

# Apuntes: Dinámica Cuántica Molecular

Prof. Jhon Fredy Pérez Torres

13/02/2026



# Contenido

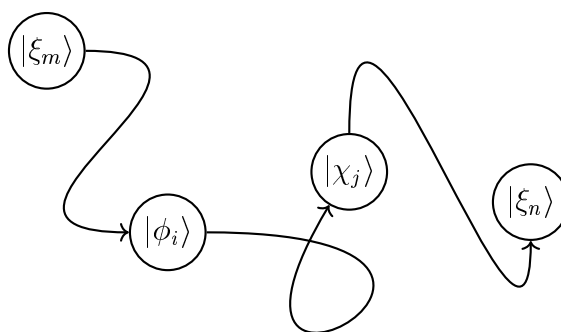
<b>1</b>	<b>Introducción a la mecánica cuántica</b>	<b>5</b>
1.1	Postulados de la mecánica cuántica (teoría de las transformaciones)	5
1.1.1	Postulado I: sobre el estado de un sistema	6
1.1.2	Postulado II: sobre la medición de un sistema	7
1.1.3	Postulado III: sobre la evolución de un sistema	8
1.1.4	Postulado IV: sobre la posición y el momento lineal de una partícula	8
1.2	Teoría del momento angular	9
1.2.1	Ejercicios	12
1.3	El espín del electrón	12
1.3.1	El experimento de Stern-Gerlach	13
1.3.2	Matrices de Pauli	14
1.3.3	Ejercicios	18
1.4	Entrelazamiento cuántico (la historia de Alice y Bob)	19
1.4.1	Creando un par EPR	19
1.4.2	Medición	22
1.4.3	Limitaciones experimentales	23
1.4.4	Ejercicios	23
<b>2</b>	<b>Tratamiento relativista de la estructura electrónica</b>	<b>25</b>
2.1	Postulados de la relatividad especial	25
2.1.1	Transformación de Lorentz	26
2.1.2	Espacio de Minkowski	27
2.1.3	Tiempo propio	28
2.1.4	Relación momento-energía	28
2.1.5	Ejercicios	29
2.2	La ecuación de Dirac	30
2.2.1	Matrices de Dirac	30
2.2.2	La ecuación de continuidad	31
2.2.3	Ejercicios	32
2.3	Átomos hidrogenoides	32
2.3.1	Momento angular total	32
2.3.2	Espinores esféricos	33
2.3.3	Simetría de inversión	35
2.3.4	Ejercicios	36
2.4	Espectro de energía de átomos	36
2.4.1	Ejercicios	36
<b>3</b>	<b>Sistemas dinámicos</b>	<b>39</b>

<b>4</b>	<b>Dinámica de electrones en átomos</b>	<b>41</b>
4.1	Orbitales hidrogenoides . . . . .	42
4.1.1	Conjunto completo de observables compatibles . . . . .	45
4.2	Interacción de átomos hidrogenoides con la radiación electromagnética . . . . .	46
4.2.1	Aproximación dipolar . . . . .	47
4.2.2	Momento dipolar de transición . . . . .	48
4.2.3	Reglas de selección . . . . .	48
4.2.4	Regimen perturbativo . . . . .	49
4.3	La ecuación de continuidad (no relativista) . . . . .	51
4.4	Ejercicios . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Dinámica de núcleos en moléculas</b>	<b>55</b>
5.1	La aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	56
5.2	La teoría del orbital molecular . . . . .	57
5.2.1	El teorema variacional . . . . .	58
5.2.2	Conjunto básico de funciones gaussianas . . . . .	58
5.3	El método de discretización del Hamiltoniano en una malla de Fourier . . . . .	59
5.4	Paquetes de ondas vibracionales . . . . .	62
5.5	El teorema de Ehrenfest . . . . .	62
5.6	Función de autocorrelación . . . . .	63
5.7	Evidencias experimentales de observables dinámicos . . . . .	63
5.7.1	Explosión de Coulomb en el $H_2^+$ . . . . .	64
5.8	Ejercicios . . . . .	65
<b>A</b>	<b>Espacios vectoriales</b>	<b>67</b>
A.1	Matrices . . . . .	67
<b>B</b>	<b>Programas en Python</b>	<b>69</b>
B.1	Algoritmo de teleportación cuántica . . . . .	69
B.2	Propagación temporal de la ecuación de Schrödinger . . . . .	71
B.3	Discretización del Hamiltoniano Dirac-Coulomb en una malla de Fourier . . . . .	73
B.4	Discretización del Hamiltoniano no relativista en una malla de Fourier . . . . .	75

# Capítulo 1

## Introducción a la mecánica cuántica

### 1.1 Postulados de la mecánica cuántica (teoría de las transformaciones)



La mecánica cuántica se desarrolló a principios del siglo XX debido a la necesidad de una teoría que explicara varios experimentos de la época. Uno de los experimentos era la interacción entre la radiación electromagnética (luz) y el átomo de hidrógeno. Los resultados del experimento corresponden a lo que se conoce como el espectro del átomo de hidrógeno, que dio origen a la espectroscopía que tanto se utiliza en química. Durante todo el siglo XX la mecánica cuántica se fue extendiendo a otros sistemas. El estudio de cómo el campo electromagnético (con el fotón como partícula mediadora) interactúa con las partículas cargadas empleando los principios de la mecánica cuántica y la teoría de la relatividad especial produjo una nueva teoría, la electrodinámica cuántica. La aplicación de la teoría cuántica a los núcleos atómicos con el fin de explicar la estabilidad nuclear y la radiactividad condujo a las teorías cromodinámica cuántica (que describe la interacción nuclear fuerte) y a la sabordinánimca cuántica (que describe la interacción nuclear débil). La interacción nuclear fuerte es la responsable de la atracción entre los protones y neutrones mediada por el intercambio de gluones, es decir explica por qué el  $^{12}\text{C}$  es estable a pesar de tener seis protones en su núcleo. La interacción nuclear débil es la responsable de la desintegración nuclear la cual es mediada por el intercambio de bosones W y bosones Z. Las tres teorías, electrodinámica cuántica, cromodinámica cuántica, y sabordinámica cuántica, hacen parte de una teoría más genereal llamada teoría cuántica de campos. La aplicación de la teoría cuántica a sistemas moleculares condujo a lo que hoy conocemos como química cuántica. Ya entrados en el siglo XXI, la teoría cuántica encontró nuevas areas en las que podía ser aplicada, ejemplos de estas areas son la teoría de la información y la computación, dando origen a la teoría cuántica de la información y a la computación cuántica. Se puede definir la dinámica cuántica como la parte de la teoría cuántica que se ocupa de los procesos de intercambio de energía y momento de los sistemas cuánticos como los átomos y las moléculas. La dinámica cuántica molecular permite entonces explicar, entre otras cosas, las espectroscopías con

resolución temporal y las reacciones moleculares en tiempo real. Para estudiar la dinámica de las moléculas empleando mecánica cuántica es conveniente primero discutir algunos de los postulados de la *teoría de las transformaciones*, una de las tantas formulaciones de la mecánica cuántica. La mecánica cuántica se puede formular de varias maneras. En sus inicios habian dos formulaciones, la conocida como mecánica matricial desarrollada por Werner Heisenberg, Max Born y Pascual Jordan (1925), y la mecánica ondulatoria desarrollada por Erwin Schrödinger (1926).<sup>1</sup> Más tarde (1930), Paul Dirac demostró que ambas formulaciones eran equivalentes y propuso una tercera formulación a la que se conoció como *teoría de las transformaciones*.<sup>2</sup> Existen mas formulaciones de la mecánica cuántica, pero hay que destacar una en particular, la que desarrolló Richard Feynman (1948) con tan solo dos postulados.<sup>3</sup> En esta sección estudiaremos algunos de los postulados de la mecánica cuántica en la formulación de Dirac, es decir, estudiaremos una pequeña parte de la teoría de las transformaciones, teoría que nos servirá de guía durante toda la asignatura. Los postulados se ilustrarán empleando el átomo de hidrógeno como sistema. Se asume que el lector conoce los cuatro números cuánticos que se enseñan en las asignaturas de química básica para desarrollar las configuraciones electrónicas de los átomos.

### 1.1.1 Postulado I: sobre el estado de un sistema

A cada sistema aislado le corresponde un espacio de Hilbert. Un espacio de Hilbert es un espacio vectorial complejo. Cada *vector unitario* del espacio representa un posible estado del sistema, conocido como *vector de estado*.

**Notación de Dirac:** Un sistema en el estado  $n$  se representa mediante el vector *ket*:  $|n\rangle$ . A cada vector ket le corresponde un vector *bra*:  $\langle n|$ . El producto interno o producto escalar sobre el espacio de Hilbert se representa con el bra-ket  $\langle n|n\rangle$ . Cuando un vector del espacio de Hilbert representa un estado cuántico del sistema, el producto interno consigo mismo es igual a uno (vector unitario).

**Ejemplo:** Los cuatro números cuánticos  $n$ ,  $\ell$ ,  $m$  y  $m_s$  de un átomo de hidrógeno conforman una base ortonormal para el espacio vectorial de Hilbert de este sistema, es decir

$$\langle n'\ell'm'm'_s | n\ell mm_s \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} \delta_{m_s,m'_s} \quad (1.1)$$

donde

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (1.2)$$

es la delta de Kronecker. Así, un átomo de hidrógeno puede encontrarse en el estado  $|n\ell mm_s\rangle = |210\frac{1}{2}\rangle$  que representa un átomo de hidrógeno en el que el electrón está en el orbital  $2p_z$  y con espín “arriba” o  $\uparrow$ . También se emplea la notación  $|210\uparrow\rangle$  donde  $\uparrow$  representa  $m_s = 1/2$ , naturalmente  $\downarrow$  representa  $m_s = -1/2$ . Un átomo de hidrógeno también se puede encontrar en un estado *superposición*. Por ejemplo el estado

$$|\psi\rangle = \alpha|100\uparrow\rangle + \beta|210\uparrow\rangle \quad (1.3)$$

representa un átomo de hidrógeno donde el electrón se encuentra en una superposición de los orbitales  $1s$  y  $2p_z$  con orientación de espín  $\uparrow$ . El estado  $|\psi\rangle$  también debe ser un vector unitario,

<sup>1</sup>E. Schrödinger, “An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules”, *Phys. Rev.*, **28**, 1049 (1926)

<sup>2</sup>P. A. M. Dirac, “The Principles of Quantum Mechanics”, *Oxford at the Clarendon Press*, (1930)

<sup>3</sup>R. P. Feynman, “Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics”, *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 367 (1948)

por tanto debe cumplir con

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (1.4)$$

conocida como *condición de normalización*. Las cantidades  $\alpha$  y  $\beta$  pertenecen al conjunto de los números complejos  $\mathbb{C}$ . Por lo tanto, hay una infinidad de estados  $|\psi\rangle$  que puede representarse como la superposición de dos o más estados. Esta libertad de estados que posee un sistema corresponde a un principio, el *principio de superposición*.

### 1.1.2 Postulado II: sobre la medición de un sistema

A las cantidades física de un sistema que se pueden medir se les llama *observables*. A cada observable  $\phi$ , le corresponde un *operador lineal autoadjunto*  $\hat{\phi}$ . Si un sistema se encuentra en el estado  $|\psi\rangle$ , entonces el valor esperado<sup>4</sup> del observable  $\phi$  se calcula como

$$\langle \hat{\phi} \rangle = \langle \psi | \hat{\phi} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\phi}^\dagger | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\phi} | \psi \rangle. \quad (1.5)$$

donde  $\hat{\phi}^\dagger$  es el adjunto de  $\hat{\phi}$ . Cuando se hace una medición, el sistema se encontrará *inmediatamente después* en el estado  $|\phi'\rangle$  que es uno de los estados propios de  $\hat{\phi}$ . Los estados propios de  $\hat{\phi}$  son aquellos que satisfacen la ecuación de valores propios:

$$\hat{\phi} |\phi'\rangle = \phi' |\phi'\rangle. \quad (1.6)$$

*Inmediatamente antes* de realizar la medición, la probabilidad de obtener el valor propio  $\phi'$  del observable  $\hat{\phi}$  corresponde a

$$P(\phi') = |\langle \phi' | \psi \rangle|^2. \quad (1.7)$$

La cantidad  $\langle \phi' | \psi \rangle$  se conoce como *amplitud de probabilidad*. Se dice que a cada valor  $\phi'$  que se pueda medir del observable  $\phi$  le pertenece un vector ket  $|\phi'\rangle$ .

**Ejemplo:** Considere el átomo de hidrógeno en el estado  $|\psi\rangle$  representado por la ecuación (1.3). El valor esperado de la energía es:

$$\langle \hat{E} \rangle = \langle \psi | \hat{E} | \psi \rangle \quad (1.8)$$

$$= (\alpha^* \langle 100 \uparrow | + \beta^* \langle 210 \uparrow |) \hat{E} (\alpha | 100 \uparrow \rangle + \beta | 200 \uparrow \rangle) \quad (1.9)$$

$$= |\alpha|^2 E_1 + |\beta|^2 E_2 \quad (1.10)$$

La probabilidad de obtener la energía  $E(n=2) = E_2$  sin importar el momento angular orbital ( $\ell, m_\ell$ ) y el momento angular de espín ( $m_s$ ) es:

$$P(E_2) = \sum_{\ell m_\ell m_s} |\langle 2\ell m_\ell m_s | \psi \rangle|^2 \quad (1.11)$$

$$= \sum_{\ell m_\ell m_s} |\alpha \langle 2\ell m_\ell m_s | 100 \uparrow \rangle|^2 + \sum_{\ell m_\ell m_s} |\beta \langle 2\ell m_\ell m_s | 210 \uparrow \rangle|^2 \quad (1.12)$$

$$= \sum_{\ell m_\ell m_s} |\alpha \delta_{2,1} \delta_{\ell,0} \delta_{m_\ell,0} \delta_{m_s,\uparrow}|^2 + \sum_{\ell m_\ell m_s} |\beta \delta_{2,2} \delta_{\ell,1} \delta_{m_\ell,0} \delta_{m_s,\uparrow}|^2 \quad (1.13)$$

$$= |\beta|^2 \quad (1.14)$$

**Interpretación:** Si repite el experimento de medir la energía de un átomo de hidrógeno preparado todas las veces en el estado  $|\psi\rangle$ , digamos todos los días del año durante un año (365 veces), entonces

<sup>4</sup>El valor esperado o media de una variable es el promedio de los resultados que arrojan un conjunto de mediciones.

de las 365 medidas de la energía,  $|\alpha|^2 \times 365$  veces se obtiene  $E_1$  y  $|\beta|^2 \times 365$  veces se obtiene  $E_2$ . Si al día 366 se repite el experimento una vez más, inmediatamente antes de la medida la probabilidad de obtener  $E_2$  será de  $|\beta|^2$ . Si al realizar la medida se obtiene  $E_2$ , entonces inmediatamente después de haber realizado la medida el sistema se encontrará en un estado  $|n\ell m_\ell m_s\rangle$  y se destruye el estado superposición.

### 1.1.3 Postulado III: sobre la evolución de un sistema

La evolución de un sistema aislado se describe mediante una *transformación unitaria*. Es decir, el estado  $|\psi_0\rangle$  en el tiempo  $t_0$  se relaciona con el estado  $|\psi_1\rangle$  en el tiempo  $t_1$  mediante un *operador unitario* el cual depende sólo de los tiempos  $t_0$  y  $t_1$ :

$$|\psi_1\rangle = \hat{U}(t_0, t_1)|\psi_0\rangle. \quad (1.15)$$

Las transformaciones unitarias en un espacio vectorial no alteran la longitud de los vectores. Los operadores unitarios son aquellos que cumplen con

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{I} \quad (1.16)$$

donde  $\hat{U}^\dagger$  es el adjunto del operador  $\hat{U}$  e  $\hat{I}$  es la identidad.

**Ejemplo:** Considere un átomo de hidrógeno que inicialmente se encuentra en el estado superposición que indica la ecuación (1.3). La orientación del espín del electrón se puede cambiar empleando un pulso de radiofrecuencias (el pulso de radiofrecuencias también hará parte del sistema). Tal cambio se representa con un operador de evolución:

$$|\psi_1\rangle = \hat{U}(t_0, t_1)|\psi_0\rangle \quad (1.17)$$

$$= \alpha|100 \downarrow\rangle + \beta|210 \downarrow\rangle \quad (1.18)$$

El postulado nos dice que también existe un operador unitario  $U^\dagger$  capaz de llevarnos a la situación original

$$|\psi_0\rangle = \hat{U}^\dagger(t_0, t_1)|\psi_1\rangle \quad (1.19)$$

$$= \alpha|100 \uparrow\rangle + \beta|210 \uparrow\rangle. \quad (1.20)$$

Se puede demostrar<sup>5</sup> que la evolución de un estado cuántico está gobernada por la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}(t)|\psi(t)\rangle, \quad (1.21)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}(t)$  es el operador Hamiltoniano asociado al observable energía total del sistema,  $i$  es la unidad imaginaria  $\sqrt{-1}$ , y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida  $h/2\pi$ .

