

QUÍMICA FÍSICA II

Antecedentes de la Mecánica Cuántica

A finales del s. XIX se producen una serie de cambios muy importantes en la Física debido, en primer término, a una serie de observaciones experimentales que la Física Clásica no era capaz de explicar.

Radiación del Cuerpo Negro

La primera de estas limitaciones parte de un fenómeno que podemos observar cotidianamente. Cuando calentamos un metal a muy elevadas temperaturas vemos que empieza a cambiar de color, adquiriendo tonalidades primero rojizas y luego azuladas. Esto se debe a que el cuerpo calentado emite una radiación electromagnética. No todas las frecuencias están igualmente presentes en la radiación. Si estudiamos cómo cambia la distribución de longitudes de onda, λ , a medida que va aumentando la temperatura, veremos que el máximo de la distribución se desplaza hacia longitudes de onda más bajas. Esta observación la captura la **ley de desplazamiento de Wien**,

$$\lambda_{\max} T = \text{constante.} \quad (1.1)$$

Definimos el **cuerpo negro** como un objeto que es capaz de absorber todas las longitudes de onda uniformemente. Podemos pensar en él como un dispositivo experimental con una cavidad reflectante en el interior, que se prepara en equilibrio a una temperatura T , y en el que hay apenas un pequeño orificio, que nos permite medir la radiación. **Lord Rayleigh** trató este problema de manera clásica, asumiendo que el campo electromagnético se podía describir como una colección de osciladores con todas las frecuencias o longitudes de onda posibles. Si había una radiación de una longitud de onda determinada, esta radiación se correspondería con un oscilador excitado. A partir de una descripción que asumía que la temperatura distribuiría su energía de acuerdo con el **principio de equipartición de la**

energía, llegó con la ayuda de **James Jeans** a la siguiente relación:

$$\rho = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} \quad (1.2)$$

Esta ecuación, conocida como la **ecuación de Rayleigh-Jeans**, expresa la contribución a la energía de la radiación para cada una de las longitudes de onda λ , o la densidad de estados, ρ . Como vemos la dependencia con λ es inversa con la cuarta potencia. A valores elevados de λ , la predicción es acertada, pero a valores bajos, correspondiente a radiación de muy alta energía, la densidad aumentaría monotónicamente. Esto conduciría a la denominada “catástrofe ultravioleta”, porque de acuerdo con este crecimiento monotónico la densidad nunca dejaría de aumentar. Este resultado revelaba un fallo en la descripción clásica del sistema.

Max Planck pudo resolver este problema asumiendo que la energía de cada oscilador estaba limitada a una serie de valores discretos, es decir, estaba cuantizada. La energía de cada oscilador de frecuencia ν debía ser un múltiplo entero de la cantidad $h\nu$. Es decir,

$$E = nh\nu \quad (1.3)$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$. De esta manera la expresión resultante para la densidad de estados era la denominada **distribución de Planck**,

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \quad (1.4)$$

En la teoría de Planck, la constante h era indeterminada, pero ajustando a los datos experimentales se pudo recuperar su valor de $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$. De acuerdo con esta nueva interpretación “cuántica”, los osciladores se excitan sólo cuando hay suficiente energía disponible para alcanzar la energía $h\nu$.

El Efecto Fotoeléctrico

La segunda evidencia experimental que iba más allá de lo que la Física clásica era capaz de predecir es el denominado efecto fotoeléctrico. El efecto fotoeléctrico indica que los fotones se comportan como partículas que son capaces de colisionar con otras partículas. En este caso, el experimento consistía en exponer a un material determinado a una radiación ultravioleta. Hasta alcanzar una determinada frecuencia de radiación, ν_0 , no se observaba nada. Pero a partir de ν_0 empezaban a liberarse electrones. La frecuencia ν_0 era además característica de cada material.

Otro aspecto interesante a resaltar de este proceso de ionización es que la energía cinética de esos electrones dependía de la frecuencia

de la radiación incidente, y era independiente de la intensidad de esta radiación, lo cual era contrario a las predicciones de Maxwell. Incluso con muy bajas intensidades de radiación se producía la ionización del material con tal de que se cumpliese la condición $\nu > \nu_0$.

¿De qué manera se resolvió este problema? Ya en el s. XX, **Albert Einstein** propuso una solución a esta paradoja, el mismo año en que describió el movimiento Browniano y la Teoría de la Relatividad. Para liberar un electrón, teorizó, es necesario un **cuanto de energía** superior a un umbral ν_0 , y la energía excedente se libera en forma de energía cinética con la que sale despedido el electrón. Así define la llamada "**work function**",

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi \quad (1.5)$$

donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente, Φ es el umbral necesario para producir la emisión del electrón y en la lado izquierdo de la ecuación nos encontramos con la expresión familiar de la energía cinética. En el caso de que $h\nu < \Phi$ no se produce liberación de electrones, pero si por el contrario $h\nu > \Phi$ entonces sí que se produce ionización y con una cantidad de energía que podemos calcular.

Hipótesis de de Broglie

De modo que ya hemos establecido el carácter de partícula de las ondas. Experimentos similares sirvieron para establecer el comportamiento como onda de los electrones. El experimento crucial lo realizaron **Davisson** y **Germer**, que observaron la difracción de electrones en un cristal. La difracción es la interferencia causada por un objeto interpuesto en el camino de una onda, y al hacer este experimento se observó que también los electrones, comportándose como ondas, difractaban.

Otras partículas también son capaces de difractar, como han revelado después experimentos en partículas α o en el hidrógeno molecular, confirmando que las partículas tienen características de ondas.

¿Pero cómo racionalizamos esta dualidad de ondas y cuerpos? Una primera indicación nos la da la relación del físico Francés **Louis de Broglie**, que propuso que una partícula que viajase con un momento lineal p tendría una longitud de onda asociada

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.6)$$

Los cuerpos de gran tamaño tienen momentos lineales enormes,

debido a su gran masa. Por eso sus longitudes de onda son indetectables y las propiedades oscilatorias de los cuerpos macroscópicos no pueden ser observados.

Principio de Incertidumbre de Heisenberg

Otra de las grandes rupturas que establece la Mecánica Cuántica con la Mecánica Clásica es nuestra capacidad de medir una determinada propiedad con precisión arbitraria. Dentro de la formulación de la Mecánica Cuántica es muy importante el Principio de Incertidumbre, enunciado por **Werner Heisenberg** en 1927 y que le valió un Premio Nobel en 1932 por "la creación de la Mecánica Cuántica". Establece que es imposible determinar simultáneamente el momento y la posición de una partícula.

