0 \leq \lambda \leq 1$ que la modula, $\hat{H}_\lambda = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'$:

(con $\lambda = 1$ obtenemos las autofunciones y autovalores de \hat{H} : $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$)

La correspondiente dependencia en λ de $\psi_n(\lambda)$ y $E_n(\lambda)$ se expresa mediante series de Taylor:

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots; \quad E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (9.15)$$

$$\psi_n^{(k)} \equiv \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0} \quad E_n^{(k)} \equiv \frac{1}{k!} \left. \frac{d^k E_n}{d \lambda^k} \right|_{\lambda=0} \quad \psi_n^{(0)} \equiv \psi_n|_{\lambda=0} \quad E_n^{(0)} \equiv E_n|_{\lambda=0} \quad (9.16)$$

Paso 2. Introduciendo las expansiones anteriores en la ecuación de Schrödinger:

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}')(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) \quad (9.17)$$

Paso 3. Igualando términos de idénticas potencias de λ , tenemos (hasta λ^2):

$$\lambda^0: \quad \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (9.18)$$

$$\lambda^1: \quad \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \quad (9.19)$$

$$\lambda^2: \quad \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \quad (9.20)$$

Paso 4. Expandiendo $\psi_n^{(k)}$ con autofunciones de \hat{H}^0 : $\psi_n^{(k)} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(k)} f_i$ se llega a:

$$E_n^{(1)} = \langle f_n | \hat{H}' | f_n \rangle, \quad \psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle f_m | \hat{H}' | f_n \rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)} f_m, \quad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle f_n | \hat{H}' | f_m \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)} \quad (9.21)$$

Consideraciones sobre el método de perturbaciones



- 1 Se podría pensar que las expansiones (5.21) y (5.22) existen siempre que la perturbación \hat{H}' sea suficientemente pequeña, pero desgraciadamente *éste no siempre es el caso*.
- 2 En ocasiones las series (5.21) y (5.22) no convergen.
- 3 Si la perturbación es pequeña, truncar la expansión a los primeros términos suele proporcionar buenos resultados: en la práctica se suele emplear la corrección a orden 2 de la energía y a orden 1 en la función de onda

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad (9.22)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \psi_m^{(0)} \quad (9.23)$$

- 4 Los coeficientes de las expansiones son proporcionales a $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^{-1}$
 \hookrightarrow el esquema desarrollado diverge si existen niveles degenerados para $\hat{H}^{(0)}$
 \hookrightarrow el método debe modificarse: teoría de perturbaciones para niveles degenerados.
- 5 Si el Hamiltoniano de la perturbación depende del tiempo, $\hat{H}' = \hat{H}'(t)$, es necesario modificar el método: teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.

Aplicaciones de los métodos aproximados en Química Cuántica



Funciones variacionales lineales: se emplean en diversas metodologías, tales como

- **La aproximación OM-CLOA:** expansión de Orbitales Moleculares como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos. Usada, por ejemplo, en el método de Hückel.
- **Los métodos multiconfiguracionales:** expansión de funciones de onda como combinación lineal de determinantes de Slater. Usada en el método de *Interacción de Configuraciones*.

Método de perturbaciones: base del método Møller-Plesset ($\hat{H}^0 = \hat{H}_{ef}^{HF}$)

Método de perturbaciones: evaluación de perturbaciones/correcciones al Hamiltoniano

- **Efecto Stark:** modificación de la energía al aplicar un campo eléctrico externo
↪ interacción con la carga de núcleos y electrones.
- **Efecto Zeeman:** modificación de la energía al aplicar un campo magnético externo
↪ interacción con el momento angular orbital
↪ interacción con el momento angular de espín
- **Estructura fina de espectros:** corrección de niveles energéticos debida a
↪ el acoplamiento espín-órbita
↪ correcciones relativistas al operador de energía cinética: $\hat{T} = \sqrt{\hat{p}^2 c^2 - m_e^2 c^4} - m_e c^2$.