### 1.1.4 Postulado IV: sobre la posición y el momento lineal de una partícula

Los operadores  $\hat{\mathbf{x}} = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3)$  y  $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3)$  asociados, respectivamente, a la posición y al momento lineal de una partícula deben satisfacer la siguiente relación de conmutación también conocida como *condición cuántica fundamental*:

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] := \hat{x}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{x}_i = i\hbar \delta_{ij}; \quad i = 1, 2, 3, \quad j = 1, 2, 3. \quad (1.22)$$

A la cantidad  $[\hat{x}_i, \hat{p}_j]$  se le llama conmutador de  $\hat{x}_i$  con  $\hat{p}_j$ .

<sup>5</sup>R. P. Feynman, “Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics”, *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 367 (1948)



**Ejemplo.** Considere un átomo de hidrógeno descrito por el estado cuántico  $|\psi\rangle$ . Entonces una posible definición para el operador posición del electrón respecto al núcleo ( $\hat{\mathbf{x}}$ ), y momento lineal del electrón ( $\hat{\mathbf{p}}$ ) es

$$\hat{\mathbf{x}} = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3) = (x_1, x_2, x_3) \quad (1.23)$$

$$\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3) = \frac{\hbar}{i} (\partial_{x_1}, \partial_{x_2}, \partial_{x_3}). \quad (1.24)$$

Como los operadores están en función de  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ , es necesario proyectar el estado  $|\psi\rangle$  en la base  $x_1 x_2 x_3$ :  $\langle x_1 x_2 x_3 | \psi \rangle = \psi(x_1 x_2 x_3)$ . Entonces se cumple que

$$[\hat{x}_1, \hat{p}_1] \psi(x_1 x_2 x_3) = (\hat{x}_1 \hat{p}_1 - \hat{p}_1 \hat{x}_1) \psi(x_1 x_2 x_3) \quad (1.25)$$

$$= \frac{\hbar}{i} (x_1 (\partial_{x_1} \psi(x_1 x_2 x_3)) - \partial_{x_1} (x_1 \psi(x_1 x_2 x_3))) \quad (1.26)$$

$$= \frac{\hbar}{i} (x_1 \partial_{x_1} \psi(x_1 x_2 x_3) - \psi(x_1 x_2 x_3) - x_1 \partial_{x_1} \psi(x_1 x_2 x_3)) \quad (1.27)$$

$$= i\hbar \psi(x_1 x_2 x_3), \quad (1.28)$$

y por tanto la selección de los operadores posición y momento lineal es correcta dado que cumplen con la condición cuántica, al igual que lo harán  $[\hat{x}_2, \hat{p}_2]$  y  $[\hat{x}_3, \hat{p}_3]$ .

**Ejemplo.** Suponga que se quiere construir el operador  $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}}$  a partir de las definiciones de  $\hat{\mathbf{x}}$  y  $\hat{\mathbf{p}}$  del ejemplo anterior. Entonces:

$$\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}_3) \quad (1.29)$$

con

$$\hat{L}_1 = \frac{\hbar}{i} (x_2 \partial_{x_3} - x_3 \partial_{x_2}), \quad \hat{L}_2 = \frac{\hbar}{i} (x_3 \partial_{x_1} - x_1 \partial_{x_3}), \quad \hat{L}_3 = \frac{\hbar}{i} (x_1 \partial_{x_2} - x_2 \partial_{x_1}). \quad (1.30)$$

- **Ejercicio:** Demuestre las siguientes relaciones de conmutación

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_2] = i\hbar \hat{L}_3, \quad [\hat{L}_2, \hat{L}_3] = i\hbar \hat{L}_1, \quad [\hat{L}_3, \hat{L}_1] = i\hbar \hat{L}_2. \quad (1.31)$$

Con el fin de practicar lo aprendido hasta el momento en las siguientes secciones vamos a aplicar los postulados de la mecánica cuántica a dos situaciones, la primera estrictamente realizable y la segunda potencialmente realizable. La primera situación trata sobre el espín del electrón, la segunda sobre el entrelazamiento, dos conceptos puramente cuánticos. Pero antes vamos a estudiar un poco el momento angular en mecánica cuántica.

## 1.2 Teoría del momento angular

A partir de los operadores de posición y momento lineal:

$$\hat{\mathbf{x}} = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3) \quad (1.32)$$

$$\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3) \quad (1.33)$$

y de la definición de momento angular  $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ , se encuentra el operador momento angular

$$\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}_3) \quad (1.34)$$

$$= (\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{p}_2 \hat{x}_3, \hat{p}_1 \hat{x}_3 - \hat{x}_1 \hat{p}_3, \hat{x}_1 \hat{p}_2 - \hat{p}_1 \hat{x}_2) \quad (1.35)$$

y su cuadrado  $\hat{L}^2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 \quad (1.36)$$

Empleando la condición cuántica  $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$ , puede demostrarse que

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad (1.37)$$

donde  $\epsilon_{ijk}$  es el símbolo de Levi-Civita:

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{si } (i, j, k) \text{ es } (1,2,3), (2,3,1) \text{ o } (3,1,2) \\ -1 & \text{si } (i, j, k) \text{ es } (3,2,1), (1,3,2) \text{ o } (2,1,3) \\ 0 & \text{de otro modo } i = j \text{ o } j = k \text{ o } k = i \end{cases} \quad (1.38)$$

Con ayuda de  $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$ , es posible demostrar que

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.39)$$

Como  $\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2$  (combinación NO lineal de un conjunto de operadores), el operador  $\hat{L}^2$  resulta ser un operador de Casimir. Este operador es proporcional a la identidad  $\hat{1}$  y por tanto diagonal en la base de los vectores propios de  $\hat{L}_1$ ,  $\hat{L}_2$  y  $\hat{L}_3$ . Es posible encontrar una base común para los operadores  $\hat{L}^2$  y una de sus componentes, digamos  $\hat{L}_3$ . Sean  $|\phi_n\rangle$  los vectores propios de  $\hat{L}_3$  y  $a_n$  los correspondientes valores propios, es decir

$$\hat{L}_3|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \quad (1.40)$$

también se cumple que

$$\hat{L}^2|\phi_n\rangle = \lambda|\phi_n\rangle \quad (1.41)$$

donde  $\lambda \geq 0$  es la constante de proporcionalidad. Nuestro objetivo es encontrar los valores de  $\lambda$  y  $a_n$  para un número determinado de niveles  $N$  del operador  $\hat{L}_3$ . Definimos el operador escalera  $\hat{L}_+$  tal que su efecto en la base  $\phi_n$  sea el siguiente

$$\hat{L}_+|\phi_n\rangle = \alpha_n|\phi_{n+1}\rangle \quad (1.42)$$

Note que la ecuación anterior no es una ecuación de valores propios. Se puede demostrar que

$$[\hat{L}_3, \hat{L}_+] = (a_{n+1} - a_n)\hat{L}_+ \quad (1.43)$$

Por otro lado expresando  $\hat{L}_+$  en términos de  $\hat{L}_1$ ,  $\hat{L}_2$  y  $\hat{L}_3$  como

$$\hat{L}_+ = c_1\hat{L}_1 + c_2\hat{L}_2 + c_3\hat{L}_3 \quad (1.44)$$

se encuentra que

$$[\hat{L}_3, \hat{L}_+] = i\hbar(c_1\hat{L}_2 - c_2\hat{L}_1) \quad (1.45)$$

que implica

$$c_3 = 0, \quad -c_1^2 = c_2^2 \implies c_1 = 1, \quad c_2 = \pm i \quad (1.46)$$

Así, escogiendo (+) para  $\hat{L}_+$  tenemos que

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_1 + i\hat{L}_2 \quad (1.47)$$

$$\hat{L}_+^\dagger = \hat{L}_1 - i\hat{L}_2 = \hat{L}_- \quad (1.48)$$

donde

$$\hat{L}_-|\phi_n\rangle = \beta_n|\phi_{n-1}\rangle \quad (1.49)$$

y comparando eqs (1.43) y (1.45) aprendemos que  $(a_{n+1} - a_n) = \hbar$ . Con todas estas definiciones se pueden encontrar las siguientes relaciones

$$\hat{L}_1 = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \quad (1.50)$$

$$\hat{L}_2 = \frac{1}{2i} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-) \quad (1.51)$$

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+) + \hat{L}_3^2 \quad (1.52)$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_3 \quad (1.53)$$

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- = \hat{L}^2 + \hbar \hat{L}_3 - \hat{L}_3^2 \quad (1.54)$$

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hbar \hat{L}_3 - \hat{L}_3^2 \quad (1.55)$$

que nos serán útiles para encontrar las cantidades  $\lambda$  y  $a_n$  además de la relación entre ellas. Comenzamos por asumir que el espectro de  $\hat{L}_3$  es finito y que está compuesto por  $N$  valores propios (ver Figura 1.1). El valor esperado de  $\hat{L}^2$  será

$$\begin{array}{c} \text{———— } a_N = a_1 + (N - 1)\hbar \\ \vdots \\ \text{———— } a_{n+1} \\ \text{———— } a_n \quad \updownarrow \hbar \\ \text{———— } a_{n-1} \\ \vdots \\ \text{———— } a_1 \end{array}$$

Figura 1.1: Espectro de  $\hat{L}_3$

$$\langle \phi_n | \hat{L}^2 | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2 | \phi_n \rangle \quad (1.56)$$

$$= \langle \hat{L}_1^2 \rangle + \langle \hat{L}_2^2 \rangle + a_n^2 \quad (1.57)$$

$$= \lambda \quad (1.58)$$

y como  $\langle \hat{L}_1^2 \rangle \geq 0$ ,  $\langle \hat{L}_2^2 \rangle \geq 0$  y  $a_n^2 \geq 0$  tenemos que

$$-\sqrt{\lambda} \leq a_n \leq +\sqrt{\lambda} \quad (1.59)$$

Por otro lado, procedemos a calcular  $\alpha_n$  como sigue:

$$\alpha_n |\phi_{n+1}\rangle = \hat{L}_+ |\phi_n\rangle \quad (1.60)$$

$$\langle \phi_{n+1} | \alpha_n^* \alpha_n | \phi_{n+1} \rangle = \langle \phi_n | \hat{L}_- \hat{L}_+ | \phi_n \rangle \quad (1.61)$$

$$|\alpha_n|^2 = \langle \phi_n | \hat{L}^2 - \hbar \hat{L}_3 - \hat{L}_3^2 | \phi_n \rangle \quad (1.62)$$

$$\alpha_n = \sqrt{\lambda - \hbar a_n - a_n^2} \quad (1.63)$$

y de forma similar encontramos para  $\beta$ :

$$\beta_n = \sqrt{\lambda + \hbar a_n - a_n^2} \quad (1.64)$$

Dado que  $\hat{L}_-|\phi_1\rangle = 0$  y  $\hat{L}_+|\phi_N\rangle = 0$  se deben cumplir las siguientes condiciones

$$\alpha_N = 0 \implies \lambda - \hbar a_N - a_N^2 = 0 \quad (1.65)$$

$$\beta_1 = 0 \implies \lambda + \hbar a_1 - a_1^2 = 0 \quad (1.66)$$

empleando  $a_N = a_1 + \hbar(N-1)$  y definiendo  $\ell = (N-1)/2$  llegamos a

$$a_N = \frac{\hbar}{2}(N-1) = \hbar\ell \quad (1.67)$$

$$a_1 = -\frac{\hbar}{2}(N-1) = -\hbar\ell \quad (1.68)$$

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{4}(N^2-1) = \hbar^2\ell(\ell+1) \quad (1.69)$$

Finalmente tenemos que

$$\hat{L}^2|\ell m_\ell\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell m_\ell\rangle \quad (1.70)$$

$$\hat{L}_3|\ell m_\ell\rangle = \hbar m_\ell|\ell m_\ell\rangle \quad (1.71)$$

$$m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \quad (1.72)$$

con  $N = 1, 2, 3, 4, \dots$  el número de niveles de momento angular.

### 1.2.1 Ejercicios

1. Complete la siguiente tabla de valores de momento angular  $L_3$  y dé un ejemplo para cada fila.

Número de niveles	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	ejemplo
$N = 1$						
$N = 2$						
$N = 3$						
$N = 4$						
$N = 5$						

2. Demuestre que  $\alpha_{m_\ell} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m_\ell(m_\ell+1)}$  y que  $\beta_{m_\ell} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m_\ell(m_\ell-1)}$ , es decir:

$$\hat{L}_\pm|\ell m_\ell\rangle = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m_\ell(m_\ell \pm 1)}|\ell m_\ell \pm 1\rangle \quad (1.73)$$

3. Calcule el operador  $\mathbf{L} \times \mathbf{L}$ .

## 1.3 El espín del electrón

El espín es una cantidad relativista y que además está cuantizada, es decir, se desprende de las dos teorías de la física moderna, la relatividad y la mecánica cuántica. Cualquier intento clásico por explicarlo resulta infructuoso. En química el espín del electrón se suele presentar como una cantidad bastante abstracta y cuando se intenta esclarecer mediante una analogía clásica se recurre al giro intrínseco del electrón sobre su propio eje, una representación errónea dado que el mismo modelo

asume que el electrón no tiene volumen y por tanto carece de sentido pensarlo como una esfera que está girando sobre su propio eje. El espín no tiene por qué ser un concepto demasiado complicado, muy diferente en complejidad por ejemplo al concepto de masa.<sup>6</sup> En mecánica clásica la masa de un objeto aparece a partir de la observación, la medición y finalmente de aplicar las leyes de Newton a las mediciones. Se puede hacer lo mismo con el espín del electrón, evidenciarlo, medirlo, y finalmente aplicar los postulados de la mecánica cuántica a los resultados experimentales. Se recomienda ver el tutorial [¿Qué es REALMENTE el espín del electrón?](#) del profesor Javier García. Para entender el espín empecemos por reunir la información que nos dejan las medidas del experimento de Otto Stern y Walther Gerlach.<sup>7</sup>

### 1.3.1 El experimento de Stern-Gerlach

Originalmente el experimento de Stern-Gerlach (1922) se llevó a cabo con átomos de plata Ag, por ello primero discutiremos un poco sobre los átomos de Ag, pero debemos señalar que el experimento de Stern-Gerlach se puede llevar a cabo con otras sustancias como el cesio<sup>8</sup>, o el óxido nítrico NO<sup>9</sup> (1992). La plata es el elemento 47 en la tabla periódica, por tanto la configuración electrónica del estado fundamental de un átomo de plata  $_{47}\text{Ag}$  es:  $1s^2 2s^2 3p^6 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$  que da origen al término espectroscópico  $^2S_{1/2}$ . Tenga en cuenta que para Otto Stern y Walter Gerlach configuración electrónica y término espectroscópico eran ideas desconocidas o no muy claras, ya que para esa época apenas se estaban desarrollando, pero ahora usted las conoce bien. La temperatura de fusión de la plata es 962 °C y su temperatura de ebullición es 2162 °C. En el experimento original de Stern-Gerlach, lo primero es producir en un horno plata en fase gaseosa, Ag(g). Luego por efusión a los átomos de Ag se les permite viajar digamos que en la dirección del eje  $y$  (ver Figura 1.2). Durante un tramo del trayecto los átomos de Ag interactúan con un campo magnético variable orientado en la dirección del eje  $z$ . En la Figura 1.2 el campo magnético variable se representa como  $SG_z$ . Finalmente los átomos de Ag se colectan en una placa al terminar su trayectoria. Los resultados muestran que el haz de átomos se divide en dos, uno en la dirección  $+z$  y otro en la dirección  $-z$ . Si el experimento se repite pero ahora con el campo magnético variable orientado a lo largo del eje  $x$ , entonces el haz se divide otra vez en dos, uno en la dirección  $+x$  y otro en la dirección  $-x$ . De la mecánica clásica se sabe que cuando una partícula de carga  $q$  y masa  $m$  tiene momento angular  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  se genera un momento magnético  $\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L}$ . El momento magnético  $\vec{\mu}$  es el responsable de la interacción de la partícula con un campo magnético externo. Como la carga y más aún el momento angular total del átomo de plata es cero,  $^2S_{1/2} \rightarrow L = 0$ , se concluye que su momento magnético también es cero. Pero entonces, ¿por qué interactúan los átomos de plata con el campo magnético?, se postula que el electrón  $5s^1$  del átomo de Ag aporta un momento angular intrínseco  $\vec{S}$  al que se llama espín electrónico o espín del electrón. El resto de electrones en el átomo de plata no aportan momento angular dado que se encuentran por pares y sus espines se anulan. El experimento de Stern-Gerlach se puede complicar de varias formas, dos de ellas se ilustran en la Figura 1.3. Cualquier intento de explicar esta serie de experimentos empleando mecánica clásica ha fracasado. El resultado más importante de estos experimentos es que se puede medir sólo una de las tres componentes del espín del electrón, medida que además siempre arroja uno de dos valores posibles sin importar la orientación del campo magnético. Es decir, una vez entra un haz de átomos de plata en el campo magnético, como máximo salen de la región de interacción dos haces, cada

<sup>6</sup>De hecho en la física moderna el concepto de masa puede ser más complicado que el concepto de espín.