Aunque veremos este principio en mayor profundidad más adelante en el curso, la precisión de una medida viene determinada por

$$\Delta x \Delta q \geq 1/2\hbar \quad (1.7)$$

donde $\Delta p = (\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2)^{1/2}$ y $\Delta q = (\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2)^{1/2}$. En realidad el principio de incertidumbre no sólo afecta al momento y a la posición, sino a cualquier par de **variables complementarias**. Del mismo modo que en la Ecuación 1.7 para posición y momento, para la duración de un proceso cuántico t y su energía E podemos escribir

$$\Delta E \Delta t \geq 1/2\hbar. \quad (1.8)$$

Espectros atómicos

La última evidencia experimental que comentaremos procede de los espectros atómicos. Si nosotros obtenemos un espectro de emisión de un elemento como el hidrógeno, con lo que nos encontramos es que el espectro es discontinuo. Por tanto, la emisión de un átomo se produce sólo a unos determinados valores de la longitud de onda. De paso podemos decir que en el caso de una molécula también el espectro de absorción, que corresponde a frecuencias que permiten a una molécula cambiar de estado, es discontinuo.

Esto hizo que tuvieran que reformularse los modelos atómicos que se empleaban, y que parecían incompatibles con esta discontinuidad. El primer modelo que tuvo en consideración esta propiedad fue el de **Niels Bohr**, que partía de dos suposiciones:

- i La primera es que un electrón orbita alrededor del núcleo en un conjunto discreto de estados estacionarios, correspondientes a órbitas circulares que satisfacen que la fuerza centrífuga y la

atracción entre el núcleo y el electrón son iguales.

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \quad (1.9)$$

- i La segunda suposición era la que introducía la cuantización y asumía que las órbitas permitidas debían satisfacer la relación $L = n\hbar = m_e v r$, donde L es una magnitud denominada “acción”.

Reorganizando estas ecuaciones podemos calcular el radio de las órbitas,

$$r_n = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \right) n^2 = a_0 n^2 \quad (1.10)$$

y la correspondiente energía de los diferentes niveles

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = - \frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (1.11)$$

Para el hidrógeno, esta descripción es satisfactoria, y fue capaz de explicar transiciones entre niveles de acuerdo con la siguiente expresión

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.12)$$

donde $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$ es la constante de Rydberg del átomo de hidrógeno. La Ecuación 1.12 explica las líneas espectrales de Lyman, Balmer, y Paschen, donde $n_1 = 1, 2, 3$ y $n_2 = 2, 3, 4$, respectivamente.

2

Postulados de la Mecánica Cuántica

La Mecánica Cuántica está basada en una serie de postulados. Los postulados son, según el diccionario de la Real Academia de la Lengua, proposiciones cuya verdad se admite sin pruebas y que sirven de base para ulteriores razonamientos. A continuación introduciremos los postulados de la Mecánica Cuántica, que usaremos como fundamento para describir más adelante sistemas sencillos.

Estados y funciones de onda

Postulado 1 *Todas las propiedades observables de un sistema físico están contenidas en su función de onda, $\psi(q, t)$, dependiente de las coordenadas (q) de las partículas que componen el sistema y del tiempo (t).*

En Mecánica Cuántica, por tanto, el concepto de trayectoria es remplazado por la **función de onda**, que contiene toda la información dinámica sobre el sistema.

Observables y operadores

Postulado 2 *Los observables se representan mediante operadores Hermíticos.*

Para entender este postulado debemos definir primero los operadores. Los operadores, $\hat{\Omega}$, no son sino funciones que convierten una función de onda en otra:

$$\psi(q, t) \xrightarrow{\hat{\Omega}} \psi'(q, t) \quad (2.1)$$

Un ejemplo de operador, pueden ser el operador diferencial con respecto de x , $\hat{D}_x = \frac{d}{dx}$. Al aplicarlo sobre la función *seno*, obtenemos la función *coseno*.

$$\hat{D}_x \sin x = \frac{d}{dx} \sin x = \cos x \quad (2.2)$$

Un **operador lineal** es un tipo especial de operador que satisface las siguientes relaciones

$$\begin{aligned}\hat{\Omega}(\psi + \phi) &= \hat{\Omega}\psi + \hat{\Omega}\phi \\ \hat{\Omega}c\psi &= c\hat{\Omega}\psi\end{aligned}\quad (2.3)$$

Un tipo de operador particular en el que estamos interesados en Mecánica Cuántica son los que se pueden expresar en la forma de una **ecuación de valores propios**:

$$\hat{\Omega}\psi(q, t) = \omega\psi(q, t) \quad (2.4)$$

donde ω es el valor propio (*eigenvalue*) correspondiente al operador $\hat{\Omega}$. Cuando encontramos esta propiedad, entonces decimos que ψ es función propia (*eigenfunction*) de este operador. Este tipo de expresión es la que nos vamos a encontrar en el caso del operador Hamiltoniano, \hat{H} , para la energía total pero también para otros observables que mostramos en la Tabla 2.1.

Nombre	Expresión
Posición	$\hat{x} = x$
Momento lineal	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
Energía cinética	$\hat{K} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
Energía potencial	$\hat{V} = V(x, y, z)$
Hamiltoniano	$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$

Tabla 2.1: Operadores habituales en Mecánica Cuántica.

Finalmente, un **operador hermítico** es el que satisface la siguiente relación

$$\int \psi_i^* \hat{\Omega} \psi_j dx = \left\{ \int \psi_j^* \hat{\Omega} \psi_i dx \right\}^* \quad (2.5)$$

Estos operadores tienen dos propiedades especiales:

- Sus valores propios son reales.
- Sus funciones propias son ortogonales, es decir: $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$

El conjunto de funciones propias de un operador hermítico forman un **conjunto completo**.

El resultado de una medida

Postulado 3 Cuando un sistema está descrito por una función de onda ψ , el valor del observable Ω en una serie de medidas es igual al valor promedio (“expectation value”) del operador.

Cuando nos encontramos con que una función de onda no es función propia de un operador $\hat{\Omega}$ no podemos utilizar el método de

los operadores para obtener el valor promedio de Ω . Sin embargo podemos expresar la función de onda como una combinación lineal o **superposición** de un conjunto de funciones propias

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots = \sum_k c_k\psi_k \quad (2.6)$$

En esta expresión los valores de c_k son coeficientes reales o imaginarios y las funciones de onda ψ_k corresponden con diferentes estados del sistema. Esto significa que cualquier función de onda puede expresarse como una combinación lineal de estos estados.