Desarrollo: energía de un determinante de Slater



Valor esperado de E para \hat{H} de átomos polielectrónicos usando un determinante de Slater

$$E = \langle \chi_1 \cdots \chi_N | \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} | \chi_1 \cdots \chi_N \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (9.24)$$

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | \hat{h}(1) | \chi_i(1) \rangle \quad \hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \frac{Z}{r_1} \quad (9.25)$$

$$J_{ij} = \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle \quad (9.26)$$

$$K_{ij} = \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(1) \chi_i(2) \rangle \quad (9.27)$$

- h_{ii} . **Integrales monoeléctricas:** energía de un electrón en el espín orbital χ_i si no interactuara con el resto (ausencia del término V_{ee} en el Hamiltoniano).
- J_{ij} . **Integrales bielectrónicas de Coulomb:** energía de repulsión Coulombiana entre dos distribuciones de carga asociadas a los espín-orbitales χ_i y χ_j .
- K_{ij} . **Integrales bielectrónicas de intercambio:** no tiene análogo clásico; aparece como consecuencia de la antisimetría de la función de onda.

Desarrollo: minimización de la energía

Objetivo: encontrar los espín-orbitales del determinante $\Psi = |\chi_1 \cdots \chi_N|$ que minimiza $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$

- La minimización de (9.24) conduce a las **ecuaciones de Hartree-Fock**

$$\hat{f}(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (9.28)$$

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \overbrace{\sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1))}^{\hat{V}_{ef}\{\{\chi\}\}(1)} \quad \hat{f} : \text{Operador de Fock} \quad (9.29)$$

$$\hat{J}_j(1)\chi_i(1) = \left(\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\tau_2 \right) \chi_i(1) \quad \hat{J}_j : \text{Operador de Coulomb} \quad (9.30)$$

$$\hat{K}_j(1)\chi_i(1) = \left(\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \right) \chi_j(1) \quad \hat{K}_j : \text{Operador de intercambio} \quad (9.31)$$

Desarrollo: minimización de la energía

Objetivo: encontrar los espín-orbitales del determinante $\Psi = |\chi_1 \cdots \chi_N|$ que minimiza $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$

- Los espín-orbitales χ_i , que son las soluciones de estas ecuaciones, están incluidos en la definición del operador de Fock a través de \hat{J}_j y \hat{K}_j .
- Por ello, **las ecuaciones deben resolverse por iteración**, hasta que la diferencia entre los espín-orbitales en una iteración y la siguiente está por debajo de cierto umbral.
- Cuando el proceso iterativo converge los espín-orbitales son autoconsistentes con el potencial creado por ellos mismos: campo autoconsistente o SCF (*Self Consistent Field*).
- La autoenergía de cada espín-orbital incluye la repulsión coulombiana con el resto, corregida por el intercambio: $\varepsilon_i = \langle \chi_i | \hat{f} | \chi_i \rangle = h_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$
- Por ello, la energía electrónica no es sólo la suma de las autoenergías, pues contaríamos dos veces dicha interacción:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (9.28)$$

Energía y ecuaciones de Fock del método RHF: al distribuir los espines las ecuaciones dependen sólo de los orbitales

Energía y Función de onda: determinante con N electrones apareados en $N/2$ orbitales

$$\Psi_{\text{RHF}} = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \cdots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}| \Rightarrow \langle \Psi_{\text{RHF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{RHF}} \rangle = E_{\text{RHF}} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} h_{kk} + \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{l=1}^{N/2} (2J_{kl} - K_{kl})$$

$$h_{kk} = \langle \psi_k(1) | \hat{h}(1) | \psi_k(1) \rangle \quad J_{kl} = \langle \psi_k(1) \psi_l(2) | 1/r_{12} | \psi_k(1) \psi_l(2) \rangle \quad K_{kl} = \langle \psi_k(1) \psi_l(2) | 1/r_{12} | \psi_l(1) \psi_k(2) \rangle$$

Minimización de la energía \mapsto ecuaciones de Fock RHF:

$$\hat{f}(1) \psi_k(1) = \varepsilon_k \psi_k(1), \quad \hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{l=1}^{N/2} (2\hat{J}_l(1) - \hat{K}_l(1)), \quad l = 1, 2, \dots, N/2$$

$$\hat{J}_l(1) \psi_k(1) = \left(\int \psi_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_l(2) d\vec{r}_2 \right) \psi_k(1) \quad \hat{K}_l(1) \psi_k(1) = \left(\int \psi_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(2) d\vec{r}_2 \right) \psi_l(1)$$

Ecuaciones de Roothaan-Hall: cada orbital se aproxima como una combinación lineal de funciones de base

$\psi_k = \sum_{\nu=1}^M c_{\nu k} \phi_{\nu}$. Ello permite expresar las ecuaciones de Fock en forma matricial, más fácil de implementar y resolver con programas de ordenador.