<sup>7</sup>G. W. Stern, and O. Gerlach, “Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld”, *Z. Physik*, **9**, 349 (1922)

<sup>8</sup>The Stern-Gerlach Experiment (ESI 1967), <https://www.youtube.com/watch?v=AcTqcyv-V1I>

<sup>9</sup>A. Malakhovskii, and A. Gedanken, “Stern-Gerlach study of nitric oxide”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 329 (1996)

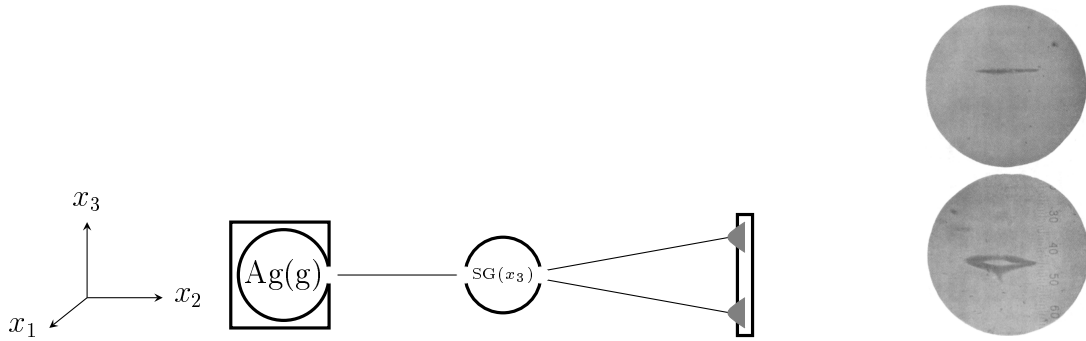


Figura 1.2: Izquierda: esquema del experimento original de Stern-Gerlach. Derecha: resultados obtenidos en el experimento de Stern-Gerlach (tomado de: *Z. Physik*, **9**, 349 (1922)).

uno en dirección opuesta. También debemos resaltar que el campo magnético  $SG_{\hat{n}}$ , donde  $\hat{n}$  es un vector unitario que indica la orientación del campo respecto al sistema de referencia del laboratorio, no representa una medida del espín. Es la pantalla que colecta el haz de átomos la que representa la medida.

### 1.3.2 Matrices de Pauli

De las observaciones experimentales tenemos entonces que la magnitud del espín del electrón  $|\vec{S}|$  vale  $\sqrt{s(s+1)}\hbar$  con  $s = \frac{1}{2}$ . Este valor se puede calcular midiendo la desviación de los átomos de plata en el experimento de Stern-Gerlach. Por otro lado, sólo podemos medir una componente del espín  $\vec{S}$ , componente que llamamos  $S_z$  y que sólo puede tomar dos valores  $m_s\hbar$  con  $m_s = \frac{1}{2}$  y  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Si aplicamos el [Postulado I](#) a las observaciones concluimos entonces que el electrón tiene dos estados de espín:  $|\uparrow\rangle$  y  $|\downarrow\rangle$  que conforman la base del espacio de Hilbert para el espín y como tal cumplen con

$$\langle\uparrow|\uparrow\rangle = 1 = \langle\downarrow|\downarrow\rangle \quad (1.74)$$

$$\langle\uparrow|\downarrow\rangle = 0 = \langle\downarrow|\uparrow\rangle. \quad (1.75)$$

Los vectores de estado del espín también se pueden representar con una base canónica:

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.76)$$

$$|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.77)$$

observe que

$$\langle\uparrow|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1, \quad \langle\downarrow|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \quad (1.78)$$

$$\langle\uparrow|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0, \quad \langle\downarrow|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (1.79)$$

Ahora apliquemos el [Postulado II](#). Al medir la componente  $z$  del espín, el electrón queda inmediatamente después de la medida en un estado propio del operador  $\hat{S}_3$ , esos estados son justamente

$|\uparrow_3\rangle$  y  $|\downarrow_3\rangle$ , luego se cumplen las siguientes ecuaciones de valores propios

$$\hat{S}_3|\uparrow_3\rangle = \hat{S}_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = +\frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.80)$$

$$\hat{S}_3|\downarrow_3\rangle = \hat{S}_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.81)$$

El subíndice  $z$  indica que los vectores de estado son vectores propios del operador  $\hat{S}_3$ . Las ecuaciones (1.80) y (1.81) nos permite descubrir que la representación matricial de  $\hat{S}_3$  en la base canónica de vectores de estado del espín es

$$\hat{S}_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.82)$$

Como el espín es un vector, deben existir otras dos matrices que representen las componentes  $S_1$  y  $S_2$  del espín del electrón. Se advierte que los vectores de estado  $|\uparrow_3\rangle$  y  $|\downarrow_3\rangle$  no son vectores propios de los operadores  $\hat{S}_1$  y  $\hat{S}_2$ . Como el espín, tiene unidades de momento angular (longitud) $\times$ (masa $\times$ longitud/tiempo) porque de hecho es un momento angular, entonces se postula que los operadores  $\hat{S}_1$ ,  $\hat{S}_2$  y  $\hat{S}_3$  satisfacen las mismas relaciones de conmutación que cumplen los operadores de momento angular orbital  $\hat{L}_1$ ,  $\hat{L}_2$  y  $\hat{L}_3$  donde  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ . Las cantidades  $\vec{L}$ ,  $\vec{r}$  y  $\vec{p}$  corresponden al momento angular, posición y momento lineal, respectivamente. Así, las matrices que representan las componentes del espín del electron deben cumplir con

$$[\hat{S}_1, \hat{S}_2] = \hat{S}_1\hat{S}_2 - \hat{S}_2\hat{S}_1 = i\hbar\hat{S}_3 \quad (1.83)$$

$$[\hat{S}_2, \hat{S}_3] = \hat{S}_2\hat{S}_3 - \hat{S}_3\hat{S}_2 = i\hbar\hat{S}_1 \quad (1.84)$$

$$[\hat{S}_3, \hat{S}_1] = \hat{S}_3\hat{S}_1 - \hat{S}_1\hat{S}_3 = i\hbar\hat{S}_2 \quad (1.85)$$

donde  $[A, B] = AB - BA$  es el conmutador de  $A$  con  $B$ . Es fácil mostrar que las matrices para  $\hat{S}_1$  y  $\hat{S}_2$  que satisfacen las tres ecuaciones anteriores son:

$$\hat{S}_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.86)$$

$$\hat{S}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.87)$$

Finalmente se definen las matrices de Pauli,

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.88)$$

que permiten expresar los operadores del espín del electrón como:

$$\hat{S}_1 = \frac{\hbar}{2}\sigma_1, \quad \hat{S}_2 = \frac{\hbar}{2}\sigma_2, \quad \hat{S}_3 = \frac{\hbar}{2}\sigma_3. \quad (1.89)$$

Así, conocer los valores y vectores propios de  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  y  $\sigma_3$  es equivalente a conocer los valores propios y vectores propios de  $\hat{S}_1$ ,  $\hat{S}_2$  y  $\hat{S}_3$  dado que es suficiente con multiplicar los primeros por  $\hbar/2$  para conseguir los segundos. Cabe mencionar que las matrices de Pauli también se encuentran como  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  y  $\sigma_z$ , donde  $\sigma_x$  es nuestra  $\sigma_1$ ,  $\sigma_y$  es nuestra  $\sigma_2$  y  $\sigma_z$  es nuestra  $\sigma_3$ . A continuación calcularemos los valores propios y vectores propios de  $\sigma_1$ , partimos de

$$\sigma_1|v\rangle = \lambda_1|v\rangle \quad (1.90)$$

operando en forma matricial

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} \quad (1.91)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} - \lambda_1 \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.92)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} - \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.93)$$

$$\left( \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.94)$$

$$\begin{pmatrix} -\lambda_1 & 1 \\ 1 & -\lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.95)$$

y descartando la solución trivial ( $v_1 = 0, v_2 = 0$ ), obtenemos

$$\begin{vmatrix} -\lambda_1 & 1 \\ 1 & -\lambda_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (1.96)$$

$$\lambda_1^2 - 1 = 0 \quad (1.97)$$

$$\lambda_1 = \pm 1 \quad (1.98)$$

es decir, los valores propios de  $\hat{S}_1$  son  $+\frac{1}{2}\hbar$  y  $-\frac{1}{2}\hbar$ , ¡los mismos valores propios de  $\hat{S}_3$ ! Para calcular los vectores propios de  $\hat{S}_1$  podemos emplear la base de vectores  $|\uparrow_3\rangle$  y  $|\downarrow_3\rangle$  dado que esta base expande todo el espacio de Hilbert para el espín del electrón. Llamando  $|\uparrow_1\rangle$  y  $|\downarrow_1\rangle$  a los vectores propios de  $\hat{S}_1$  con valores propios  $+\frac{1}{2}\hbar$  y  $-\frac{1}{2}\hbar$ , respectivamente, tenemos entonces que

$$\sigma_1 |\uparrow_1\rangle = +1 |\uparrow_1\rangle \quad (1.99)$$

$$\sigma_1 (\alpha |\uparrow_3\rangle + \beta |\downarrow_3\rangle) = \alpha |\uparrow_3\rangle + \beta |\downarrow_3\rangle \quad (1.100)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \left( \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.101)$$

$$\left( \alpha \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right) = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.102)$$

$$\begin{pmatrix} \beta \\ \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (1.103)$$

por tanto  $\alpha = \beta$ . Normalizando el vector de estado  $|\uparrow_1\rangle$

$$\langle \uparrow_1 | \uparrow_1 \rangle = 1 \quad (1.104)$$

$$(\alpha \langle \uparrow_3 | + \alpha \langle \downarrow_3 |) (\alpha |\uparrow_3\rangle + \alpha |\downarrow_3\rangle) = 1 \quad (1.105)$$

$$\alpha^2 (\langle \uparrow_3 | \uparrow_3 \rangle + \langle \uparrow_3 | \downarrow_3 \rangle + \langle \downarrow_3 | \uparrow_3 \rangle + \langle \downarrow_3 | \downarrow_3 \rangle) = 1 \quad (1.106)$$

$$2\alpha^2 = 1 \rightarrow \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.107)$$

encontramos que

$$|\uparrow_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow_3\rangle. \quad (1.108)$$

Se puede demostrar que  $|\downarrow_1\rangle$  corresponde a

$$|\downarrow_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow_3\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow_3\rangle. \quad (1.109)$$



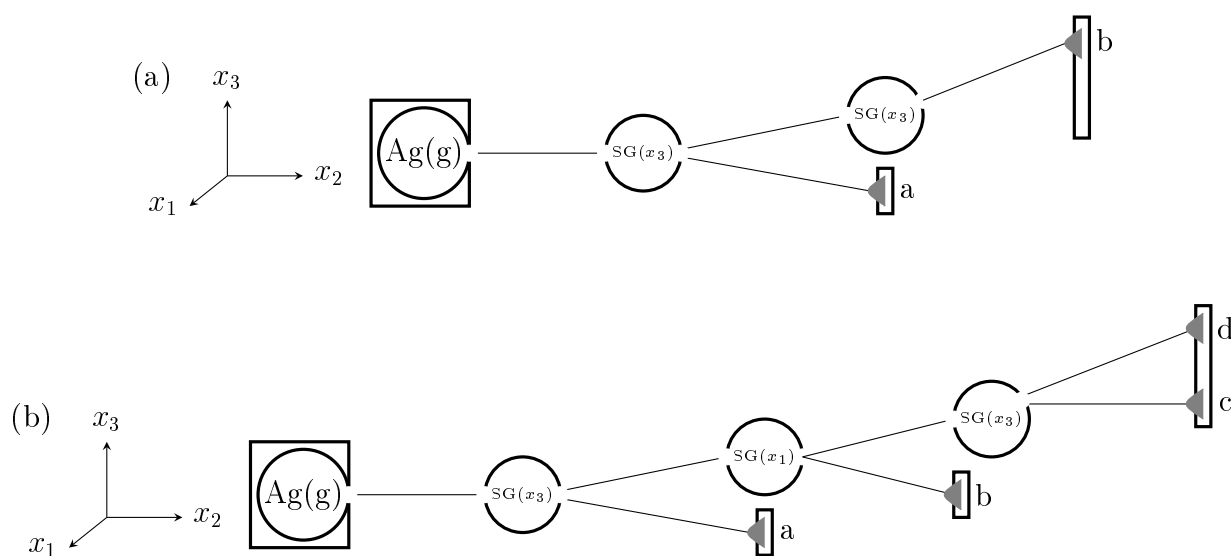


Figura 1.3: Experimentos secuenciales de Stern-Gerlach. (a) Un haz de átomos de plata viajando en la dirección  $+x_2$  es dividido en dos por un campo magnético variable orientado a lo largo del eje  $x_3$ . Un segundo campo también orientado a lo largo del eje  $x_3$  actúa sobre el haz preparado previamente en  $+x_3$  sin observarse división. (b) Un haz de átomos de plata viajando en la dirección  $+x_2$  es dividido en dos por un campo magnético variable orientado a lo largo del eje  $x_3$ . El haz preparado en la dirección  $+x_3$  es sometido a la interacción con un segundo campo magnético pero esta vez orientado a lo largo del eje  $x_1$ , como resultado el haz se divide en dos, uno en la dirección  $+x_1$ , otro en la dirección  $-x_1$ . El haz preparado en la dirección  $-x_1$  es sometido de nuevo a un campo magnético variable orientado a lo largo del eje  $x_3$ , observándose su división en dos nuevos haces, uno con dirección  $+x_3$  y otro con dirección  $-x_3$ .

- **Ejercicio:** Asumiendo que de cada horno de la Figura 1.3 salen 100 átomos de plata, calcule el número de átomos que llegan a los detectores (a), (b), (c) y (d).

De la misma forma como se encontraron los vectores propios de  $\hat{S}_1$  es posible encontrar los vectores propios de  $\hat{S}_2$ . En general cualquier estado de espín del electrón se puede representar en la base de estados propios de  $\hat{S}_3$ , es decir,

$$|\psi\rangle = \alpha|\uparrow_3\rangle + \beta|\downarrow_3\rangle \quad (1.110)$$

que escrito en la base canónica será

$$|\psi\rangle = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.111)$$

$$= \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (1.112)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son números complejos que satisfacen  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Al arreglo de dos números complejos que aparecen en la ecuación (1.112) que representan un estado cualquiera del espín del electrón se conoce como *espinor*. En resumen, se puede decir que el espín del electrón es un momento angular intrínseco o propiedad del electrón que se manifiesta cuando se somete a un campo magnético inhomogéneo y que exhibe uno de los dos valores  $\frac{1}{2}\hbar$  ó  $-\frac{1}{2}\hbar$ . Al medir el espín, la probabilidad de obtener  $\frac{1}{2}\hbar$  es  $|\alpha|^2$  mientras que la probabilidad de obtener  $-\frac{1}{2}\hbar$  es  $|\beta|^2$  cuando el electrón se encuentra en el estado de espín descrito por el espinor de la ecuación (1.112).

### 1.3.3 Ejercicios

1. Muestre que  $|\uparrow_1\rangle$  y  $|\downarrow_1\rangle$  son ortogonales.
2. Calcule los valores y vectores propios de  $\hat{S}_2$  en la base de vectores de estado  $|\uparrow_3\rangle$  y  $|\downarrow_3\rangle$ . R:  $|\uparrow_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_3\rangle + i|\downarrow_3\rangle)$ ,  $|\downarrow_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_3\rangle - i|\downarrow_3\rangle)$ .
3. Muestre que  $\hat{S}_2\hat{S}_3 - \hat{S}_3\hat{S}_2 = i\hbar\hat{S}_1$ .
4. Demuestre que  $[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$ .
5. Teniendo en cuenta que  $\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_3^2$ , calcule la representación matricial de  $\hat{S}^2$  en la base canónica. ¿Son los vectores  $|\uparrow_3\rangle$  y  $|\downarrow_3\rangle$  estados propios del operador  $\hat{S}^2$ ?, si lo son, ¿cuáles son sus valores propios? ¿encuentra alguna relación entre estos resultados y la magnitud del vector  $\vec{S}$ ?
6. Empleando las representaciones matriciales de  $\hat{S}_1$ ,  $\hat{S}_2$ ,  $\hat{S}_3$  y  $\hat{S}^2$  en la base canónica, calcule los siguientes conmutadores

$$(a) [\hat{S}_1, \hat{S}^2]$$

$$(b) [\hat{S}_2, \hat{S}^2]$$

$$(c) [\hat{S}_3, \hat{S}^2]$$

y comente sobre sus resultados.