Cuando se realiza una medida, se obtendrá el valor propio ω_k correspondiente a una de las funciones propias ψ_k del operador. La probabilidad de encontrar cada una de las soluciones es proporcional al cuadrado del módulo del coeficiente $|c_k|^2$ dentro de la combinación lineal. El promedio tras un gran número de observaciones lo da el valor esperado, $\langle\Omega\rangle$.

Interpretación de la función de onda

Para desarrollar una intuición sobre el significado de la función de onda es útil recurrir a la denominada **interpretación de Born**, que también enunciamos en la forma de postulado.

Postulado 4 *La probabilidad de que una partícula se encuentre en un volumen τ en el punto r es proporcional a $|\psi(r)|^2 d\tau = \psi^* \psi d\tau$*

El cuadrado de la función de onda es por tanto una **densidad de probabilidad**. Y si tomamos la integral de esta densidad en una pequeña región $d\tau$ del espacio, obtendremos la probabilidad de encontrar el sistema en esa región $d\tau$. En la medida en que la suma de todas las probabilidades debe ser igual a la unidad, la función de onda debe cumplir una condición de normalización,

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1 \quad (2.7)$$

En ocasiones para el caso tridimensional puede ser más conveniente escribir esta condición de normalización en coordenadas esféricas, es decir, en función del radio r , la colatitud θ y el ángulo azimutal ϕ . La interconversión entre coordenadas cartesianas y esféricas es trivial,

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (2.8)$$

de tal manera que la integral normalizada que expresábamos en una sola dimensión en la Ecuación 2.7 se puede reescribir usando

$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ y modificando los límites de integración de la siguiente manera

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi^* \psi r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (2.9)$$

La interpretación de Born y la ecuación de Schrödinger que, como veremos en la siguiente sección, es una ecuación diferencial de segundo orden, introducen una serie de requisitos para las funciones de onda aceptables:

- Debe ser unívoca, es decir, no debe estar definida con más de un valor en cada punto.
- Debe tener un cuadrado integrable.
- Debe ser continua.
- Debe ser derivable.

La ecuación de Schrödinger

Postulado 5 *La función de onda evoluciona en el tiempo de acuerdo con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:*

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.10)$$

Como conocemos el operador hamiltoniano, \hat{H} (ver Tabla 2.1), podemos escribir si trabajamos en una sola dimensión

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + V(x)\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.11)$$

En el caso de los estados estacionarios se puede separar la parte de la función de onda que depende de las coordenadas de la parte que depende del tiempo,

$$\Psi(q, t) = \psi(q)\tau(t) \quad (2.12)$$

Al aplicar el operador hamiltoniano sobre este tipo de función de onda aquel afecta únicamente a la parte que depende de las coordenadas. Por tanto,

$$\hat{H}\Psi(q, t) = \tau(t)\hat{H}\psi(q) = i\hbar \frac{\partial \psi(q)\tau(t)}{\partial t} = i\hbar \psi(q) \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} \quad (2.13)$$

Reorganizando los términos en esta ecuación encontramos lo siguiente

$$\frac{1}{\psi(q)} \hat{H}\psi(q) = \frac{i\hbar}{\tau(t)} \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E \quad (2.14)$$

A partir de los dos términos a la derecha de la Ecuación 2.14 podemos encontrar la solución para la Ecuación de Schrödinger,

$$\tau(t) = A \exp(-iEt/\hbar) \quad (2.15)$$

Por tanto la función de onda para un estado estacionario es

$$\Psi(q, t) = \psi(q) \exp(-iEt/\hbar) \quad (2.16)$$

El principio de incertidumbre

Ahora que entendemos más a fondo el funcionamiento de los operadores podemos adentrarnos de nuevo en el **Principio de Incertidumbre** enunciado por **Werner Heisenberg**. Como comentamos en el Tema 1 el principio establece en su formulación más básica que no se puede determinar con precisión arbitraria el momento y la posición de la partícula.

Supongamos que tenemos una partícula perfectamente localizada en un punto del espacio. Utilizando el principio de superposición, podemos obtener esta descripción combinando un gran número de ondas armónicas, es decir, generando un paquete de ondas (*wave packet*). Esto resultará en una función de onda perfectamente localizada y por tanto con un error muy pequeño en la posición ($\Delta x = 0$). Pero a su vez las distintas contribuciones a la función de onda tendrán muy diversos valores del momento lineal, lo que resulta en una gran incertidumbre en el valor del momento lineal ($\Delta p = \infty$). Si tenemos gran certeza en uno de estos valores, entonces tendremos gran incertidumbre en el otro valor.

El principio de incertidumbre, formulado típicamente para p y q , es en realidad más general. Si para cada operador $\hat{\Omega}$ podemos definir un error $\Delta\Omega$:

$$(\Delta\Omega^2) = \sigma_{\Omega}^2 = \langle (\hat{\Omega} - \langle \Omega \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{\Omega}^2 \rangle - \langle \Omega \rangle^2 \quad (2.17)$$

el principio de incertidumbre relaciona los errores de dos **variables complementarias** de tal modo que

$$\Delta\Omega_1 \Delta\Omega_2 \geq 1/2 |\langle [\Delta\Omega_1, \Delta\Omega_2] \rangle| \quad (2.18)$$

donde usamos el conmutador $[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1$. Son complementarias aquellas variables que no conmutan y para las que se cumple $\hat{\Omega}_1(\hat{\Omega}_2\psi) \neq \hat{\Omega}_2(\hat{\Omega}_1\psi)$. En el caso particular de la posición y el momento obtenemos que

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (2.19)$$

y por tanto son operadores complementarios. Por el contrario, cuando dos operadores hermíticos conmutan decimos que son **compatibles**, y comparten un conjunto completo de funciones propias, ψ_n .

Principio de exclusión o de Pauli

Por último introduciremos una contribución decisiva al desarrollo de la Mecánica Cuántica. El principio de exclusión establece que las partículas cuánticas poseen una propiedad fundamental que toma un valor entero o semientero característico de cada partícula. Esta propiedad, llamada *spin*, s , fue inicialmente introducida por **Wolfgang Pauli** como lo que él denominaba una dualidad no describible clásicamente (“classically non-describable two-valuedness”).