Insertando la expansión anterior en las ecuaciones de Fock:

$$\sum_{\nu=1}^M c_{\nu k} \hat{f}(1) \phi_{\nu}(1) = \sum_{\nu=1}^M c_{\nu k} \varepsilon_k \phi_{\nu}(1), \quad k = 1, 2, \dots, N/2$$

Multiplicando por $\phi_{\mu}^*(1)$ e integrando:

$$\sum_{\nu=1}^M c_{\nu k} \overbrace{\langle \phi_{\mu}(1) | \hat{f}(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle}^{F_{\mu\nu}} = \sum_{\nu=1}^M c_{\nu k} \varepsilon_k \overbrace{\langle \phi_{\mu}(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle}^{S_{\mu\nu}} \iff \mathbf{FC}_k = \mathbf{SC}_k \varepsilon_k \iff \mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

Las últimas dos expresiones, más compactas, hacen uso de la definición del producto de matrices. \mathbf{F} y \mathbf{S} son las matrices de Fock y de solape, respectivamente. \mathbf{E} es una matriz diagonal con las energías de los orbitales. \mathbf{C} es la matriz cuyas columnas, \mathbf{C}_k , contienen los coeficientes $c_{\nu k}$ que definen los orbitales.

Funciones de base empleadas en Química Cuántica



Orbitales hidrogenoides: $\phi_{nlm_l} = R_{nl} Y_{l,m_l}$

- Ventajas: son ortogonales.
- Inconvenientes: la presencia de los polinomios de Laguerre en R_{nl} dificulta enormemente la evaluación de las integrales bielectrónicas J_{kl} y K_{kl} .

Orbitales de Slater: $\phi_{nlm_l}^{STO} = N_{\xi} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m_l}$. ξ : parámetro ajustable, N_{ξ} : constante de normalización.

- Ventajas: la parte radial es más sencilla que en un orbital hidrogenoide.
- Inconvenientes: no son ortogonales y las integrales bielectrónicas siguen siendo difíciles de evaluar.

Orbitales gaussianos: $\phi_{nlm_l}^{GTO} = N_{\alpha} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{l,m_l}$. α : parámetro ajustable, N_{α} : constante de normalización.

- Ventajas: la evaluación de las integrales bielectrónicas es mucho más sencilla que con orbitales de Slater o hidrogenoides.
- Inconvenientes: no son ortogonales y su comportamiento asintótico ($r \rightarrow \infty$) y cerca del origen ($r \rightarrow 0$) es deficiente
- Para mejorar el comportamiento se usan **orbitales gaussianos contraídos**: $\phi^{CGTO} = \sum_{p=1}^L d_p \xi_p^{GTO}$.
Es una combinación lineal de funciones gaussianas con distintos exponentes ξ_p .
Los coeficientes d_p se determinan en cálculos atómicos d_p y se mantienen fijos.

Términos espectrales derivados de configuraciones



Configuración	Términos	Número de estados
Electrones no equivalentes		
$s^1 s^1$	$^1S, ^3S$	4
$s^1 p^1$	$^1P, ^3P$	12
$s^1 d^1$	$^1D, ^3D$	20
$p^1 p^1$	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$	36
$p^1 d^1$	$^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$	60
$d^1 d^1$	$^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$	100
Electrones equivalentes		
$s^2; p^6; d^{10}$	1S	1
$p^1; p^5$	2P	6
$p^2; p^4$	$^1S, ^3P, ^1D$	15
p^3	$^4S, ^2P, ^2D$	20
$d^1; d^9$	2D	10
$d^2; d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$	45
$d^3; d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$	120
$d^4; d^6$	$\left\{ \begin{array}{l} ^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2) \\ ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2) \end{array} \right.$	210
d^5	$\left\{ \begin{array}{l} ^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H \\ ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S \end{array} \right.$	252

Evaluación de integrales del método EV



- Es conveniente descomponer el Hamiltoniano electrónico de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}}}_{\hat{H}_a^0 : \text{tipo H}} + \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}}}_{\hat{H}_b^0 : \text{tipo H}} - \underbrace{\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}}}_{\text{corrección}}$$