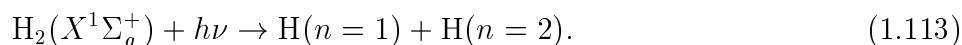
7. Encuentre la representación matricial de los operadores  $\hat{S}_+$  y  $\hat{S}_-$  y verifique que se cumplen las siguientes igualdades:  $\hat{S}_+|\uparrow_3\rangle = 0$ ,  $\hat{S}_+|\downarrow_3\rangle = \hbar\sqrt{3/4}|\uparrow_3\rangle$ ,  $\hat{S}_-|\uparrow_3\rangle = \hbar\sqrt{3/4}|\downarrow_3\rangle$ ,  $\hat{S}_-|\downarrow_3\rangle = 0$ .

## 1.4 Entrelazamiento cuántico (la historia de Alice y Bob)

Alice y Bob son dos personajes ficticios inventados por R. Rivest, A. Shamir, y L. Adleman.<sup>10</sup> En la historia original Alice pretende enviarle un mensaje a Bob. Estos dos personajes se emplean ampliamente para ilustrar situaciones en criptografía, protocolos de comunicación, teoría de juegos y física. Con el tiempo otros personajes como Charlie, Dave, Eva, Frank, etc... han ido apareciendo en las diferentes historias de Alice y Bob. A continuación se relatará una historia más entre Alice y Bob, esta vez en un escenario apropiado para un químico. El objetivo de esta historia es ilustrar los postulados de la mecánica cuántica y familiarizarnos con su descripción matemática.

### 1.4.1 Creando un par EPR

Alice y Bob se encuentran en el laboratorio de Alice (7am) y llevan a cabo la siguiente reacción fotoquímica:



Se puede asegurar que los productos son  $\text{H}(n=1)$  y  $\text{H}(n=2)$  controlando la energía del fotón  $E_f = h\nu$  que se emplea para la fotorreacción. Al completarse la reacción cada uno guarda un átomo de hidrógeno en un contenedor completamente aislado del resto del universo. Alice y Bob no realizan ninguna medida sobre sus átomos. Así, Alice puede bien tener el átomo  $\text{H}(n=1)$  o el átomo  $\text{H}(n=2)$ , al igual que Bob. En mecánica cuántica la situación de Alice y Bob se representa con el siguiente *estado entrelazado*:<sup>11</sup>

$$|\Psi_{AB}^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\text{rojo}1\rangle + |\text{azul}1\rangle) = |7\text{am}\rangle. \quad (1.115)$$

El color rojo representa el átomo de Alice y el color azul el átomo de Bob,  $|0\rangle$  representa el átomo de hidrógeno en su estado fundamental  $\text{H}(n=1)$ , y  $|1\rangle$  representa el átomo de hidrógeno en el estado excitado  $\text{H}(n=2)$ . Observe que  $|0\rangle$  también puede interpretarse como átomo de hidrógeno y ningún fotón, mientras que  $|1\rangle$  puede interpretarse como átomo de hidrógeno más un fotón (fotón almacenado en el átomo de hidrógeno). Acto seguido Bob y Alice se despiden. Bob se va para su casa con su átomo de hidrógeno en su contenedor y Alice se queda en su laboratorio también con su átomo de hidrógeno en su contenedor. A pesar de la distancia que pueda haber entre la casa de Bob y el laboratorio de Alice, en cuanto a los átomos de hidrógeno se refiere, siguen estando representados por el estado de la ecuación (1.115). Se dice que Alice y Bob han creado un *par EPR* (par Einstein-Podolsky-Rosen<sup>12</sup>) por el cual pueden teleportar estados cuánticos.

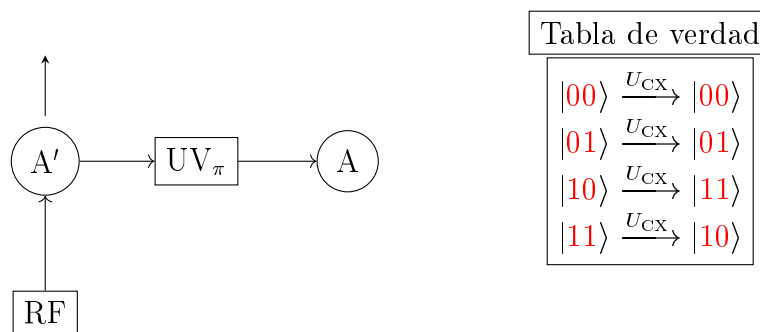
<sup>10</sup>R. L. Rivest, A. Shamir, and L. Adleman, A method for obtaining digital signatures and public-key cryptosystems, *Communications of the ACM* **21**, 120 (1978)

<sup>11</sup>También puede representarse el estado entrelazado (ec. (1.115)) sin emplear colores de la siguiente manera:

$$|\Psi_{AB}^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0_A\rangle \otimes |1_B\rangle + |1_A\rangle \otimes |0_B\rangle) \quad (1.114)$$

donde  $\otimes$  indica producto de Kronecker (composición de dos subsistemas) y los subíndices A y B indican el subsistema A (átomo de Alice) y el subsistema B (átomo de Bob), respectivamente. En cualquier caso durante la historia de Alice y Bob emplearemos el código de colores.

<sup>12</sup>A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen, Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?, *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935)

Figura 1.4: Esquema de la operación lógica controlled-NOT  $U_{CX}$ .

### Compuertas lógicas controlled-NOT y Hadamard

Alice se encuentra en su laboratorio (8am) y ejecuta el siguiente experimento sobre un tercer átomo de hidrógeno:

$$H(1s) \xrightarrow{\text{láser}} H^* \quad (1.116)$$

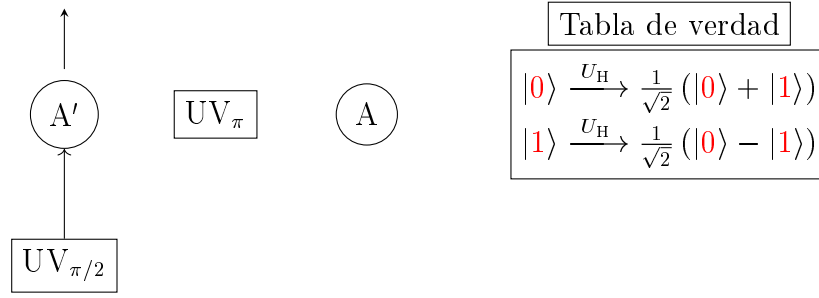
Puede demostrarse que dependiendo de las características del láser (intensidad, frecuencia, duración, fase envolvente, etc.), se puede preparar el átomo de hidrógeno excitado  $H^*$  en un *estado superposición* de los *estados estacionarios*  $H(1s)$  y  $H(2p)$ . Al estado superposición lo representaremos como

$$|\psi_{A'}\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad (1.117)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a las *amplitudes de probabilidad* y cumplen con la *condición de normalización*  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Ahora Alice tiene consigo dos átomos de hidrógeno, cada uno almacenado en un contenedor que lo aísla del resto del universo. Tal vez ya hayas notado que todo el tiempo estamos considerando sólo dos niveles energéticos del átomo de hidrógeno, es decir, sistemas de dos niveles, y que además hemos etiquetado los niveles con 0 y 1. A estos sistemas de dos niveles se les conoce como *qubits*, y son los bloques con los que se construye la computación cuántica. Alice procede y prepara el protocolo (montaje) que se muestra en la Figura 1.4, conocido como compuerta lógica controlled-NOT o simplemente C-NOT. No se preocupe, es sólo un nombre para el experimento. La compuerta C-NOT es una manipulación de los estados de los átomos que Alice tiene en su poder. La operación C-NOT se puede llevar a cabo de muchas maneras, a continuación describiremos una de ellas. Una fuente de radiofrecuencias (RF) irradia el átomo de hidrógeno que previamente ha sido preparado en el estado  $|\psi_{A'}\rangle$ . Si la radiación se encuentra con un átomo en el estado  $|0\rangle$  entonces el haz seguirá su trayectoria y no pasa nada más. Si la radiación se encuentra con un átomo en el estado  $|1\rangle$ , parte de ella será dispersada por el estado 2p del átomo de hidrógeno. Para ciertas RF el estado 2p del átomo de hidrógeno puede dispersar la luz mientras que el estado 1s no.<sup>13</sup> La onda de RF dispersada a  $90^\circ$  por  $H(2p)$  activa una fuente de radiación ultravioleta (UV), que consiste de un pulso con energía de fotón igual a la diferencia de energía entre los estados  $n = 1$  y  $n = 2$  del átomo de hidrógeno. El pulso UV incide en el átomo de Alice que se encuentra en el estado  $|\Psi_{AB}^+\rangle$  (ver Figura 1.4), el cual tiene las siguientes propiedades:

- Si el átomo se encuentra en el estado  $|0\rangle$ , el pulso lo deja en el estado  $|1\rangle$ .
- Si el átomo se encuentra en el estado  $|1\rangle$ , el pulso lo deja en el estado  $|0\rangle$ .

<sup>13</sup>Si tenemos en cuenta la estructura fina del átomo de hidrógeno, el estado  $2s_{1/2}$  se encuentra  $4.374 \mu\text{eV}$  ( $0.03528 \text{ cm}^{-1}$ ) por encima del estado  $2p_{1/2}$ . Las transiciones  $2p_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$  son las responsables de la dispersión resonante de las radiofrecuencias.

Figura 1.5: Esquema de la operación lógica Hadamard  $U_H$ .

Los pulsos láseres que tienen esta propiedad se conocen como pulsos- $\pi$ , pulsos que estudiaremos en el siguiente capítulo. Una vez entendido C-NOT, pasemos ahora a representar lo ocurrido empleando el formalismo de la mecánica cuántica. Recuerde que Alice tiene dos átomos de hidrógeno en su poder mientras que Bob tiene uno. Antes de efectuar C-NOT (8am) el estado global de los tres átomos está determinado por

$$|8am\rangle = |\psi_{A'}\rangle \otimes |\Psi_{AB}^+\rangle = |\psi_{A'}\rangle \otimes |7am\rangle \quad (1.118)$$

$$= (\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle) \otimes \left( \frac{1}{\sqrt{2}}|01\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|10\rangle \right) \quad (1.119)$$

$$= \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|0\rangle \otimes |01\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|0\rangle \otimes |10\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|1\rangle \otimes |01\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|1\rangle \otimes |10\rangle \quad (1.120)$$

$$= \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|001\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|010\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|101\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|110\rangle. \quad (1.121)$$

El símbolo  $\otimes$  indica producto de Kronecker o composición de sistemas. Tras llevar a cabo la operación C-NOT, la cual se representa a través del *operador de evolución*  $\hat{U}_{CX}$ , obtenemos (tabla de verdad de C-NOT en mano, ver Figura 1.4):

$$|9am\rangle = \hat{U}_{CX}|8am\rangle \quad (1.122)$$

$$= \hat{U}_{CX} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|001\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|010\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|101\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|110\rangle \right) \quad (1.123)$$

$$= \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|001\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{2}}|010\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|111\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}}|100\rangle \quad (1.124)$$

Note que es conveniente llamar al átomo de Alice en el estado  $|\psi_{A'}\rangle$  *qubit-control* y al átomo de Alice en el estado  $|\Psi_{AB}^+\rangle$  *qubit-objetivo*, ya que bajo la acción de la compuerta lógica C-NOT, el estado final del qubit-objetivo dependerá del estado inicial del qubit-control. Después de operar con  $\hat{U}_{CX}$ , Alice procede a efectuar un Hadamard (otra compuerta lógica) ver Figura 1.5. La operación Hadamard  $\hat{U}_H$  consiste en irradiar el átomo  $A'$  con un pulso láser UV cuya energía de fotones es igual a la diferencia de energías entre los estados  $n = 1$  y  $n = 2$ . El pulso tiene las siguientes propiedades:

- Si el átomo se encuentra en el estado  $|0\rangle$ , el pulso lo deja en el estado  $(|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$ .
- Si el átomo se encuentra en el estado  $|1\rangle$ , el pulso lo deja en el estado  $(|0\rangle - |1\rangle)/\sqrt{2}$ .

Este pulso UV está estrechamente relacionado con lo que se conoce como pulso- $\pi/2$  (otra clase de pulsos que también estudiaremos en el siguiente capítulo). Así, la operación Hadamard nos

transforma el estado  $|9\text{am}\rangle$  en el estado  $|10\text{am}\rangle$  según (tabla de verdad de Hadamard en mano, ver Figura 1.5):

$$|10\text{am}\rangle = \hat{U}_H |9\text{am}\rangle \quad (1.125)$$

$$= \hat{U}_H \left( \frac{\alpha}{\sqrt{2}} |001\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{2}} |010\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}} |111\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}} |100\rangle \right) \quad (1.126)$$

$$= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \otimes |01\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \otimes |10\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}} \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \otimes |11\rangle + \frac{\beta}{\sqrt{2}} \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \otimes |00\rangle \quad (1.127)$$

reordenando y reescribiendo por ejemplo  $|0\rangle \otimes |01\rangle$  como  $|00\rangle \otimes |1\rangle$  llegamos a

$$\begin{aligned} |10\text{am}\rangle = & \frac{1}{2} |00\rangle \otimes (\alpha|1\rangle + \beta|0\rangle) + \frac{1}{2} |10\rangle \otimes (\alpha|1\rangle - \beta|0\rangle) \\ & + \frac{1}{2} |01\rangle \otimes (\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle) + \frac{1}{2} |11\rangle \otimes (\alpha|0\rangle - \beta|1\rangle). \end{aligned} \quad (1.128)$$

## 1.4.2 Medición

Finalmente Alice mide el estado de sus dos átomos ( $11\text{am}$ ). Por ejemplo, “observa” si hay algún fotón en cada uno de los contenedores que almacenan los átomos. Recuerde que un átomo de hidrógeno en el estado  $|1\rangle$  puede pensarse como un átomo de hidrógeno mas un fotón de energía  $E_f = E_2 - E_1$ , mientras que un átomo de hidrógeno en el estado  $|0\rangle$  corresponde a un átomo de hidrógeno y ningún fotón. Así, “observar” o no un fotón, por ejemplo con un fotomultiplicador, equivale a medir el estado energético del átomo de hidrógeno. Según la ecuación (1.128), la historia de Alice y Bob tiene cuatro finales posibles, analicemos dos de ellos:

1. Suponga que Alice mide en su sistema y no encuentra fotones, es decir, para Alice *el estado global colapsa* en el estado  $|00\rangle$ , lo cual ocurre con una probabilidad  $P_A(00) = |\frac{1}{2}|^2 = \frac{1}{4}$ . Alice escribe por teléfono a Bob y le cuenta que tras la operación  $\hat{U}_{CX}$  y  $\hat{U}_H$  ha conseguido medir  $M = (00)$ . Con esta información, Bob sabe que tiene en su poder un átomo de hidrógeno en el estado  $|\psi_B(1)\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|0\rangle$ , ver ecuación (1.128).
2. Suponga ahora que Alice mide y obtiene  $M = (01)$ , también ocurre con un 25% de probabilidad, y se lo comunica a Bob. En este caso Bob tendrá en su poder un átomo de hidrógeno en el estado  $|\psi_B(2)\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ , ver ecuación (1.128).

Así,  $|\psi_B(1)\rangle$  corresponde al final 1 y  $|\psi_B(2)\rangle$  al final 2. Si Alice prepara el estado  $|\psi_{A'}\rangle$  de tal manera que  $|\alpha|^2 \rightarrow 0$  y por tanto  $|\beta|^2 \rightarrow 1$ , entonces en el universo del final 2, Bob habrá obtenido con una probabilidad cercana al 100% (dado que  $|\beta|^2 \rightarrow 1$ ) un fotón en su casa preparado por Alice en su laboratorio y teleportado a través del canal cuántico que han creado a partir de la reacción (1.113). Recuerde que Bob dejó el laboratorio de Alice y se llevó consigo un átomo de hidrógeno con 50% de probabilidad de encontrarlo en el nivel  $n = 2$ , pero ahora esta probabilidad ha aumentado a casi el 100% en el universo del final 2. Puede demostrarse que con los valores de la medición  $M = (M_{A'} M_A)$  que Alice envía, Bob puede manipular su átomo (similar a como hizo Alice) de tal forma que siempre consigue preparar el estado  $|\psi_B\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$  que es idéntico al estado preparado por Alice en su laboratorio. Es decir, Alice siempre puede, comunicando a Bob  $M_{A'}$  y  $M_A$ , teleportar *el estado* de su átomo  $A'$  sin importar lo que ella mida. Más aún, con los valores  $M_{A'}$  y  $M_A$ , ¡Bob puede escoger entre los cuatro posibles finales para su átomo de hidrógeno!