El spin permite clasificar las partículas en dos tipos. Las partículas de espín semientero, como los electrones, protones o neutrones, se denominan fermiones, y las de espín entero, como los fotones, se llaman bosones. La función de onda de un colectivo de partículas idénticas debe ser simétrica (si se trata de bosones) o antisimétrica (fermiones) frente al intercambio de dos cualesquiera de las partículas.

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N) \quad (2.20)$$

El comportamiento de los sistemas de fermiones es muy distinto del de los sistemas de bosones. Esto se aprecia al examinar sistemas de partículas independientes, en los que cada partícula tiene su propia función de onda, $\psi_i(q_i)$, y la función colectiva es producto de las individuales. La antisimetría exige que no haya dos fermiones simultáneamente en el mismo estado de una partícula, mientras que, potencialmente, todos los bosones podrán coexistir en un estado idéntico. Son fermiones las partículas que constituyen la materia ordinaria: electrones, protones, neutrones, etc. Son bosones las partículas que actúan como intermediarias en las interacciones.

3

Estudios Mecanocuánticos de sistemas modelo

Después de haber introducido los antecedentes históricos y los postulados de la Mecánica Cuántica, vamos a proceder a estudiar una serie de sistemas modelo: la partícula libre, la partícula en una caja de potencial y el oscilador armónico. Estos sistemas, que están sometidos a potenciales conservativos, $V(x, y, z)$, tienen soluciones analíticas para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y por ello serán de gran utilidad en el estudio de átomos y moléculas. Un comportamiento que veremos al estudiar los sistemas modelo es el que expresa el **principio de correspondencia de Bóhr**: las predicciones de la Mecánica Cuántica deben converger con las de la Mecánica Clásica siempre que de una forma continua vamos desde el campo microscópico al macroscópico o bien en el límite de números cuánticos elevados.

Partícula libre

El sistema más sencillo que vamos a estudiar es la partícula libre, que no está sujeta a ninguna restricción dentro de su movimiento en una sola dimensión. En su descripción clásica la partícula libre experimenta un potencial constante que podemos asumir que es igual a $V(x) = 0$. Desde un punto de vista clásico, podemos decir, por tanto, que la energía total es igual a la energía cinética,

$$E = K = 1/2mv^2 = p_x^2/2m \quad (3.1)$$

Si despejamos el momento lineal, obtenemos la expresión para el momento lineal, $p_x = \pm(2mE)^{1/2}$. De acuerdo con este resultado tanto la energía como el momento pueden tomar cualquier valor.

En el caso de la descripción mecanocuántica partimos de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.2)$$

donde en este caso $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ al no estar sometida la partícula a ningún potencial. La solución general para esta ecuación es

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.3)$$

En la Ecuación 3.3, encontramos un término exponencial positivo (e^{ikx}) y otro negativo (e^{-ikx}). Para cada uno de ellos la densidad $|\psi|^2$ es independiente de la posición x . A través de la **relación de Euler**, $e^{\pm ikx} = \cos(kx) \pm i \sin(kx)$, podemos reescribir la Ecuación 3.3 como

$$\psi = C \cos(kx) + D \sin(kx) \quad (3.4)$$

En ambos casos, los coeficientes A , B , C y D deben determinarse considerando las condiciones de contorno.

Si aplicamos el operador hamiltoniano sobre la ecuación 3.3 y dado que la energía total es igual a la energía cinética, obtenemos que

$$E = k^2 \hbar^2 / 2m \quad (3.5)$$

o bien $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. La constante k puede adoptar cualquier valor y por tanto la energía no está cuantizada, igual que sucedía en la descripción clásica.

Asímismo podemos aplicar el operador momento lineal, \hat{p}_x sobre la función de onda, y obtenemos

$$p_x = \pm k\hbar \quad (3.6)$$

donde las soluciones correspondientes al valor positivo y negativo se corresponden con la partícula desplazándose hacia la izquierda o hacia la derecha en el eje x . Esto aclara el significado de los términos A y B , en la medida en que dependen de cómo se ha preparado el sistema. En el caso de que la partícula se prepare viajando hacia valores positivos de x , entonces $B = 0$; mientras que si viaja hacia valores negativos, $A = 0$. En el caso en que $D = 0$, la situación se complica dado que queda la función $\psi = C \cos(kx)$, que no es función propia del operador momento lineal. Sin embargo podemos expresar la función como $\psi = 1/2C(e^{ikx} + e^{-ikx})$, es decir, como una superposición de estados. Al medir el momento la mitad de las veces obtendríamos que la partícula viaja en sentido positivo y la otra mitad en sentido negativo, y que el *expectation value* sería cero.

También es interesante conectar este resultado con la relación de De Broglie (Ecuación 1.6). Típicamente una ecuación de onda para una longitud de onda λ se escribe como $\cos(2\pi x/\lambda)$ o como $\sin(2\pi x/\lambda)$. Por tanto la longitud de onda en la Ecuación 3.4 es $\lambda = 2\pi/k$. Esto confirma la relación de De Broglie que relaciona momento y longitud de onda $p = 2\pi/\lambda \times \hbar = h/\lambda$.

Partícula en una caja

En una sola dimensión

El segundo sistema con el que nos enfrentamos es el de una partícula sometida a un potencial infinito ($V(x) = \infty$) en $x = 0$ y $x = L$, y constante (o cero) en la región del espacio comprendida entre estos dos valores. Si en primer lugar intentamos conocer la función de onda para $x \leq 0$ y $x \geq L$ podemos escribir la ecuación de Schrödinger usando

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.7a)$$

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \infty \psi = E\psi \quad (3.7b)$$

Si agrupamos términos llegamos a la siguiente expresión,

$$\frac{1}{\infty} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \psi \quad (3.8)$$

Por tanto la función de onda que satisface esta ecuación es $\psi = 0$ y la densidad de probabilidad tanto a la izquierda de $x = 0$ como a la derecha de $x = L$ es cero.