- La integral $H_{11} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_a^0 + \hat{H}_b^0 + \hat{H}_{ab} | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle$ puede evaluarse así:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_a^0 | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle + \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_b^0 | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle + \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_{ab} | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle \\ &= \underbrace{\langle 1s_a(1) | \hat{H}_a^0 | 1s_a(1) \rangle}_{E_H} \underbrace{\langle 1s_b(2) | 1s_b(2) \rangle}_{1} + \underbrace{\langle 1s_a(1) | 1s_a(1) \rangle}_{1} \underbrace{\langle 1s_b(2) | \hat{H}_b^0 | 1s_b(2) \rangle}_{E_H} + \underbrace{\langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_{ab} | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle}_{J : \text{integral de Coulomb}} \\ &= 2E_H + J \end{aligned}$$

- Análogamente, para $H_{12} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_a^0 + \hat{H}_b^0 + \hat{H}_{ab} | 1s_b(1)1s_a(2) \rangle$:

$$\begin{aligned} H_{12} &= \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_a^0 | 1s_b(1)1s_a(2) \rangle \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_b^0 | 1s_b(1)1s_a(2) \rangle + \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_{ab} | 1s_b(1)1s_a(2) \rangle \\ &= \underbrace{\langle 1s_a(1) | \hat{H}_a^0 | 1s_b(1) \rangle}_{E_H S_{ab}} \underbrace{\langle 1s_b(2) | 1s_a(2) \rangle}_{S_{ab}} + \underbrace{\langle 1s_a(1) | 1s_b(1) \rangle}_{S_{ab}} \underbrace{\langle 1s_b(2) | \hat{H}_b^0 | 1s_a(2) \rangle}_{E_H S_{ab}} + \underbrace{\langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_{ab} | 1s_b(1)1s_a(2) \rangle}_{K : \text{integral de Intercambio}} \\ &= 2E_H S_{ab}^2 + K \end{aligned}$$

- En la expresión de H_{12} se ha tenido en cuenta que:

$$\langle 1s_a(1) | \hat{H}_a^0 | 1s_b(1) \rangle = \langle 1s_b(1) | \hat{H}_a^0 | 1s_a(1) \rangle^* = E_H \langle 1s_b(1) | 1s_a(1) \rangle^* = E_H \langle 1s_a(1) | 1s_b(1) \rangle = E_H S_{ab}$$

- Integral de solape entre f_1 y f_2 : $S_{12} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | 1s_b(1)1s_a(2) \rangle = \langle 1s_a(1) | 1s_b(1) \rangle \langle 1s_b(2) | 1s_a(2) \rangle = S_{ab}^2$

Ejemplo práctico de aplicación del postulado III



Considere un sistema cuyo estado está dado en términos de un conjunto completo y ortonormal de cinco vectores de estado $|\phi_1\rangle$, $|\phi_2\rangle$, $|\phi_3\rangle$, $|\phi_4\rangle$, $|\phi_5\rangle$ como sigue:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{19}}|\phi_1\rangle + \frac{2}{\sqrt{19}}|\phi_2\rangle + \sqrt{\frac{2}{19}}|\phi_3\rangle + \sqrt{\frac{3}{19}}|\phi_4\rangle + \sqrt{\frac{5}{19}}|\phi_5\rangle$$

donde $|\phi_n\rangle$ son autoestados del Hamiltoniano del sistema, $\hat{H}|\phi_n\rangle = n\varepsilon_0|\phi_n\rangle$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5$, y donde ε_0 tiene dimensiones de energía.

- Si la energía se mide en un número muy grande de sistemas idénticos que se encuentran todos inicialmente en el mismo estado $|\psi\rangle$, ¿qué valores se obtendrían y con qué probabilidades?
 - Determine la energía promedio de dicho sistema.
- El postulado III establece que los posibles valores de la energía que pueden obtenerse son, precisamente, los correspondientes autovalores de \hat{H} :
 $E_1 = \varepsilon_0$, $E_2 = 2\varepsilon_0$, $E_3 = 3\varepsilon_0$, $E_4 = 4\varepsilon_0$, $E_5 = 5\varepsilon_0$.
 - El postulado III también establece que la probabilidad de que, al medir la energía en este sistema, obtengamos cada uno de los valores anteriores es:

$$P(E_n) = \frac{|\langle\psi_n|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{c_n^* c_n}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Ejemplo práctico de aplicación del postulado III