### 1.4.3 Limitaciones experimentales

Se debe aclarar que los experimentos expuestos anteriormente padecen de serios inconvenientes a la hora de implementarse. A continuación se exponen lo que tal vez sean los inconvenientes más relevantes:

1. Confinar o almacenar un átomo neutro no es tarea fácil. En la práctica se consigue confinar átomos cargados (iones) en campos eléctricos y magnéticos oscilantes. A estos dispositivos se les conoce como trampa de iones, muy comunes en equipos de espectrometría de masas. La primera compuerta lógica controlled-NOT que operó con materia fue hecha con átomos de  $^9\text{Be}^+$ , ver *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4714 (1995).
2. El protocolo para C-NOT propuesto, en el que la onda RF es dispersada por las transiciones  $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$  adicionaría una fase al qubit-control, es decir  $|\psi_A\rangle \rightarrow \alpha|0\rangle + \beta e^{i\theta}|1\rangle$ .
3. Los estados  $2p_{1/2}$  y  $2s_{1/2}$  del átomo de hidrógeno tienen un tiempo de vida de  $1.6 \times 10^{-9}$  s y 1/7 s, respectivamente. Aún cuando Alice y Bob pudieran confinar sus átomos neutros, tendrían poco tiempo para llevar a cabo el experimento completo.
4. Decoherencia cuántica. Si los átomos no se aíslan completamente, la información almacenada en ellos ( $\alpha$  y  $\beta$ ) podría modificarse e incluso destruirse debido a la interacción con los alrededores.

Cabe mencionar que la teleportación cuántica empleando iones  $^{40}\text{Ca}^+$  se logró implementar en el año 2004, ver *Nature* **429**, 734 (2004). Desde entonces se han hecho progresos considerables.

**Recreando la historia de Alice y Bob.** La historia de Alice y Bob representa en realidad un algoritmo cuántico, el algoritmo cuántico para la teleportación. Para implementar el algoritmo en un computador cuántico resulta útil representar el proceso con un *circuito cuántico*. La Figura 1.6 muestra el circuito para la teleportación cuántica según la historia de Alice y Bob.

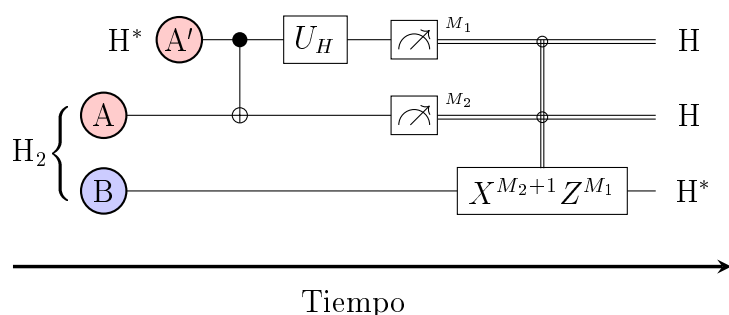


Figura 1.6: Circuito cuántico que representa el algoritmo de teleportación cuántica. El circuito está adaptado a la historia de Alice y Bob. En los anexos de este documento podrá encontrar el algoritmo de teleportación cuántica que se puede implementar en la plataforma <https://qiskit.org/>.

### 1.4.4 Ejercicios

1. Compruebe que el operador controlled-NOT es un operador unitario mostrando que

$$\hat{U}_{\text{CX}} \hat{U}_{\text{CX}} |\text{8am}\rangle = |\text{8am}\rangle.$$

Note que en este caso  $\hat{U}_{\text{CX}}^\dagger = \hat{U}_{\text{CX}}$ .

2. Compruebe que el operador Hadamard es un operador unitario mostrando que

$$\hat{U}_H \hat{U}_H |9\text{am}\rangle = |9\text{am}\rangle.$$

3. Suponga que Alice mide el estado de su átomo justo después de que Bob sale del laboratorio (7am).
- (a) Calcule la probabilidad de que Alice obtenga 0.
  - (b) Si Alice obtiene 0 y lleva a cabo una segunda medida, ¿cuál es la probabilidad de obtener nuevamente 0?
4. Suponga que Bob mide el estado de su átomo a las 10:15am y obtiene 1. Si Bob le comunica a Alice que él ha obtenido 1, de acuerdo con el estado  $|10\text{am}\rangle$ :
- (a) ¿Cuál es la probabilidad de que Alice obtenga 1 en el átomo A' y 1 en el átomo A?
  - (b) ¿Cuál es la probabilidad de que Alice obtenga 1 en el átomo A' sin importar lo que obtenga en el átomo A?
5. Escriba una expresión para el estado global  $|10\text{am}\rangle$  si la operación Hadamard se lleva a cabo antes de la operación C-NOT, es decir  $|10\text{am}\rangle = \hat{U}_{CX} \hat{U}_H |8\text{am}\rangle$ . Comente sobre las consecuencias de invertir el orden de estas dos operaciones en la historia de Alice y Bob.
6. Considere los estados  $|\psi_{A'}\rangle$  y  $|\Psi_{AB}^+\rangle$  definidos en la historia de Alice y Bob.
- (a) Escriba los estados  $|\psi_{A'}\rangle$  y  $|\Psi_{AB}^+\rangle$  en términos de la base canónica  $\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$ , donde el primer vector columna representa un átomo de hidrógeno en el estado fundamental mientras que el segundo vector columna representa un átomo de hidrógeno en el estado excitado. Para el estado  $|\Psi_{AB}^+\rangle$  necesitará la definición de producto de Kronecker.
  - (b) Escriba el estado  $|8\text{am}\rangle$  en la base canónica, de nuevo necesitará del producto de Kronecker.
  - (c) Encuentre la representación matricial de los operadores  $\hat{U}_H$  y  $\hat{U}_{CX}$  en la base canónica.



# Capítulo 2

## Tratamiento relativista de la estructura electrónica

### 2.1 Postulados de la relatividad especial

En 1905 A. Einstein presentó su trabajo sobre la electrodinámica de los cuerpos en movimiento<sup>1</sup>. Este trabajo derivó en lo que hoy conocemos como la teoría especial de la relatividad. Los postulados de la teoría son:

1. El espacio es homogéneo e isótropo.
2. El tiempo es homogéneo.
3. Las leyes de la física tienen la misma forma en todos los sistemas de referencia inerciales.
4. La luz se propaga a través del vacío con una velocidad  $c$  constante independiente de la velocidad del observador o fuente.

A continuación emplearemos una historia entre Alice y Bob para deducir las consecuencias de los postulados de la relatividad especial. Alice se encuentra en su laboratorio, el cual está sobre unos rieles que se extienden a lo largo del eje  $x_1$ . El laboratorio de Alice viaja con una velocidad constante  $\mathbf{v} = (v_1, 0, 0)$  respecto a Bob, quien se encuentra en una cafetería. Ver Figura 2.1.

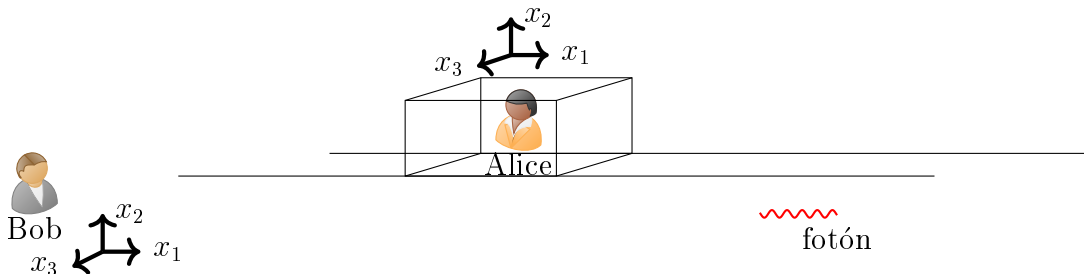


Figura 2.1: Escenario donde transcurren los experimentos de Alice y Bob. El laboratorio de Alice se mueve con velocidad constante  $v = v_1$  respecto a Bob.

<sup>1</sup>A. Einstein “Zur Elektrodynamik bewegter Körper”, *Annalen der Physik*. **17**, 891 (1905)

### 2.1.1 Transformación de Lorentz

El registro del tiempo y la posición  $(t_A, x_A)$  permiten a Alice describir una serie de eventos, un suceso. Por otro lado,  $(t_B, x_B)$  son las cantidades que permiten a Bob describir el mismo suceso. Asumimos que existen las transformaciones

$$\begin{pmatrix} t_B \\ x_B \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix}}_M \begin{pmatrix} t_A \\ x_A \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{ps - rq} \begin{pmatrix} s & -q \\ -r & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_B \\ x_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_A \\ x_A \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Si el suceso es la preparación de un café por Bob, tenemos que:

$$\begin{pmatrix} \Delta t_B \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta t_A \\ -v\Delta t_A \end{pmatrix} \implies r/s = v \quad (2.3)$$

Si el suceso es en cambio una titulación ácido base que lleva a cabo Alice, entonces tenemos que:

$$\begin{pmatrix} \Delta t_B \\ v\Delta t_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta t_A \\ 0 \end{pmatrix} \implies r/p = v \quad (2.4)$$

De ambos sucesos se deduce  $p = s$ . Ahora Alice y Bob estudian la existencia de un fotón, el mismo fotón, desde que es emitido hasta que es absorbido. Como ambos miden la misma velocidad del fotón, se cumple

$$\begin{pmatrix} \Delta t_B \\ c\Delta t_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p & q \\ r & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta t_A \\ c\Delta t_A \end{pmatrix} \implies q = r/c^2 = pv/c^2 \quad (2.5)$$

y se encuentra

$$M = p \begin{pmatrix} 1 & v/c^2 \\ v & 1 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

y

$$M^{-1} = \frac{1}{p(1 - v^2/c^2)} \begin{pmatrix} 1 & -v/c^2 \\ -v & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Como las leyes para Alice y Bob tienen la misma forma, las matrices  $M$  y  $M^{-1}$  sólo deberían diferenciarse por el sentido del movimiento (signo de la velocidad), así se llega a

$$p = \frac{1}{p(1 - v^2/c^2)} \quad (2.8)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \equiv \gamma \quad (2.9)$$

donde  $\gamma$  se conoce como el factor de Lorentz. El factor de Lorentz sugiere que  $v < c$  siempre. Todo esto es generalizable a las tres dimensiones espaciales  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ , dando origen al Boost en  $x_1$ , Boost en  $x_2$  y Boost en  $x_3$ . En tal caso  $v^2 = v_1^2 + v_2^2 + v_3^2$ . Los Boost hacen parte de las transformaciones de Lorentz.

### 2.1.2 Espacio de Minkowski

Reconocer que

$$\begin{pmatrix} t_A \\ x_A \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} 1 & -v/c^2 \\ -v & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_B \\ x_B \end{pmatrix} \implies \begin{pmatrix} ct_A \\ x_A \end{pmatrix} = \underbrace{\gamma \begin{pmatrix} 1 & -v/c \\ -v/c & 1 \end{pmatrix}}_{\Lambda} \begin{pmatrix} ct_B \\ x_B \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

sugiere definir el espacio-tiempo generado por la colección de puntos  $(ct, x)$ , ver Figura 2.2, conocido como espacio de Minkowski<sup>2</sup>. Ahora se demanda que la distancia espacio-temporal entre dos eventos

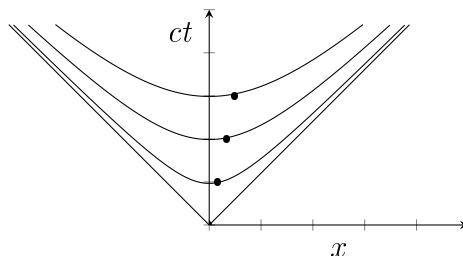


Figura 2.2: Espacio de Minkowski.

sea igual para todos los observadores inerciales, es decir

$$\begin{pmatrix} ct_A & x_A \end{pmatrix} g \begin{pmatrix} ct_A \\ x_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ct_B & x_B \end{pmatrix} \Lambda^T g \Lambda \begin{pmatrix} ct_B \\ x_B \end{pmatrix} \implies g = \Lambda^T g \Lambda \quad (2.11)$$

donde la transpuesta de  $\Lambda$  es su misma inversa  $\Lambda^T = \Lambda^{-1}$ , es decir,  $\Lambda$  es una matriz simétrica. Se puede comprobar que

$$g = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

es solución a  $g = \Lambda^T g \Lambda$ . En general,  $(ct, x_1, x_2, x_3)$  son coordenadas del espacio cuatridimensional de Minkowski, mientras que

$$g = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \text{diag}(-1, 1, 1, 1) \quad (2.13)$$

es la métrica de dicho espacio. El conjunto de matrices  $\Lambda$  que satisfacen  $g = \Lambda^T g \Lambda$  junto con la identidad  $I_4$  forman un grupo bajo la multiplicación habitual de matrices, conocido como grupo de Lorentz  $SO(1, 3)$ .

**Notación relativista.** Se define

$$x^0 = ct \quad (2.14)$$

$$x_0 = -x^0 \quad (2.15)$$

$$x^1 = x_1 \quad (2.16)$$

$$x^2 = x_2 \quad (2.17)$$

$$x^3 = x_3 \quad (2.18)$$

<sup>2</sup>H. Minkowski “Raum und Zeit”, *Physikalische Zeitschrift* **10**, 75 (1909)

entonces

$$\sum_{\mu=0}^3 dx^\mu dx_\mu = dx^\mu dx_\mu = -c^2(dt)^2 + (dx_1)^2 + (dx_2)^2 + (dx_3)^2 = (ds)^2 \quad (2.19)$$

donde los índices repetidos en  $dx^\mu dx_\mu$  indican que hay un sumatorio en  $\mu$  y por tanto no hará falta escribir el símbolo  $\Sigma$  para indicar sumatorio (convención de Einstein). Es de resaltar que  $(ds)^2$  será igual para todos los observadores inerciales que describan el mismo suceso.

### 2.1.3 Tiempo propio

Considere un breve incremento de tiempo  $dt$ , entonces  $\Delta \rightarrow d$  y por tanto

$$\begin{pmatrix} dt_A \\ 0 \end{pmatrix} = \gamma_i \begin{pmatrix} 1 & -v_i/c^2 \\ -v_i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dt_i \\ dx_i \end{pmatrix}, \quad i = \text{Bob, Charlie, Dave, etc...} \quad (2.20)$$

(ver Figura 2.3), que da lugar a dos ecuaciones,  $dt_A = \gamma_i(dt_i - v_i/c^2 dx_i)$  y  $v_i dt_i = dx_i$ , de las cuales es posible deducir que

$$dt_A = dt_i / \gamma_i, \quad i = \text{Bob, Charlie, Dave, etc...} \quad (2.21)$$

Así, todos los observadores inerciales estarán de acuerdo en que para Alice el tiempo transcurre de acuerdo a  $dt_A$ , es decir, cada observador inercial  $i$  habrá medido su breve intervalo de tiempo como  $dt_i$ , pero todos coinciden en el mismo intervalo de tiempo  $dt_A$ . Entonces  $dt_A$  es un invariante ( $d\tau$ ) al igual que lo es  $(ds)^2$ . El tiempo  $\tau$  se conoce como tiempo propio, que es el tiempo medido en un sistema de referencia que se encuentra en reposo respecto al evento.

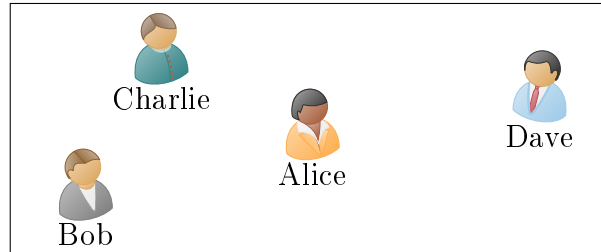


Figura 2.3: Universo de Alice. Cada observador inercial se mueve a una velocidad relativa constante  $\mathbf{v}_i = (v_1, v_2, v_3)_i = (dx_1/dt, dx_2/dt, dx_3/dt)_i$  respecto a Alice.

### 2.1.4 Relación momento-energía

Ahora vamos a estudiar a Alice, quien tiene una masa  $m$ . Bob, Charlie, Dave, y cualquier observador inercial medirá  $(ds)^2$ ,  $d\tau$  y  $m$  (ver Figura 2.3). Para todos se cumple entonces

$$k = \frac{m(ds)^2}{(d\tau)^2} \quad (2.22)$$

$$= \frac{\gamma_i^2 m}{(dt)_i^2} (-c^2(dt)_i^2 + (dx_1)_i^2 + (dx_2)_i^2 + (dx_3)_i^2); \quad i = \text{Bob, Charlie, Dave, etc...} \quad (2.23)$$

$$= \gamma_i^2 m(-c^2 + v_i^2) \quad (2.24)$$

$$= \frac{c^2}{c^2 - v_i^2} m(-c^2 + v_i^2) \quad (2.25)$$

$$= -mc^2 \quad (2.26)$$

Como  $k = -mc^2$  y  $k = \gamma_i^2 m(-c^2 + v_i^2)$ , entonces

$$-mc^2 = -\gamma_i^2 mc^2 + \gamma_i^2 mv_i^2 \quad (2.27)$$

$$-m^2 c^4 = -\gamma_i^2 m^2 c^4 + c^2 (\gamma_i m \mathbf{v}_i)^2 \quad (2.28)$$

finalmente definiendo el cuadrado de la energía  $E_i^2 = \gamma_i^2 m^2 c^4$  y el momento lineal  $\mathbf{p}_i = \gamma_i m \mathbf{v}_i$ , se obtiene

$$E_i^2 = c^2 p_i^2 + m^2 c^4 \quad (2.29)$$

Alice, que está en reposo respecto a su sistema de referencia, es decir  $p_A = 0$ , dirá que tiene una energía  $E = mc^2$  asociada a su masa  $m$ .