Más interesante es el tipo de función de onda que podemos escribir para la región donde $V(x) = 0$, que de nuevo es de la forma

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.9)$$

Como hemos visto con anterioridad esta ecuación puede escribirse como

$$\psi = C \cos(kx) + D \sin(kx) \quad (3.10)$$

En este caso es necesario aplicar las condiciones de contorno que se derivan del potencial en los límites de la caja (para $x = 0$ o $x = L$). En estos límites sabemos que la función de onda es cero, $\psi(0) = 0$ y $\psi(L) = 0$, y por tanto debemos restringir los valores de la Ecuación 3.10 para garantizar que la función sea continua. Para que $\psi(0) = 0$, el término correspondiente al coseno debe ser cero. Por tanto, $C = 0$, lo que nos deja únicamente con $\psi = D \sin(kx)$. Para que esta función satisfaga la otra condición de contorno, $\psi(L) = D \sin(kL) = 0$, es necesario que se cumpla $kL = n\pi$, donde n debe ser un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$). Es muy importante resaltar que la **cuantización** (en este caso a través del número cuántico n) se deriva de aplicar condiciones de contorno a nuestro sistema.

Otra condición que imponemos a nuestra función de onda es la condición de normalización $\int_0^L \psi^* \psi dx = 1$, que en este caso particular es

$$D^2 \int_0^L \sin^2(n\pi x/L) dx = D^2 L/2 = 1 \quad (3.11)$$

Por tanto la constante que normaliza la ecuación es $D = (2/L)^{1/2}$. Sustituyendo, la función de onda resultante es

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin(n\pi x/L) \quad (3.12)$$

y su densidad de probabilidad se puede escribir como

$$\psi_n^2(x) = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} \quad (3.13)$$

En el límite clásico en el que n es muy elevado, nos encontramos con que hay tantos periodos de oscilación entre 0 y L que es igualmente probable encontrar la partícula en todas las posiciones permitidas. Este resultado está de acuerdo con el principio de correspondencia.

A partir de la función de onda de la Ecuación 3.12 podemos obtener la energía de la partícula en una caja. Para ello sólo tenemos que aplicar el operador hamiltoniano, \hat{H} , en la región $0 < x < L$. La aparición de n en la función de onda resulta en la cuantización de los niveles energéticos. Así,

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad \text{donde } n = 1, 2, 3... \quad (3.14)$$

La energía residual para $n = 1$ es $E = h^2/8mL^2$. Nótese que la variación de la energía entre niveles contiguos, $\Delta E = (2n+1)h/8mL^2$ aumenta al aumentar el número cuántico n y que cuando la masa del sistema es muy elevada, llegamos a un continuo de energía, que se corresponde con el límite clásico.

También podemos calcular el momento lineal. Sin embargo la función de onda (Ecuación 3.12) no es función propia del operador momento lineal. Para resolver este problema, expresamos la función de onda como superposición de funciones exponenciales $e^{\pm in\pi x/L}$, que sí son funciones propias del operador \hat{p}_x

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin(n\pi x/L) = \frac{1}{2i} \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} (e^{in\pi x/L} - e^{-in\pi x/L}) \quad (3.15)$$

Los dos valores propios del operador, $p = \hbar k$ y $p = -\hbar k$, corresponden a la versión mecanocuántica de la partícula que en una caja de potencial se chocaría alternativamente con una pared y con la otra.

En tres dimensiones

En el caso de que tengamos una partícula confinada en más de una sola dimensión, el operador hamiltoniano tendrá que tener en cuenta los grados de libertad adicionales

$$-\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi = E\Psi \quad (3.16)$$

Podemos separar la función de onda en sus diferentes componentes, de modo que $\Psi = X(x)Y(y)$. Así, la energía tendrá componentes E_x y E_y y la energía total será la suma de las energías. Para cada componente podemos escribir una solución igual que en el caso de la caja en una sola dimensión

$$X_{n_1}(x) = \left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2} \sin(n_1\pi x/L_1) \quad (3.17a)$$

$$Y_{n_2}(y) = \left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2} \sin(n_2\pi y/L_2) \quad (3.17b)$$

y por tanto la función de onda global se podrá escribir como

$$\Psi_{n_1,n_2}(x,y) = \left(\frac{2}{(L_1L_2)^{1/2}}\right) \sin(n_1\pi x/L_1) \sin(n_2\pi y/L_2) \quad (3.18)$$

que tiene una energía total igual a

$$E_{n_1,n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right) \frac{h^2}{8mL^2} \quad (3.19)$$

En el caso de que las dimensiones de la caja sean iguales, $L_1 = L_2$, las expresión resultante para la función de onda es

$$\Psi_{n_1,n_2}(x,y) = \left(\frac{2}{L}\right) \sin(n_1\pi x/L) \sin(n_2\pi y/L) \quad (3.20)$$

mientras que para la energía obtenemos

$$E_{n_1,n_2} = \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{L^2}\right) \frac{h^2}{8m} \quad (3.21)$$

Esto resulta en un gran número de estados degenerados, es decir, de estados que tienen la misma energía, dado que $E_{n_1,n_2} = E_{n_2,n_1}$.

Efecto túnel

En el caso de que las barreras de potencial tengan un valor finito la situación es diferente a la que nos encontramos en la partícula en una caja. En estos casos, se puede producir penetración del sistema en la barrera de potencial. Esto es así incluso en el caso de que la energía de que dispone la partícula sea inferior a la barrera de potencial, $E < V$. De esta manera se viola la descripción clásica del sistema en que sería imposible que la partícula cruzase esa barrera si se ha preparado con una energía menor que la necesaria.

Supongamos que el sistema que queremos describir es una partícula que se acerca a una barrera de potencial por la izquierda de la misma. En la región a la izquierda de la barrera (región I) podemos usar la función de partición de la partícula libre, de tal modo que

$$\psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.22)$$

donde $k\hbar = (2mE)^{1/2}$. En la zona de la barrera (región II), por el contrario, la ecuación de Schrödinger ha de incorporar el potencial V . En este caso la solución general es

$$\psi_{II} = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad (3.23)$$

donde $\kappa\hbar = \{2m(V - E)\}^{1/2}$. Como estamos considerando el límite en el que $E < V$, entonces nos encontramos que ambos términos de la Ecuación 3.23 son reales, $\kappa\hbar \in \mathbb{R}$ y que la función de onda para la región II no es oscilatoria, y corresponde por el contrario a un decaimiento exponencial que ocurre dentro de la barrera. Finalmente, al lado derecho de la barrera, $x > L$, podemos escribir de nuevo la ecuación correspondiente a la partícula libre:

$$\psi_{III} = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \quad (3.24)$$

donde de nuevo $k\hbar = (2mE)^{1/2}$.