Considere un sistema cuyo estado está dado en términos de un conjunto completo y ortonormal de cinco vectores de estado $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, |\phi_3\rangle, |\phi_4\rangle, |\phi_5\rangle$ como sigue:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{19}}|\phi_1\rangle + \frac{2}{\sqrt{19}}|\phi_2\rangle + \sqrt{\frac{2}{19}}|\phi_3\rangle + \sqrt{\frac{3}{19}}|\phi_4\rangle + \sqrt{\frac{5}{19}}|\phi_5\rangle$$

donde $|\phi_n\rangle$ son autoestados del Hamiltoniano del sistema, $\hat{H}|\phi_n\rangle = n\varepsilon_0|\phi_n\rangle$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5$, y donde ε_0 tiene dimensiones de energía.

- Si la energía se mide en un número muy grande de sistemas idénticos que se encuentran todos inicialmente en el mismo estado $|\psi\rangle$, ¿qué valores se obtendrían y con qué probabilidades?
- Determine la energía promedio de dicho sistema.

- Teniendo en cuenta que $|\psi\rangle$ no está normalizada:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{n=1}^5 |c_n|^2 \langle\phi_n|\phi_n\rangle = \sum_{n=1}^5 |c_n|^2 = \frac{1}{19} + \frac{4}{19} + \frac{2}{19} + \frac{3}{19} + \frac{5}{19} = \frac{15}{19},$$

pues $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ con $i, j = 1, 2, 3, 4, 5$.

- La probabilidad de obtener el valor E_1 es, pues:

$$P_1(E_1) = \frac{|c_1|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{1/19}{15/19} = \frac{1}{15}$$

Ejemplo práctico de aplicación del postulado III



Considere un sistema cuyo estado está dado en términos de un conjunto completo y ortonormal de cinco vectores de estado $|\phi_1\rangle$, $|\phi_2\rangle$, $|\phi_3\rangle$, $|\phi_4\rangle$, $|\phi_5\rangle$ como sigue:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{19}}|\phi_1\rangle + \frac{2}{\sqrt{19}}|\phi_2\rangle + \sqrt{\frac{2}{19}}|\phi_3\rangle + \sqrt{\frac{3}{19}}|\phi_4\rangle + \sqrt{\frac{5}{19}}|\phi_5\rangle$$

donde $|\phi_n\rangle$ son autoestados del Hamiltoniano del sistema, $\hat{H}|\phi_n\rangle = n\varepsilon_0|\phi_n\rangle$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5$, y donde ε_0 tiene dimensiones de energía.

- Si la energía se mide en un número muy grande de sistemas idénticos que se encuentran todos inicialmente en el mismo estado $|\psi\rangle$, ¿qué valores se obtendrían y con qué probabilidades?
 - Determine la energía promedio de dicho sistema.
- Análogamente, se obtienen el resto de probabilidades:

$$P(E_1) = 1/19$$

$$P(E_2) = 4/19$$

$$P(E_3) = 2/19$$

$$P(E_4) = 3/19$$

$$P(E_5) = 5/19$$

- Podemos comprobar que $P(E_1) + P(E_2) + P(E_3) + P(E_4) + P(E_5) = 1$.

Ejemplo práctico de aplicación del postulado III



Considere un sistema cuyo estado está dado en términos de un conjunto completo y ortonormal de cinco vectores de estado $|\phi_1\rangle$, $|\phi_2\rangle$, $|\phi_3\rangle$, $|\phi_4\rangle$, $|\phi_5\rangle$ como sigue:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{19}}|\phi_1\rangle + \frac{2}{\sqrt{19}}|\phi_2\rangle + \sqrt{\frac{2}{19}}|\phi_3\rangle + \sqrt{\frac{3}{19}}|\phi_4\rangle + \sqrt{\frac{5}{19}}|\phi_5\rangle$$

donde $|\phi_n\rangle$ son autoestados del Hamiltoniano del sistema, $\hat{H}|\phi_n\rangle = n\varepsilon_0|\phi_n\rangle$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5$, y donde ε_0 tiene dimensiones de energía.

- Si la energía se mide en un número muy grande de sistemas idénticos que se encuentran todos inicialmente en el mismo estado $|\psi\rangle$, ¿qué valores se obtendrían y con qué probabilidades?
- Determine la energía promedio de dicho sistema.