### 2.1.5 Ejercicios

1. A partir de la transformación de Lorentz

$$\begin{pmatrix} t_B \\ x_B \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} 1 & v/c^2 \\ v & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_A \\ x_A \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

y empleando la inversa de una matriz  $2 \times 2$ , obtenga

$$\begin{pmatrix} t_A \\ x_A \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} 1 & -v/c^2 \\ -v & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_B \\ x_B \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

2. Use la serie

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = 1 + \frac{1}{2}\beta^2 + \frac{3}{8}\beta^4 + \frac{5}{16}\beta^6 + \dots \quad (2.32)$$

para mostrar que

$$E - mc^2 = \frac{1}{2}mv^2 + \mathcal{O}(3) \quad (2.33)$$

3. Asuma que la velocidad relativa entre Alice y Bob es de  $v_1 = c/3$ ,

- (a) Si Alice mide la longitud  $L_A$  en la dirección  $x_1$  de su laboratorio y encuentra que esta es de 12 m, calcule la longitud  $L_B$  del laboratorio de Alice que mediría Bob.
- (b) Si Bob reporta que Alice tardó 5 minutos en llevar a cabo la reacción de titulación, ¿cuánto tiempo habrá pasado para Alice desde que inició la reacción de titulación hasta que la terminó?

4. El tecnecio 99 metaestable  ${}^{99m}_{43}\text{Tc}$  tiene una vida media de  $t_{1/2} = 6$  h. Su reacción de descomposición radiactiva es  ${}^{99m}_{43}\text{Tc} \longrightarrow {}^{99}_{43}\text{Tc} + \gamma(140.5 \text{ keV})$ . Suponga que una muestra de  $1 \mu\text{mol}$  de  ${}^{99m}_{43}\text{Tc}$  se envía en una cápsula que viaja a una velocidad  $c/3$  a un satélite que se encuentra a una distancia 2h-luz de la tierra. Omita los efectos gravitacionales y calcule la cantidad química de  ${}^{99m}_{43}\text{Tc}$  que llega al satélite. Recuerde que el decaimiento radiactivo sigue una cinética de primer orden.
5. Alice se encuentra en su laboratorio y observa que Dave en su nave se aleja en la dirección  $x$  a una velocidad  $v_D = 0.6c$ . Si Dave crea en su nave una partícula que también se aleja de Alice en la dirección  $x$  con una velocidad  $v_p = 0.6c$  respecto a Dave, ¿a qué velocidad observaría Alice que se aleja la partícula creada por Dave?

## 2.2 La ecuación de Dirac

Se requiere construir una ecuación compatible con la relación momento-energía de la relatividad especial,  $E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$ , y la evolución de un vector de estado de la mecánica cuántica,  $i\hbar \partial_t |\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\Psi(t)\rangle$ . Siguiendo los postulados de la mecánica cuántica,  $\hat{\mathcal{H}} \rightarrow E$ , para una partícula de masa  $m$  que se mueve libremente tenemos

$$\hat{\mathcal{H}} = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} \quad (2.34)$$

Si se garantiza que

$$\beta\beta = 1 \quad (2.35)$$

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.36)$$

$$\beta \alpha_i + \alpha_i \beta = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.37)$$

se puede escribir

$$\hat{\mathcal{H}} = \sqrt{(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)} \quad (2.38)$$

$$= c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \quad (2.39)$$

que corresponde al Hamiltoniano de Dirac de una partícula libre. Así, el vector de estado de la partícula evolucionará según:

$$i\hbar \partial_t |\Psi(t)\rangle = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) |\Psi(t)\rangle \quad (2.40)$$

Dado que el Hamiltoniano no depende del tiempo, los estados propios de la energía se obtienen a partir de la ecuación de valores propios

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.41)$$

con  $|\Psi(t)\rangle = |\psi\rangle e^{-iEt/\hbar}$ . Solo queda encontrar las cantidades  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  y  $\beta$ . Está claro que simples números no funcionan, matrices tal vez. De hecho matrices  $4 \times 4$  lo hacen.

### 2.2.1 Matrices de Dirac

La representación  $p_i = -i\hbar \partial / \partial x_i$  nos permite re-escribir la evolución de  $|\Psi(t)\rangle$  como

$$i\hbar \left( \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial x^0} + \sum_{i=1,3} \beta^{-1} \alpha_i \frac{\partial}{\partial x^i} \right) \Psi(x) = mc \Psi(x) \quad (2.42)$$

con  $x = (x^0 x^1 x^2 x^3)$ . Si se definen las matrices de Dirac  $\gamma^\mu$  en términos de las matrices de Pauli  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  y  $\sigma_3$ ,

$$\gamma^0 = \beta^{-1} = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

$$\gamma^1 = \beta^{-1} \alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ -\sigma_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

$$\gamma^2 = \beta^{-1} \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ -\sigma_2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

$$\gamma^3 = \beta^{-1} \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ -\sigma_3 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

una simple inspección revela que las matrices  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  y  $\beta$ , ahora en términos de las matrices  $\gamma^\mu$ , satisfacen las condiciones impuestas por las ecuaciones (2.35), (2.36) y (2.37). Así llegamos a la versión más compacta de la ecuación de Dirac

$$(i\hbar\partial - mc)\Psi(x) = 0 \quad (2.47)$$

con  $\partial \equiv \gamma^\mu \partial_\mu$ . Note que  $\Psi(x)$  necesariamente debe ser un vector columna de cuatro componentes para que las matrices puedan operar.

### 2.2.2 La ecuación de continuidad

Considere la evolución temporal de  $\Psi(x)$

$$i\hbar\partial_t\Psi(x) = -ic\hbar\alpha_i\partial_{x_i}\Psi(x) + \beta mc^2\Psi(x) \quad (2.48)$$

si premultiplicamos por  $\Psi^\dagger(x)$  obtenemos

$$i\hbar\Psi^\dagger(x)\partial_t\Psi(x) = -ic\hbar\Psi^\dagger(x)\alpha_i\partial_{x_i}\Psi(x) + \beta mc^2\Psi^\dagger(x)\Psi(x) \quad (2.49)$$

Por otro lado, dado que las matrices  $\alpha_i$  y  $\beta$  son hermíticas, del adjunto de la ecuación que gobierna la evolución de  $\Psi(x)$  se cumple que

$$-i\hbar\partial_t\Psi^\dagger(x) = ic\hbar(\alpha_i\partial_{x_i}\Psi(x))^\dagger + \beta^\dagger mc^2\Psi^\dagger(x) \quad (2.50)$$

$$= ic\hbar(\partial_{x_i}\Psi^\dagger(x))\alpha_i + \beta mc^2\Psi^\dagger(x) \quad (2.51)$$

y esta vez multiplicando por  $\Psi(x)$  obtenemos

$$-i\hbar(\partial_t\Psi^\dagger(x))\Psi(x) = ic\hbar(\partial_{x_i}\Psi^\dagger(x))\alpha_i\Psi(x) + \beta mc^2\Psi^\dagger(x)\Psi(x) \quad (2.52)$$

Restando las dos ecuaciones obtenidas se llega a

$$i\hbar\partial_t(\Psi^\dagger(x)\Psi(x)) = -ic\hbar(\Psi^\dagger(x)\alpha_i\partial_{x_i}\Psi(x) + \partial_{x_i}\Psi^\dagger(x)\alpha_i\Psi(x)) \quad (2.53)$$

$$= -ic\hbar\partial_{x_i}(\Psi^\dagger(x)\alpha_i\Psi(x)) \quad (2.54)$$

Note que  $\Psi^\dagger(x)\Psi(x)$  es una función escalar (1 componente). Finalmente si definimos la densidad de probabilidad  $\rho(x) = \Psi^\dagger(x)\Psi(x)$  y la densidad de flujo de probabilidad  $\mathbf{j}(x) = c\Psi^\dagger(x)\hat{\boldsymbol{\alpha}}\Psi(x)$  llegamos a la ecuación de continuidad

$$\partial_t\rho(x) + \nabla \cdot \mathbf{j}(x) = 0 \quad (2.55)$$

con  $\nabla = (\partial_{x_1}, \partial_{x_2}, \partial_{x_3})$ . Las cantidades  $\rho(x)$  y  $\mathbf{j}(x)$  son observables y existe evidencia experimental de ellas<sup>3</sup>. Como  $\boldsymbol{\alpha}$  resulta ser un operador, y por tanto  $\beta$  también, en adelante escribiremos  $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$  y  $\hat{\beta}$ . La ecuación de continuidad garantiza la conservación de la probabilidad en todos los procesos a bajas energías.

<sup>3</sup>J. Manz, J. F. Pérez-Torres, and Y. yang, “Nuclear Fluxes in Diatomic Molecules Deduced from Pump-Probe Spectra with Spatiotemporal Resolutions down to 5 pm and 200 asec”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 153004 (2013).

### 2.2.3 Ejercicios

1. Obtenga las matrices  $\beta$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  a partir de las matrices de Dirac  $\gamma^\mu$ .
2. Muestre que  $\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_1 = 0_4$ .
3. Muestre que  $\beta\alpha_1 + \alpha_1\beta = 0_4$ .
4. Muestre que  $\alpha_1\alpha_1 = \alpha_2\alpha_2 = \alpha_3\alpha_3 = 1_4$
5. Realice una expansión en serie de Taylor para mostrar que el Hamiltoniano de Dirac asociado a una partícula de masa  $m$  que se mueve libremente corresponde a

$$\hat{\mathcal{H}} = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{p^6}{16m^5c^4} - \frac{5p^8}{128m^7c^6} + \dots \quad (2.56)$$

6. Empleando la definición  $\bar{\Psi}(x) = \Psi^\dagger(x)\gamma^0$ , derive la ecuación de continuidad en términos de las matrices de Dirac,  $\partial_\mu (\bar{\Psi}(x)\gamma^\mu\Psi(x)) = 0$ .

## 2.3 Átomos hidrogenoides

Un átomo hidrogenoide es un átomo de un electrón. Su Hamiltoniano relativista corresponde a

$$\left(c\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta}mc^2 + V(r) - E\right) \psi(\vec{x}) = 0 \quad (2.57)$$

donde  $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$  es la distancia del electrón al núcleo,  $V(r) = (Ze^2/4\pi\epsilon_0)r^{-1}$  es el potencial de Coulomb,  $m = m_e M/(m_e + M)$  es la masa reducida,  $m_e$  es la masa del electrón en reposo y  $M$  es la masa del núcleo atómico.

### 2.3.1 Momento angular total

En la teoría de Schrödinger ( $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Sch}} = \hat{p}^2/2m + V(r)$ ) se cumple  $[\hat{\mathcal{H}}_{\text{Sch}}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$ , y por tanto es posible obtener vectores propios de  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Sch}}$  que también son vectores propios de  $\hat{L}^2$  y de  $\hat{L}_3$ . Surge entonces la pregunta: ¿conmuta el Hamiltoniano de Dirac de un átomo hidrogenoide con el operador momento angular?, es decir, ¿ $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$ ? Puede demostrarse que

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathbf{L}}] = \begin{pmatrix} [\hat{\mathcal{H}}, L_1] \\ [\hat{\mathcal{H}}, L_2] \\ [\hat{\mathcal{H}}, L_3] \end{pmatrix} = -ic\hbar(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \times \hat{p}). \quad (2.58)$$

Si se define el operador de espín de cuatro componentes como

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

es posible demostrar que

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathbf{S}}] = \begin{pmatrix} [\hat{\mathcal{H}}, S_1] \\ [\hat{\mathcal{H}}, S_2] \\ [\hat{\mathcal{H}}, S_3] \end{pmatrix} = ic\hbar(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \times \hat{p}) \quad (2.60)$$

es decir, el operador momento angular total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  conmuta con el Hamiltoniano de Dirac

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathbf{J}}] = 0. \quad (2.61)$$



El operador  $\hat{\mathbf{J}}^2$  resulta ser un operador de Casimir, luego es posible seleccionar una de sus componentes (se suele escoger  $\hat{J}_3$ ) tal que

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_3] = 0 \quad (2.62)$$

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{J}_3] = 0 \quad (2.63)$$

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{J}^2] = 0 \quad (2.64)$$

Los operadores  $\hat{J}^2$  y  $\hat{J}_3$  satisfacen el álgebra del momento angular de la mecánica cuántica. Las respectivas ecuaciones de valores propios son:

$$\hat{J}^2 |jm_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm_j\rangle \quad (2.65)$$

$$\hat{J}_z |jm_j\rangle = \hbar m_j |jm_j\rangle \quad (2.66)$$

con  $j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$  y  $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ , mientras que los operadores escalera operan de la manera usual:

$$\hat{J}_{\pm} |jm_j\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)} |j, m_j \pm 1\rangle \quad (2.67)$$

### 2.3.2 Espinores esféricos

Como vimos en la sección anterior, los operadores  $\hat{\mathbf{L}}$  y  $\hat{\mathbf{S}}$  por separados no conmutan con el Hamiltoniano de Dirac, pero sí la suma de ellos  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ . Es conveniente entonces obtener los vectores propios de  $\hat{J}^2$  y  $\hat{J}_3$ , dado que con estos podremos construir los vectores propios de  $\mathcal{H}$  y de paso sus valores propios (energías). Como conocemos los vectores propios de  $\mathbf{L}^2$  y  $\mathbf{S}^2$ , podemos utilizarlos para construir los vectores propios de  $\mathbf{J}^2$  haciendo una expansión en la base  $|\ell m_\ell\rangle \otimes |\frac{1}{2} m_s\rangle$ , es decir:

$$|\ell jm_j\rangle = \sum_{m_\ell m_s} C_{\frac{1}{2} m_s \ell m_\ell}^{jm_j} |\frac{1}{2} m_s\rangle \otimes |\ell m_\ell\rangle \quad (2.68)$$

donde  $C_{\frac{1}{2} m_s \ell m_\ell}^{jm_j}$  se conocen como coeficientes de Clebsch-Gordan (CG). En general los coeficientes CG acoplan dos momentos angulares, en este caso acoplan el momento angular orbital con el momento angular de espín del electrón ( $s = 1/2$ ). Para ilustrar el método, vamos a calcular los vectores propios de  $\hat{J}^2$  que resultan del subespacio  $\ell = 1$ . Los elementos de la base son:

$$|a\rangle = |\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle \otimes |1-1\rangle \quad (2.69)$$

$$|b\rangle = |\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle \otimes |10\rangle \quad (2.70)$$

$$|c\rangle = |\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle \otimes |1+1\rangle \quad (2.71)$$

$$|a'\rangle = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \otimes |1-1\rangle \quad (2.72)$$

$$|b'\rangle = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \otimes |10\rangle \quad (2.73)$$

$$|c'\rangle = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \otimes |1+1\rangle \quad (2.74)$$

Lo primero que debemos hacer es calcular la representación matricial de  $\hat{J}^2$  en la base  $|\frac{1}{2} m_s\rangle \otimes |1 m_\ell\rangle$  y luego encontrar los vectores propios de la matriz resultante. Como

$$\hat{J}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}) \cdot (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}) \quad (2.75)$$

$$= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2.76)$$

$$= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2 \sum_{i=1}^3 \hat{L}_i \hat{S}_i \quad (2.77)$$

$$= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_3 \hat{S}_3 + \hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+ \quad (2.78)$$

entonces

$$(\hat{J}^2)_{aa} = \langle a | \hat{J}^2 | a \rangle \quad (2.79)$$

$$= \langle a | \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_3\hat{S}_3 + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ | a \rangle \quad (2.80)$$

$$= \frac{7}{4}\hbar^2 \quad (2.81)$$

mientras que

$$(\hat{J}^2)_{ab'} = \langle a | \hat{J}^2 | b' \rangle \quad (2.82)$$

$$= \langle a | \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_3\hat{S}_3 + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ | b' \rangle \quad (2.83)$$

$$= \sqrt{2}\hbar^2 \quad (2.84)$$

y hay que calcular cada uno de sus elementos  $(\hat{J}^2)_{ij}$ . Continuando de esta manera se llega a

$$\begin{pmatrix} \langle a | \\ \langle b' | \\ \langle b | \\ \langle c' | \\ \langle c | \\ \langle a' | \end{pmatrix} \hat{J}^2 \begin{pmatrix} |a\rangle & |b'\rangle & |b\rangle & |c'\rangle & |c\rangle & |a'\rangle \end{pmatrix} = \hbar^2 \begin{pmatrix} 7/4 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 11/4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 11/4 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 7/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 15/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 15/4 \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

cuyos vectores propios son (recuerde que  $m_j = m_\ell + m_s$ ,  $|m_j| \leq j$ ,  $|\ell - \frac{1}{2}| \leq j \leq \ell + \frac{1}{2}$ ):

$$|1\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|a\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|b'\rangle \quad (2.86)$$

$$|1\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|a\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|b'\rangle \quad (2.87)$$

$$|1\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|b\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|c'\rangle \quad (2.88)$$

$$|1\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|b\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|c'\rangle \quad (2.89)$$

$$|1\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\rangle = |c\rangle \quad (2.90)$$

$$|1\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle = |a'\rangle \quad (2.91)$$