Como vimos en la presentación de las funciones de onda, una condición que deben cumplir para que sean aceptables es que sean continuas. Esto tiene importancia tanto en $x = 0$ como en $x = L$. A partir de las expresiones de las Ecuaciones 3.22 y 3.23 podemos escribir:

$$A + B = C + D \quad (3.25a)$$

$$Ce^{\kappa L} + De^{-\kappa L} = A'e^{ikL} + B'e^{-ikL} \quad (3.25b)$$

Por otra parte las funciones de onda deben cumplir la condición de derivabilidad, tanto a la izquierda como a la derecha de la barrera. Por tanto,

$$Aik - Bik = C\kappa + D\kappa \quad (3.26a)$$

$$C\kappa e^{\kappa L} - D\kappa e^{-\kappa L} = A'ike^{ikL} - B'ike^{ikL} \quad (3.26b)$$

De nuevo podemos interpretar estos coeficientes. Nos encontramos con un sistema que se mueve hacia la barrera con una función de onda incidente, que corresponde al término e^{ik} y por tanto tiene una probabilidad $|A|^2$, y puede ser reflejada por la barrera con una probabilidad $|B|^2$. La barrera puede ser atravesada por una componente no oscilatoria y llegar hasta el otro lado de la misma con probabilidad $|A'|^2$. El término $|B'|^2 = 0$, pues corresponde a la partícula que se aproxima a la barrera por la derecha. A partir de la probabilidad de llegada de la onda incidente y de la onda transmitida podemos calcular el coeficiente de transmisión, que en el caso de tener barreras elevadas y anchas, se puede simplificar como

$$T \simeq 16\epsilon(1 - \epsilon)e^{-2\kappa L}, \quad (3.27)$$

donde $\varepsilon = E/V$. A partir de esta expresión podemos entender claramente que el efecto túnel será más importante para barreras estrechas, donde L es pequeño. Asimismo, como depende exponencialmente y con signo negativo con $\kappa\hbar = \{2m(V - E)\}^{1/2}$, este efecto también es más importante para partículas pequeñas que para partículas grandes.

Oscilador armónico

El último sistema modelo que vamos a tratar en este Tema es el oscilador armónico. Desde un punto de vista clásico, definimos el movimiento armónico cuando una partícula, de acuerdo con la **Ley de Hooke**, experimenta una fuerza F proporcional a su desplazamiento x con respecto a la posición de equilibrio

$$F = -kx \quad (3.28)$$

donde k es la constante de fuerza. La energía potencial a la que corresponde esta fuerza es

$$V = 1/2kx^2 \quad (3.29)$$

En la descripción cuántica del oscilador armónico, podemos incorporar esta misma expresión para la energía potencial en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad (3.30)$$

Las soluciones permitidas para esta ecuación deben cumplir la condición de que $\psi = 0$ en el límite de $x = \pm\infty$. Los niveles energéticos permitidos corresponden a

$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega \quad (3.31)$$

donde estamos introduciendo el número cuántico v y definiendo la frecuencia $\omega = (k/m)^{1/2}$. Al contrario de lo que sucede para la partícula en la caja, en este caso v sí puede ser cero, con lo que la energía del punto cero en el oscilador armónico es $E_0 = 1/2\hbar\omega$. Al contrario de lo que sucedía en la partícula en una caja, en este caso la separación entre niveles energéticos contiguos es constante, $E_{v+1} - E_v = \hbar\omega$.

La solución para la Ecuación 3.30 tiene la forma

$$\psi_v(y) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \quad (3.32)$$

donde hemos hecho un cambio de variable, $y = x/\alpha$, con $\alpha = (\hbar/mk)^{1/4}$; N_v es la constante de normalización, H_v es un polinomio

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
...	

Tabla 3.1: Polinomios de Hermite $H_v(y)$ para diferentes valores del número cuántico y .

de Hermite y $e^{-y^2/2}$ es una Gaussiana. Los polinomios de Hermite son un tipo particular de polinomio ortogonal y tienen la forma funcional que mostramos en la Tabla 3.1. Así, podemos escribir las funciones de onda para los números cuánticos $v = 0$ y $v = 1$

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2a^2} \quad (3.33a)$$

$$\psi_1(x) = N_1 2 \times y e^{-y^2/2} \quad (3.33b)$$

Por tanto, para $v = 0$ la forma funcional es sencillamente una gaussiana centrada en $y = 0$, mientras que para $v = 1$ la función ψ_1 es negativa para $y < 0$ y positiva para $y > 0$. Esta alternancia entre funciones simétricas y antisimétricas respecto a y continua al ir aumentando el número cuántico. El número de nodos en la densidad viene determinado por v .

Un aspecto a destacar en las funciones de onda es que la Gaussiana tiende a cero rápidamente a desplazamientos altos. El término $y^2 = x^2(mk/\hbar)^{1/2}$ de la Gaussiana hace que el exponencial decaiga más rápidamente cuanto mayores sean la masa y más intensa sea la constante de fuerza del potencial. Al ir aumentando el número cuántico v , la densidad se vaya esparciendo cada vez más hacia los laterales. La convergencia con la descripción clásica se produce para valores elevados de v , donde la densidad es máxima en las regiones en que la energía cinética es cero.

4

Momento angular

En este tema, vamos a examinar los conceptos básicos de los operadores momento angular y sus componentes, analizando sus relaciones de conmutación. Asimismo, se verán las funciones conocidas como armónicos esféricos, que son las funciones propias de la parte angular del operador de energía cinética.

Movimiento rotacional en física clásica

Desde un punto de vista clásico, para un sistema que gira en un plano (es decir, en 2D), describimos el **momento angular** como un vector cuya magnitud nos da la velocidad a la que la partícula gira y cuya dirección indica el eje de rotación. El momento angular, l , se define como

$$l = I\omega \quad (4.1)$$

donde estamos usando el **momento de inercia** I y la velocidad angular ω . El momento angular tiene en el momento lineal p su contrapartida translacional, mientras que el momento de inercia I y la velocidad angular ω juegan un papel equiparable al de la masa (m) y la velocidad (v). Para una partícula de masa m , el momento de inercia se define como $I = mr^2$.

En tres dimensiones, retenemos la naturaleza vectorial del momento angular y lo definimos como $\mathbf{l} = I\boldsymbol{\omega}$ o bien como $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Podemos reescribir el momento angular usando el siguiente determinante

$$\begin{aligned} \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \\ &= (yp_z - zp_y)\mathbf{i} + (zp_x - xp_z)\mathbf{j} + (xp_y - yp_x)\mathbf{k} \end{aligned} \quad (4.2)$$

donde tenemos las contribuciones l_x , l_y y l_z multiplicadas por los correspondientes vectores unitarios.