- La energía promedio puede calcularse mediante la expresión

$$E = \sum_{n=1}^5 P(E_n) \cdot E_n = \frac{1}{15} \cdot \varepsilon_0 + \frac{4}{15} \cdot 2\varepsilon_0 + \frac{2}{15} \cdot 3\varepsilon_0 + \frac{3}{15} \cdot 4\varepsilon_0 + \frac{5}{15} \cdot 5\varepsilon_0 = \frac{52}{15}\varepsilon_0.$$

- La cual debe coincidir con el valor esperado del operador Hamiltoniano:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{19}{15} \sum_{n=1}^5 |c_n|^2 \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle = \frac{19}{15} \left(\frac{1}{19} + \frac{8}{19} + \frac{6}{19} + \frac{12}{19} + \frac{25}{19} \right) \varepsilon_0 = \frac{52}{15}\varepsilon_0$$

Ejemplo práctico: partícula en una caja



Considérese una partícula de masa m confinada en una caja monodimensional de longitud a . Para los estados $n=1$ y $n=2$ calcula la probabilidad de que la partícula se encuentre en el tercio central de la caja: $a/3 \leq x \leq 2a/3$.

$$P(d_1, d_2) = \int_{d_1}^{d_2} \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = \frac{2}{a} \int_{d_1}^{d_2} \sin^2(\pi nx/a) dx = \frac{1}{a} \left[x - \frac{a}{2\pi n} \sin(2\pi nx/a) \right]_{d_1=a/3}^{d_2=2a/3}$$

$$P(a/3, 2a/3) = \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi n} (\sin(4\pi n/3) - \sin(2\pi n/3)) \right]$$

$$= \boxed{\frac{1}{3} + \frac{\sqrt{3}}{2\pi}, n=1}$$

$$= \boxed{\frac{1}{3} - \frac{\sqrt{3}}{4\pi}, n=2}$$

Ejemplo práctico: oscilador armónico

Calcula el valor esperado de la energía cinética para el oscilador armónico monodimensional en su estado fundamental.

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4} e^{-ax^2/2}, \quad a = \frac{m\omega}{\hbar}$$

$$\hat{T}\Psi_0(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_0(x)}{dx^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{a^{5/4}(ax^2 - 1)}{\pi^{1/4}} e^{-ax^2/2}$$

$$\langle \hat{T} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0(x) \hat{T}\Psi_0(x) dx = -\frac{\hbar^2 a^{3/2}}{2m\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2} dx$$

$$= -\frac{\hbar^2 a^{3/2}}{m\pi^{1/2}} \left[a \int_0^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx - \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right]$$

$$= -\frac{\hbar^2 a^{3/2}}{m\pi^{1/2}} \left[a \frac{\pi^{1/2}}{4a^{3/2}} - \frac{\pi^{1/2}}{2a^{1/2}} \right] = \frac{a\hbar^2}{4m} = \frac{\omega\hbar}{4} = \boxed{\frac{h\nu}{4}}$$

Ejemplo práctico: combinación lineal de armónicos esféricos



Discútase si una combinación lineal de los armónicos esféricos $Y_{1,1}$ e $Y_{1,-1}$ será función propia de los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z . En caso afirmativo determine el valor propio correspondiente.

Tal y como se indicó en el Tema 1:

cualquier combinación lineal de autoestados degenerados de un operador es también autoestado de dicho operador.

Por tanto una combinación lineal de los armónicos esféricos $Y_{1,1}$ e $Y_{1,-1}$ será autoestado de \hat{L}^2 , pues ambas funciones tienen el mismo autovalor ($2\hbar^2$) de \hat{L}^2 . Sin embargo, no lo será de \hat{L}_z , por la razón contraria:

$$\hat{L}_z(C_1 Y_{1,1} + C_2 Y_{1,-1}) = C_1 \hat{L}_z Y_{1,1} + C_2 \hat{L}_z Y_{1,-1} = \hbar(C_1 Y_{1,1} - C_2 Y_{1,-1}) \\ \neq \text{cte} \cdot (C_1 Y_{1,1} + C_2 Y_{1,-1})$$

$$\hat{L}^2(C_1 Y_{1,1} + C_2 Y_{1,-1}) = C_1 \hat{L}^2 Y_{1,1} + C_2 \hat{L}^2 Y_{1,-1} = \hbar^2(1(1+1)) \cdot (C_1 Y_{1,1} + C_2 Y_{1,-1}) \\ = 2\hbar^2(C_1 Y_{1,1} + C_2 Y_{1,-1})$$