En general, empleando la base canónica de  $|\frac{1}{2}m_s\rangle$ , para cualquier subespacio  $\ell$  tenemos que

$$|\ell jm_j\rangle = \sum_{m_\ell} C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\ell m_\ell}^{jm_j} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes |\ell m_\ell\rangle + \sum_{m_\ell} C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\ell m_\ell}^{jm_j} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes |\ell m_\ell\rangle \quad (2.92)$$

y como

$$\langle \theta \phi | \ell m_\ell \rangle = Y_{\ell m_\ell}(\theta \phi) \quad (2.93)$$

donde  $Y_{\ell m_\ell}(\theta \phi)$  son los armónicos esféricos, entonces

$$\Omega_{\ell jm_j}(\theta \phi) = \langle \theta \phi | \ell jm_j \rangle = \sum_{m_\ell} \begin{pmatrix} C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\ell m_\ell}^{jm_j} Y_{\ell m_\ell}(\theta \phi) \\ C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\ell m_\ell}^{jm_j} Y_{\ell m_\ell}(\theta \phi) \end{pmatrix} \quad (2.94)$$

que sugiere llamar a  $\Omega_{\ell jm_j}(\theta\phi)$  espinor esférico del subespacio  $\ell$ . Por otro lado

$$\hat{J}^2 |\ell jm_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |\ell jm_j\rangle \quad (2.95)$$

$$\left(\hat{L}^2 + \hat{S}^2 + \hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{L}}\right) |\ell jm_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |\ell jm_j\rangle \quad (2.96)$$

$$\left(\hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{L}}\right) |\ell jm_j\rangle = \hbar^2 \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}\right) |\ell jm_j\rangle \quad (2.97)$$

$$\left(\hbar + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{L}}\right) |\ell jm_j\rangle = \hbar \left((j-\ell)(j+\ell+1) + \frac{1}{4}\right) |\ell jm_j\rangle \quad (2.98)$$

definiendo

$$\hat{K} = \hbar + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (2.99)$$

$$\kappa = -\left((j-\ell)(j+\ell+1) + \frac{1}{4}\right) \quad (2.100)$$

$$|\kappa m_j\rangle = |\ell jm_j\rangle \quad (2.101)$$

obtenemos

$$\hat{K} |\kappa m_j\rangle = -\hbar \kappa |\kappa m_j\rangle \quad (2.102)$$

$$\ell = 0 \rightarrow j = \frac{1}{2}; \quad \kappa = -1 \quad (2.103)$$

$$\ell = 1 \rightarrow j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; \quad \kappa = 1, -2 \quad (2.104)$$

$$\ell = 2 \rightarrow j = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}; \quad \kappa = 2, -3 \quad (2.105)$$

$$\ell = 3 \rightarrow j = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}; \quad \kappa = 3, -4 \quad (2.106)$$

con  $\Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi) = \langle \theta\phi | \kappa m_j \rangle$  los espinores esféricos para cualquier  $\ell$ . Así,  $\kappa$  reemplaza a los números cuánticos  $j$  y  $\ell$ , y se conoce como un número cuántico de Dirac. Note que  $j_\kappa = |\kappa| - 1/2$  y  $\ell_\kappa = |\kappa| - 1/2 - \kappa/2|\kappa|$ .

### 2.3.3 Simetría de inversión

En la teoría de Schrödinger el operador inversión espacial  $\hat{\pi}_s(x_1, x_2, x_3) = (-x_1, -x_2, -x_3)$  conmuta con el Hamiltoniano y por tanto los orbitales de Schrödinger  $\psi_{n\ell m_\ell}(r\theta\phi)$  también son funciones propias  $\hat{\pi}_s$ , es decir

$$\hat{\pi}_s \psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = (-1)^\ell \psi_{n\ell m}(r\theta\phi) \quad (2.107)$$

Los orbitales asociados al valor propio  $+1$  del operador inversión espacial se conocen como orbitales pares (orbitales s, d, g, ...), mientras que los asociados al valor propio  $-1$  (orbitales p, f, h, ...) se conocen como orbitales impares. En la teoría de Dirac, el operador  $\hat{\pi}_s$  no conmuta con el Hamiltoniano, sin embargo el operador  $\hat{\Pi} = \hat{\pi}_s \gamma^0$  sí conmuta. Este operador nos permite acercarnos un poco más a la solución de la ecuación de Dirac de un átomo hidrogenoide. De manera general podemos escribir el bi-espinor como

$$\psi(r\theta\phi) = \begin{pmatrix} f(r) \Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi) \\ g(r) \Omega_{\kappa' m'_j}(\theta\phi) \end{pmatrix} \quad (2.108)$$

y operando con  $\hat{\Pi}$  obtenemos

$$\hat{\Pi}\psi(r\theta\phi) = \hat{\pi}_s \gamma^0 \begin{pmatrix} f(r)\Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi) \\ g(r)\Omega_{\kappa' m'_j}(\theta\phi) \end{pmatrix} \quad (2.109)$$

$$= \hat{\pi}_s \begin{pmatrix} f(r)\Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi) \\ -g(r)\Omega_{\kappa' m'_j}(\theta\phi) \end{pmatrix} \quad (2.110)$$

$$= \begin{pmatrix} (-1)^{\ell_\kappa} f(r)\Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi) \\ (-1)^{\ell_{\kappa'}+1} g(r)\Omega_{\kappa' m'_j}(\theta\phi) \end{pmatrix} \quad (2.111)$$

si hacemos  $\kappa' = -\kappa$  entonces

$$\hat{\Pi}\psi(r\theta\phi) = (-1)^{\ell_\kappa} \begin{pmatrix} f(r)\Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi) \\ g(r)\Omega_{-\kappa m_j}(\theta\phi) \end{pmatrix} \quad (2.112)$$

Luego los orbitales de Dirac tienen la forma  $(f(r)\Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi), g(r)\Omega_{-\kappa m_j}(\theta\phi))^T$ . Sólo nos queda determinar las funciones radiales  $f(r)$  y  $g(r)$ .

### 2.3.4 Ejercicios

1. Encuentre los valores y vectores propios de la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} 7/4 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 11/4 \end{pmatrix} \quad (2.113)$$

2. Demuestre que el estado

$$|jm_j\rangle = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}}|1-1\rangle \\ \sqrt{\frac{1}{3}}|10\rangle \end{pmatrix} \quad (2.114)$$

es vector propio de los operadores  $\hat{J}_3$  y  $\hat{J}^2$ . Reporte los correspondientes valores  $j$  y  $m_j$ .

3. Escriba la forma explícita de los espinores  $p_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}}(\theta\phi)$ ,  $p_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}}(\theta\phi)$  y  $p_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(\theta\phi)$ .
4. Calcule la representación matricial de  $J^2$  en la base del subespacio  $\ell = 2$  y obtenga los espinores  $|\frac{5}{2}\frac{5}{2}\rangle$ ,  $|\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$  y  $|\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle$ .
5. Use la librería `sympy.physics.quantum.cg` de Python para calcular los siguientes coeficientes CG:

$$\begin{aligned} \bullet C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}1-1}^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} &= \langle \frac{1}{2}\frac{1}{2}1-1 | \frac{1}{2}-\frac{1}{2} \rangle & \bullet C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}1-1}^{\frac{3}{2}-\frac{1}{2}} &= \langle \frac{1}{2}\frac{1}{2}1-1 | \frac{3}{2}-\frac{1}{2} \rangle \\ \bullet C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}10}^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} &= \langle \frac{1}{2}-\frac{1}{2}10 | \frac{1}{2}-\frac{1}{2} \rangle & \bullet C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}10}^{\frac{3}{2}-\frac{1}{2}} &= \langle \frac{1}{2}-\frac{1}{2}10 | \frac{3}{2}-\frac{1}{2} \rangle \end{aligned}$$

## 2.4 Espectro de energía de átomos

### 2.4.1 Ejercicios

1. Empleando la expresión de energía (debe consultarla) para los orbitales de Dirac ( $n\ell jm_j$ ), organice los orbitales en forma creciente de energía y escriba la configuración electrónica del átomo de  $_{77}\text{Ir}$ .

2. La constante de acoplamiento de espín-órbita para un electrón  $nd^1$  se define como  $\xi_{nd} = (2/5) (E(^2D_{5/2}) - E(^2D_{3/2}))$ . Consulte en la NIST<sup>4</sup> la diferencia de energía  $E(^2D_{5/2}) - E(^2D_{3/2})$  para los iones  $V^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  y  $W^{5+}$  y calcule las correspondientes constante de acoplamiento espín-órbita en  $cm^{-1}$  de cada ion. Analice sus resultados.

---

<sup>4</sup>[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html)



## Capítulo 3

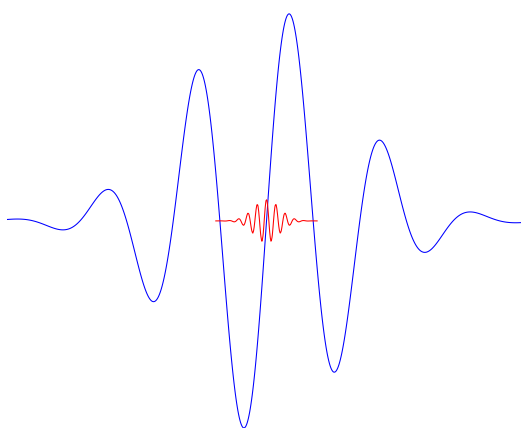
### Sistemas dinámicos





# Capítulo 4

## Dinámica de electrones en átomos



El átomo de hidrógeno, el más sencillo de todos los átomos, resulta ser un sistema ideal para introducir los conceptos que luego se emplearán en la dinámica de moléculas. Gran parte de la información que tenemos de éste átomo se encuentra consignada en la primera posición de la tabla periódica de los elementos químicos, pues es también el primer elemento. Su estructura es compleja, se compone de un núcleo de radio 0.84 fm formado por tres quarks, dos quarks *up* (u) cada uno de carga eléctrica  $+(2/3)e$  y un quark *down* (d) de carga eléctrica  $-(1/3)e$ . Los tres quarks se encuentran enlazados debido a la interacción nuclear fuerte (mediada por el gluon), dando origen al *protón*  $p^+$  de carga eléctrica  $+e$  y masa  $m_p$ . Alrededor del núcleo orbita un *electrón*  $e^-$  de carga eléctrica  $-e$  y masa  $m_e$ . La interacción electromagnética (mediada por el fotón) entre el electrón y el protón forma el par enlazado  $p^+e^-$  conocido como átomo de hidrógeno ( $^1\text{H}$ ). En este capítulo estudiaremos el átomo de hidrógeno, especialmente sus estados electrónicos excitados, por su puesto desde un punto de vista dinámico.

En el capítulo anterior vimos que un sistema cuántico se representa por medio de un vector de estado  $|\Psi\rangle$ . En particular la evolución temporal del vector de estado viene dada por la ecuación de Schrödinger,  $i\hbar d_t|\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}(t)|\Psi(t)\rangle$ . Por otro lado, la mayoría de experimentos con átomos y moléculas involucra estados energéticos, es decir, estados caracterizados por la energía. Como la energía de un sistema aislado es constante en el tiempo, resulta entonces de gran utilidad conocer estos estados. Cuando el operador Hamiltoniano no depende del tiempo es conveniente factorizar el vector de estado como  $|\Psi(t)\rangle = |\psi\rangle f(t)$  ya que

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}|\Psi(t)\rangle \quad (4.1)$$

$$i\hbar |\psi\rangle \frac{d}{dt}f(t) = f(t)\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle \quad (4.2)$$

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt}f(t) = \frac{\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle}{|\psi\rangle}. \quad (4.3)$$

La última igualdad es interesante, porque en el lado izquierdo aparece la variable tiempo  $t$  mientras que en el lado derecho no. La única forma en que la igualdad sea válida es que ambos lados de la ecuación sean igual a una constante, constante que llamaremos  $E$ . Luego se cumplen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt}f(t) = E \quad (4.4)$$

$$\frac{\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle}{|\psi\rangle} = E \rightarrow \hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (4.5)$$

Resolviendo para  $f(t)$  encontramos que

$$f(t) = Ae^{-iEt/\hbar} \quad (4.6)$$

con  $A$  una constante de integración la cual puede ignorarse. Así, un átomo de hidrógeno aislado se representa por el estado

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar}|\psi\rangle \quad (4.7)$$

$$= e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar}|\psi\rangle \quad (4.8)$$

con  $\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = 1 \forall t$ . La cantidad  $E$  es la energía. La última ecuación se obtiene a partir de  $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} x^n/n!$ .

## 4.1 Orbitales hidrogenoides

Ahora nos interesa encontrar las funciones propias del Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$ , también conocidas como orbitales hidrogenoides. Para ello empleamos la condición cuántica ([Postulado IV](#)) que permite definir:

1. El operador vector de posición

$$\hat{\mathbf{r}} := \mathbf{r} = (x, y, z) \quad (4.9)$$

2. El operador momento lineal

$$\hat{\mathbf{p}} := \frac{\hbar}{i}\nabla = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (4.10)$$

En lo siguiente vamos a considerar el átomo de hidrógeno como un sistema de dos partículas, un protón en el núcleo y un electrón orbitando el núcleo. De hecho podemos generalizar el siguiente procedimiento para átomos hidrogenoides (átomos de 1 electrón). Los átomos hidrogenoides se componen de un núcleo de masa  $m_n$  con  $Z$  protones y  $N$  neutrones, y de un electrón de masa  $m_e$ . Dicho esto, el operador Hamiltoniano del átomo hidrogenoide corresponderá a:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_n^2}{2m_n} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|} \quad (4.11)$$

donde  $e$  y  $\epsilon_0$  representan a la carga fundamental y la permitividad del vacío, respectivamente. Las coordenadas

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n \quad (4.12)$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_n \mathbf{r}_n}{m_e + m_n} \quad (4.13)$$

nos permiten transformar el Hamiltoniano (4.11) en

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (4.14)$$

donde

$$M = m_e + m_n \quad (4.15)$$

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n} \quad (4.16)$$

corresponden, respectivamente, a la masa total y la masa reducida del átomo. El Hamiltoniano (4.14) admite la separación de variables  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$ , por tanto sus funciones propias se pueden factorizar como

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi^{(\mu)}(\mathbf{r}) \psi^{(M)}(\mathbf{R}) \quad (4.17)$$

donde cada una satisface su respectiva ecuación de valores propios:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right) \psi^{(\mu)}(\mathbf{r}) = E^{(\mu)} \psi^{(\mu)}(\mathbf{r}) \quad (4.18)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \right) \psi^{(M)}(\mathbf{R}) = E^{(M)} \psi^{(M)}(\mathbf{R}) \quad (4.19)$$

La energía total del átomo hidrogenoide es entonces  $E = E^{(\mu)} + E^{(M)}$ , donde  $E^{(\mu)}$  representa la energía interna del átomo mientras que  $E^{(M)}$  representa la energía cinética del átomo. Puede demostrarse que las funciones propias  $\psi^{(\mu)}(\mathbf{r})$  tienen la siguiente forma

$$\psi_{n\ell m}^{(\mu)}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (4.20)$$

donde  $R_{n\ell}(r)$  son funciones radiales, que dependen de la distancia entre la partícula de masa  $\mu$  y el origen (mas o menos la distancia entre el electrón y el núcleo, ver figura 4.1), y  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  son funciones angulares, que dependen de la orientación del electrón en el espacio, conocidas como armónicos esféricos. Las funciones radiales y los armónicos esféricos de los primeros dos niveles de

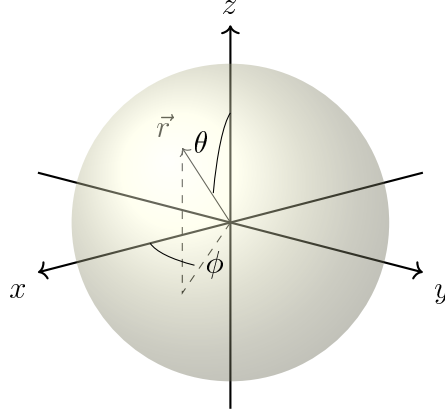


Figura 4.1: Sistema de coordenadas de la partícula de masa  $\mu$  ( $\approx$  electrón). El núcleo del átomo hidrogenoide se encuentra aproximadamente en el origen. Se muestran las coordenadas polares esféricas:  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$ , y  $z = r \cos \theta$ ;  $r = [0, \infty)$ ,  $\theta = [0, \pi]$  y  $\phi = [0, 2\pi]$ .