De acuerdo con la mecánica clásica, la energía cinética puede expresarse como $E = 1/2mv^2 = p^2/2m$. Análogamente en el caso del movimiento rotacional podemos expresar la energía como

$$E = 1/2I\omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad (4.3)$$

donde de nuevo podemos establecer una identificación entre masa y momento de inercia, y momentos lineal y angular, para el movimiento translacional y rotacional, respectivamente.

Descripción mecanocuántica del momento angular

En Mecánica Cuántica la descripción del movimiento rotacional implica la definición de una función de onda que reproduzca la trayectoria trazada por una partícula sobre la superficie de una esfera. Sobre esta función de onda pueden actuar una serie de operadores. El operador \hat{L} no tiene funciones propias, lo cual significa que no existe ningún estado para el cual esté determinado. Sólo se puede determinar su valor promedio. Por el contrario, sí que podemos encontrar funciones propias como las componentes en x , y y z del momento angular

$$\hat{L} = \hat{L}_x + \hat{L}_y + \hat{L}_z \quad (4.4)$$

que escribimos como

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (4.5a)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (4.5b)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (4.5c)$$

Es importante establecer las relaciones de conmutación de estos operadores. En concreto, el valor de los conmutadores de las distintas componentes del momento angular es

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad (4.6a)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad (4.6b)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (4.6c)$$

Por tanto, las distintas componentes del momento angular no conmutan entre sí. Son observables complementarios y de acuerdo con el principio de incertidumbre esto significa que no podemos especificar más de una componente del momento angular.

Otro operador de interés es el cuadrado del momento angular

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \hbar^2 \Lambda^2 \quad (4.7)$$

que sí conmuta con los tres componentes del momento angular

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_q] = 0, \text{ para } q = x, y, z \quad (4.8)$$

Por tanto, \hat{l}^2 y \hat{l}_q forman un conjunto de operadores compatibles.

Si usamos coordenadas esféricas

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (4.9a)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (4.9b)$$

$$z = r \cos \theta \quad (4.9c)$$

donde r es el radio, θ es la colatitud y ϕ es el ángulo azimutal, podemos obtener expresiones compactas para las componentes del momento angular

$$\hat{l}_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4.10a)$$

$$\hat{l}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4.10b)$$

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.10c)$$

así como para el cuadrado del momento angular

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (4.11)$$

Hamiltoniano para el movimiento rotacional

El hamiltoniano para la rotación en tres dimensiones se escribe como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \text{ donde } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.12)$$

De nuevo, la energía potencial para la partícula confinada en una esfera es cero, por lo que la energía cinética es igual a la energía total

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi \quad (4.13)$$

En coordenadas esféricas podemos expresar el operador de la siguiente manera

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad (4.14)$$

donde estamos definiendo el operador

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (4.15)$$

En el caso del movimiento esférico podemos cancelar los términos dependientes de la distancia, con lo que obtenemos

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi = -\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2 \psi = E\psi \quad (4.16)$$

o bien $\Lambda^2 \psi = -\varepsilon \psi$ si definimos $\varepsilon = 2IE/\hbar^2$.

La función de onda se puede escribir separando la parte dependiente de θ de la parte dependiente de ϕ , de modo que

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (4.17)$$

Si aplicamos el operador de Legendre, Λ^2 , sobre esta expresión obtenemos

$$\Lambda^2 \psi = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 (\Theta \Phi)}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial (\Phi \Theta)}{\partial \theta} = -\varepsilon \Theta \Phi \quad (4.18)$$

Esta expresión se puede reorganizar si sacamos de las derivadas los términos que son constantes

$$\frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 (\Phi)}{d\phi^2} + \frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d(\Theta)}{d\theta} + \varepsilon \Theta \Phi = 0 \quad (4.19)$$

Podemos simplificar esta expresión dividiendo entre $\Theta \Phi$ y multiplicando por $\sin^2 \theta$, lo cual resulta en

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 (\Phi)}{d\phi^2} + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d(\Theta)}{d\theta} + \varepsilon \sin^2 \theta = 0 \quad (4.20)$$

Para resolver esta ecuación podemos reparar en que el primer término a la izquierda de la misma depende exclusivamente de ϕ mientras que los demás dependen únicamente de θ . Por tanto ambos deben ser iguales a una constante. Esta ecuación resolver usando el método de separación de variables igualando el término dependiente de ϕ a una constante $-m_l^2$ y el término dependiente de θ a m_l^2 .

Las soluciones para la ecuación

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 (\Phi)}{d\phi^2} = -m_l^2 \quad (4.21)$$

tienen la forma general

$$\Phi = A e^{im_l \phi} \quad (4.22)$$

donde A no es más que la constante de normalización. A continuación introducimos las condiciones de contorno cíclicas. El dominio del ángulo azimutal es $0 \leq \phi \leq 2\pi$ y por tanto en estos límites la función de onda debe ser igual para ser continua, $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, y por tanto los valores aceptables del **número cuántico magnético**,

m_l , son $\pm 1, \pm 2, \dots$. Para que la función esté normalizada, tenemos que definir el valor de la constante A

$$|A|^2 \int_0^{2\pi} e^{-im_l\phi} e^{im_l\phi} d\phi = 2\pi |A|^2 \quad (4.23)$$

y por tanto $|A| = (1/2\pi)^{1/2}$ y la función de onda es

$$\Phi(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{im_l\phi} \quad (4.24)$$

Habiendo resuelto la parte correspondiente al ángulo azimutal, nos queda pendiente resolver la función de onda dependiente de la colatitud, θ , en la Ecuación 4.34, que resulta mucho más compleja matemáticamente

$$\Theta(\theta) = \left\{ \left(\frac{2l+1}{2} \right) \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right\}^{1/2} P_l^{|m_l|}(\cos\theta) \quad (4.25)$$

que depende del número cuántico del **número cuántico del momento angular orbital**, l , y el número cuántico magnético, m_l , que ya aparecía en la solución para $\Phi(\phi)$.

Ahora que tenemos las dos contribuciones angulares, podemos escribir la función de onda al completo, $Y_{l,m_l} = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$. En este curso, nos limitaremos a decir que las soluciones de la ecuación de Schrödinger son los **armónicos esféricos**, Y_{l,m_l} , que mostramos en la Tabla 4.1. Estas funciones dependen de dos números cuánticos, cuyos valores están restringidos a $l = 0, 1, 2, \dots$ y $m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$. El número cuántico del momento angular l es un número entero no negativo, y para cada valor de l hay $2l+1$ valores del número cuántico magnético m_l . El número de nodos en la densidad $|Y_{l,m_l}|^2$ para $m_l = 0$ varía en función del número l . Además, para un valor determinado de l , la probabilidad de encontrar a una partícula se propaga a lo largo del plano xy al ir aumentando m_l .

Cuantización de los niveles energéticos y del momento angular

Los niveles energéticos para la rotación en tres dimensiones se restringen a los siguientes valores

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \text{ para } l = 0, 1, 2, \dots \quad (4.26)$$

Claramente, los niveles energéticos están cuantizados en función de l y son independientes del número cuántico m_l . Las $2m_l+1$ funciones de onda correspondientes al número cuántico l serán degeneradas.

Como hemos visto en la Ecuación 4.3 el módulo del momento angular se relaciona con la energía mediante la expresión $E = L^2/2I$.

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

Tabla 4.1: Armónicos esféricos, dependientes de los números cuánticos l y m_l .

Análogamente, podemos deducir que la magnitud del momento angular en la descripción cuántica es $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ y que va a estar cuantizado con $l = 0, 1, 2, \dots$

Como hemos mostrado con anterioridad nuestra función de onda $Y_{l,m_l} = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ es separable. La componente z del momento angular \hat{l}_z depende de ϕ (ver Ecuación) de modo que a partir de la expresión para $\Phi(\phi)$ podemos calcular su valor

$$l_z = m_l \hbar \quad (4.27)$$

Cuando $m_l > 0$ la proyección en el eje z del momento angular es positiva mientras que si $m_l < 0$ es negativa. Recordemos que al conocer l_z no es posible determinar las restantes componentes del momento angular l_x y l_y .

El rotor rígido

A continuación, extendemos nuestra discusión sobre el movimiento rotacional al caso de dos partículas de masas m_1 y m_2 con vectores de posición \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 que se mantienen a una distancia constante, R . En Mecánica Clásica, definimos la posición del centro de masas como

$$\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{M} \quad (4.28)$$

La **masa reducida** de un sistema, μ , se define de la siguiente manera

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4.29)$$

o bien

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.30)$$

En el caso de que las masas sean prácticamente iguales ($m_1 \simeq m_2$) la masa reducida es aproximadamente igual a la mitad de la masa ($\mu \simeq m/2$), mientras que si la masa de una partícula excede mucho a la otra ($m_1 \gg m_2$) la masa reducida es equiparable a la masa inferior ($\mu \simeq m_2$).

Para este tipo de sistema, en ausencia de un potencial externo, en Mecánica Cuántica escribimos el hamiltoniano como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \quad (4.31)$$

Podemos expresar esta función como la suma de dos contribuciones, una para el movimiento del centro de masas y otra para el movimiento relativo de las partículas,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{cm}}^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi = E_{\text{total}} \Psi \quad (4.32)$$

Cada una de las contribuciones de esta ecuación puede escribirse independientemente en virtud de la separabilidad de la función de onda, $\Psi = \psi_{\text{cm}} \psi$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\text{cm}}^2 \psi_{\text{cm}} = E_{\text{cm}} \psi_{\text{cm}} \quad (4.33a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi = E \psi \quad (4.33b)$$

La energía total del sistema es por tanto la suma de las dos contribuciones, $E_{\text{total}} = E_{\text{cm}} + E$. La primera corresponde al desplazamiento del centro de masas de la partícula, E_{cm} , y se describe con un modelo sencillo como el de la partícula libre o la partícula en una caja. La otra contribución, E , corresponde al movimiento relativo de las dos partículas, y como la distancia entre ellas se mantiene constante, sólo nos tenemos que preocupar por la contribución angular.

De manera análoga a como hemos visto en el caso del movimiento rotacional para una sola partícula (Ecuación 4.16), podemos escribir

$$\frac{1}{R^2} \Lambda^2 \psi = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \psi \quad (4.34)$$

De nuevo, las soluciones de esta ecuación son los armónicos esféricos, exactamente como hemos visto con anterioridad, pero sustituyendo el momento de inercia por $I = \mu R^2$. La energía del rotor rígido es

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hBJ(J+1) \quad (4.35)$$

donde el número cuántico J reemplaza a l , y definimos la constante rotacional, $B = h/(8\pi^2 I)$. El resto de las propiedades que hemos visto para el movimiento rotacional se aplican exactamente de la misma manera al rotor rígido.

Movimiento en presencia de un potencial central

Finalmente, nos ocupamos de la situación más general, en la que el movimiento rotacional ocurre en presencia de un potencial central y puede variar la distancia entre las dos partículas, como puede ser el caso de un electrón en un campo electrostático. En este caso debemos mantener la contribución radial del hamiltoniano, que se escribirá como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \hat{V} \quad (4.36)$$

En esta expresión hemos descartado ya la contribución traslacional a la energía. En la Ecuación 4.36,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad (4.37)$$

donde como se puede ver mantenemos los términos radiales. De la misma manera que venimos haciendo con las diferentes contribuciones angulares, podemos separar nuestra función de onda

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{l, m_l}(\theta, \phi) \quad (4.38)$$

Como sabemos por nuestro trabajo sobre el movimiento rotacional, $\Lambda^2 Y_{l, m_l} = -l(l+1) Y_{l, m_l}$, de modo que podemos escribir el hamiltoniano como la siguiente ecuación diferencial radial

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right\} R(r) = ER(r) \quad (4.39)$$

Este tratamiento matemático que hemos desarrollado para el movimiento rotacional nos prepara para resolver de manera exacta sistemas sencillos como el átomo de hidrógeno, donde un único electrón experimenta la influencia del potencial electrostático ejercido por el núcleo.

Bibliografía

- [1] Atkins, P and De Paula, J. 2006. "Physical Chemistry, 8th Edition". Oxford University Press.
- [2] Atkins, P and Friedman, R. 2005. "Molecular Quantum Mechanics, 4th Edition". Oxford University Press.
- [3] Levine, I. N. 2013. "Quantum Chemistry, 7th Edition". Pearson.