energía son:

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (4.21)$$

$$R_{20}(r) = 2 \left( \frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (4.22)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (4.23)$$

$$R_{30}(r) = 2 \left( \frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2 r^2}{27a^2} \right) e^{-Zr/3a} \quad (4.24)$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9} \left( \frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{6a} \right) \frac{Zr}{a} e^{-Zr/3a} \quad (4.25)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}} \left( \frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-Zr/3a} \quad (4.26)$$

$$Y_{00}(\theta\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{orbitales } s) \quad (4.27)$$

$$Y_{10}(\theta\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\text{orbitales } p_z) \quad (4.28)$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta\phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (\text{orbitales } p_{\pm 1}) \quad (4.29)$$

$$Y_{20}(\theta\phi) = \left( \frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{orbitales } d_{z^2}) \quad (4.30)$$

$$Y_{2\pm 1}(\theta\phi) = \mp \left( \frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \quad (\text{orbitales } d_{\pm 1}) \quad (4.31)$$

$$Y_{2\pm 2}(\theta\phi) = \left( \frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \quad (\text{orbitales } d_{\pm 2}) \quad (4.32)$$

donde  $a = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$ . Cuando se trata del átomo de hidrógeno ( $Z = 1$ )  $a \rightarrow a_0 = 0.52918 \times 10^{-10}$  m que es el radio de Bohr. Ahora al vector de estado  $|\Psi\rangle$  le corresponde una función que depende de las

coordenadas espaciales  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$  y del tiempo  $t$ :

$$\Psi_{n\ell m, E^{(M)}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \psi_{n\ell m}^{(\mu)}(\mathbf{r}) e^{-iE_n^{(\mu)}t/\hbar} \psi^{(M)}(\mathbf{R}) e^{-iE^{(M)}t/\hbar} \quad (4.33)$$

conocida como *función de onda*. Formalmente una función de onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  está relacionada con su vector de estado  $|\Psi(t)\rangle$  mediante la siguiente igualdad:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \Psi(t) \rangle \quad (4.34)$$

o lo que es lo mismo, la función de onda es el resultado de la proyección del vector de estado en el espacio de posiciones. En general, cuando los estados están caracterizados por funciones de onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , el valor esperado de un operador cualquiera  $\hat{O}$  se calcula como:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{O} \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4.35)$$

### 4.1.1 Conjunto completo de observables compatibles

Si dos operadores  $\hat{O}_i$  y  $\hat{O}_j$  conmutan, es decir

$$[\hat{O}_i, \hat{O}_j] = \hat{O}_i \hat{O}_j - \hat{O}_j \hat{O}_i = 0 \quad (4.36)$$

entonces comparten los mismos vectores. Se puede demostrar que en los átomos hidrogenoides los operadores  $\hat{\mathcal{H}}$ ,  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  (energía electrónica, cuadrado del momento angular orbital electrónico y componente  $z$  del momento angular orbital electrónico) conmutan entre sí. Las ecuaciones de valores propios para los tres operadores son

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = E_n\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \quad (4.37)$$

$$\hat{L}^2\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \ell(\ell+1)\hbar^2\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \quad (4.38)$$

$$\hat{L}_z\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = m\hbar\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \quad (4.39)$$

con

$$E_n = -\frac{\mu}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{2n^2} \quad (4.40)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (4.41)$$

$$\ell = 0, 1, \dots, n-1 \quad (4.42)$$

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell \quad (4.43)$$

Así, los valores propios de  $\hat{\mathcal{H}}$ ,  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  forman un conjunto de observables o constantes de movimiento del átomo hidrogenoide en cuestión. Cuando el operador Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  se escribe de forma relativista se llega a la ecuación de Dirac. Las funciones propias del Hamiltoniano relativista incluyen el espín  $S$  del electrón. El espín es una cantidad vectorial de magnitud  $(\frac{1}{2}\hbar)$  que tiene unidades de momento angular: longitud  $\times$  masa  $\times$  longitud/tiempo (compare con las unidades de la constante de Planck). En un experimento sólo se puede conocer una de las componentes del vector espín, componente que designamos como  $S_z$ . La componente  $z$  del espín representada por el operador  $\hat{S}_z$  hace parte del conjunto de observables que conmutan. Los valores propios de  $\hat{S}_z$  del espín del electrón son sólo dos,  $+\frac{1}{2}\hbar$  y  $-\frac{1}{2}\hbar$ , los cuales provienen de las siguientes ecuaciones de valores propios:

$$\hat{S}_z|\uparrow\rangle = +\frac{1}{2}\hbar|\uparrow\rangle \quad (4.44)$$

$$\hat{S}_z|\downarrow\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\downarrow\rangle \quad (4.45)$$

que a su vez definen el número cuántico  $m_s$  que puede tomar dos valores,  $+1/2$  y  $-1/2$ . Resumiendo, el conjunto de observables  $\{E_n, \ell(\ell+1)\hbar^2, m\hbar, m_s\hbar\}$  especifican un único estado del átomo de hidrógeno, ya que forman un conjunto completo de observables que conmutan. De forma compacta, los cuatro números cuánticos  $\{n, \ell, m, m_s\}$  especifican un único estado del electrón en el átomo de hidrógeno.

## 4.2 Interacción de átomos hidrógenoides con la radiación electromagnética

Para esta sección se recomienda leer el capítulo 4 “Interaction of of one-electron atoms with electromagnetic radiation”, del libro *Physics of Atoms and Molecules* de B. H Bransden y C. J. Joachain, o el capítulo 4 “Time-dependent perturbation theory of spectroscopy” del libro *Molecular Spectroscopy* de Jeanne L. McHale.

Comencemos por considerar un átomo hidrógenoide inmerso en un campo electromagnético. Debido a la interacción del átomo con el campo electromagnético el Hamiltoniano total será

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t) \quad (4.46)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}_0$  es el Hamiltoniano electrónico del átomo de hidrógeno ( $\mu \approx m_e$ ) aislado:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (4.47)$$

y  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t)$  es el Hamiltoniano de interacción.

Para calcular el vector de estado  $|\Psi(t)\rangle$  del átomo de hidrógeno inmerso en un campo de radiación electromagnética recurrimos a la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = [\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t)] |\Psi(t)\rangle. \quad (4.48)$$

Es razonable asumir que antes de que el campo electromagnético actúe, el átomo se encuentre en su estado fundamental, es decir  $|\Psi(t_0)\rangle = |\psi_{100}\rangle$ . Una vez la radiación interactúa con el átomo, distintos estados excitados del átomo de hidrógeno irán apareciendo en la función de onda, pues la probabilidad de absorber un fotón del campo de radiación es distinta de cero. En general el estado inicial es el estado fundamental, pero no necesariamente tiene que ser así. En cualquier caso, podemos expandir el vector de estado en la base de estados propios  $|\psi_{n\ell m}\rangle$  de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , olvidándonos de momento de los números cuánticos  $\ell$ ,  $m$  y  $m_s$ , tenemos entonces:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (4.49)$$

sustituyendo la ecuación (4.49) en la ecuación (4.48) y proyectando sobre el estado  $\langle\psi_m|$  se obtiene:

$$\frac{d}{dt} c_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle\psi_m| \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t) |\psi_n\rangle e^{i\omega_{mn} t} c_n(t) \quad (4.50)$$

donde se ha definido la *frecuencia de Borh*:

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \quad (4.51)$$

La ecuación (4.50) corresponde realmente a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden acopladas. Dicho sistema de ecuaciones puede resolverse con distintos algoritmos, por ejemplo, el algoritmo de Runge-Kutta. En el apéndice se incluye un programa `Python` que propaga la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para átomo de hidrógeno en la base de estados propios de  $\hat{\mathcal{H}}_0$  (sistema de ecuaciones (4.50)). Para propagar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, primero debemos calcular los elementos de la matriz de interacción  $\langle\psi_m| \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t) |\psi_n\rangle$ . Es posible mostrar que el Hamiltoniano de interacción entre el campo de radiación y el átomo de hidrógeno corresponde a

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t) = \frac{e}{m_e} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (4.52)$$

donde  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  es el potencial vector

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \hat{e} A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (4.53)$$

$A_0$  es la amplitud de la onda,  $\mathbf{k}$  es el vector de propagación ( $\mathbf{k} \cdot \hat{\epsilon} = 0$ ,  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ ),  $\lambda = c/\nu$  es la longitud de onda,  $\nu$  es la frecuencia,  $\omega = \nu/2\pi$  es la frecuencia angular, y  $E_f = h\nu$  es la energía del fotón. A partir del potencial vector se pueden obtener los campos eléctrico y magnético:

$$\vec{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t) = -\partial_t \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \nabla \phi(\mathbf{r}, t) \quad (4.54)$$

$$\vec{\mathcal{B}}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (4.55)$$

respectivamente, con  $\phi(\mathbf{r}, t)$  un campo escalar. La cantidad de energía que pasa por unidad de área y por unidad de tiempo define la intensidad  $I(\omega)$  de la radiación electromagnética, la cual se relaciona con la amplitud  $A_0$  según la siguiente ecuación

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c \omega^2 A_0^2 \quad (4.56)$$

con  $c = \sqrt{1/\varepsilon_0 \mu_0}$  la velocidad de la luz en el vacío, y  $\varepsilon_0$  y  $\mu_0$  son la permitividad y permeabilidad del vacío, respectivamente.

### 4.2.1 Aproximación dipolar

El potencial vector  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , ver ecuación (4.53), se puede reescribir como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hat{\epsilon}}{2} A_0 \left( e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \quad (4.57)$$

mientras que los términos  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  y  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  se puede desarrollar en una serie de Taylor:

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + (\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{2!} (\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \frac{1}{3!} (\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^3 + \dots \quad (4.58)$$

como

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kr \cos \theta_{kr} \quad (4.59)$$

y recordando que  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , tenemos entonces la siguiente igualdad

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 2\pi \left( \frac{r}{\lambda} \right) \cos \theta_{kr} \quad (4.60)$$

y por tanto

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + \left( \pm i 2\pi \left( \frac{r}{\lambda} \right) \cos \theta_{kr} \right) + \frac{1}{2!} \left( \pm i 2\pi \left( \frac{r}{\lambda} \right) \cos \theta_{kr} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left( \pm i 2\pi \left( \frac{r}{\lambda} \right) \cos \theta_{kr} \right)^3 + \dots \quad (4.61)$$

Para átomos y moléculas pequeñas (hasta centenas de átomos) sucede que  $r$  varía desde  $10^{-10}$  m (átomo de hidrógeno) hasta  $10^{-9}$  m, mientras que la radiación que se emplea normalmente para provocar transiciones electrónicas va desde  $10^{-7}$  m (100 nm) hasta  $10^{-6}$  m (1000 nm), por lo tanto se cumple que

$$2\pi \left( \frac{r}{\lambda} \right) \ll 1. \quad (4.62)$$

Así, en buena aproximación podemos asumir que

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 \quad (\text{aproximación dipolar}). \quad (4.63)$$

En la aproximación dipolar, tenemos entonces la siguiente ecuación para el potencial vector  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{A}(t) = \frac{\hat{\epsilon}}{2} A_0 (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) = \hat{\epsilon} A_0 \cos(\omega t). \quad (4.64)$$

### 4.2.2 Momento dipolar de transición

Ahora podemos regresar al cálculo de los elementos de matriz de transición  $\langle \psi_m | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t) | \psi_n \rangle$ . De la aproximación dipolar tenemos que

$$\langle \psi_m | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t) | \psi_n \rangle = \frac{e}{m_e} A_0 \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_m | \hat{\mathbf{p}} | \psi_n \rangle. \quad (4.65)$$

Por otro lado, empleando la igualdad  $\langle \psi_m | \hat{\mathbf{p}} | \psi_n \rangle = (m_e / i\hbar) \langle \psi_m | [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{H}}_0] | \psi_n \rangle$  (ver ejercicios), se puede mostrar fácilmente que

$$\langle \psi_m | \hat{\mathbf{p}} | \psi_n \rangle = \left( \frac{im}{\hbar} \right) (E_m - E_n) \langle \psi_m | \mathbf{r} | \psi_n \rangle \quad (4.66)$$

y por tanto

$$\langle \psi_m | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t) | \psi_n \rangle = A_0 \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \frac{\omega_{mn}}{i} \langle \psi_m | (-\mathbf{er}) | \psi_n \rangle \quad (4.67)$$

$$= A_0 \cos(\omega t) \hat{\epsilon} \cdot \frac{\omega_{mn}}{i} \mathbf{d}_{mn}^L \quad (4.68)$$

La cantidad  $\mathbf{d}_{mn}^L = \langle \psi_m | (-\mathbf{er}) | \psi_n \rangle$  se conoce como *momento dipolar de transición en el gauge de longitud*. La cantidad  $\mathbf{d}_{mn}^V = (ie/m_e \omega_{mn}) \langle \psi_m | \mathbf{p} | \psi_n \rangle$  se conoce como *momento dipolar de transición en el gauge de velocidad*.

### 4.2.3 Reglas de selección

En la sección anterior vimos que para propagar la ecuación de Schrödinger asociada a un átomo de hidrógeno interactuando con una onda electromagnética es necesario calcular el momento dipolar de transición en el gauge de longitud:

$$\mathbf{d} = -e \langle \psi_{n'\ell'm'} | \mathbf{r} | \psi_{n\ell m} \rangle. \quad (4.69)$$

En general se tiene que

$$\mathbf{d} = -e \langle \psi_{n'\ell'm'} | \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ r \cos \theta \end{pmatrix} | \psi_{n\ell m} \rangle \quad (4.70)$$

$$= -e \langle R_{n'\ell'} | r | R_{n\ell} \rangle \begin{pmatrix} \langle Y_{\ell'm'} | \sin \theta \cos \phi | Y_{\ell m} \rangle \\ \langle Y_{\ell'm'} | \sin \theta \sin \phi | Y_{\ell m} \rangle \\ \langle Y_{\ell'm'} | \cos \theta | Y_{\ell m} \rangle \end{pmatrix} \quad (4.71)$$

$$= -e \langle R_{n'\ell'} | r | R_{n\ell} \rangle \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle Y_{\ell'm'} | Y_{11} - Y_{1-1} | Y_{\ell m} \rangle \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle Y_{\ell'm'} | Y_{11} + Y_{1-1} | Y_{\ell m} \rangle \\ \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle Y_{\ell'm'} | Y_{10} | Y_{\ell m} \rangle \end{pmatrix}. \quad (4.72)$$

La integral de tres armónicos esféricos se puede resolver con ayuda de los símbolos  $3j$  de Wigner:<sup>1</sup>

$$\langle \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3 \rangle = (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)(2\ell_3 + 1)}{4\pi}} \underbrace{\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{3j} \underbrace{\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}}_{3j}. \quad (4.73)$$

Los símbolos  $3j$  de Wigner son cero a menos que se cumplan las siguientes condiciones:

$$|\ell_1 - \ell_3| \leq \ell_2 \leq \ell_1 + \ell_3 \quad (4.74)$$

$$-\ell_i \leq m_i \leq \ell_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.75)$$

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0. \quad (4.76)$$

<sup>1</sup>A. S. Wightman, “The Collected Works of Eugene Paul Wigner”, *Springer-Verlag*, Berlin–Heidelberg (1993). Para calcular los símbolos  $3j$  puede emplear el siguiente enlace: <http://www-stone.ch.cam.ac.uk/wigner.shtml>



Así obtenemos

$$\mathbf{d} = -e\langle R_{n'\ell'}|r|R_{n\ell}\rangle(-1)^{m'}\sqrt{(2\ell'+1)(2\ell+1)}\begin{pmatrix}\ell' & 1 & \ell \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}}\left(\begin{pmatrix}\ell' & 1 & \ell \\ -m' & 1 & m\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\ell' & 1 & \ell \\ -m' & -1 & m\end{pmatrix}\right) \\ \frac{i}{\sqrt{2}}\left(\begin{pmatrix}\ell' & 1 & \ell \\ -m' & 1 & m\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\ell' & 1 & \ell \\ -m' & -1 & m\end{pmatrix}\right) \\ \begin{pmatrix}\ell' & 1 & \ell \\ -m' & 0 & m\end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (4.77)$$

La ecuación (4.77) da lugar a las *reglas de selección*  $\Delta\ell = \pm 1$  y  $\Delta m = 0, \pm 1$ , ya que determina cuales transiciones ( $\ell'm' \leftarrow \ell m$ ) son permitidas ( $\mathbf{d} \neq 0$ ) y cuales no ( $\mathbf{d} = 0$ ). En la figura 4.2 se muestran las transiciones permitidas dentro de los tres primeros niveles de energía.

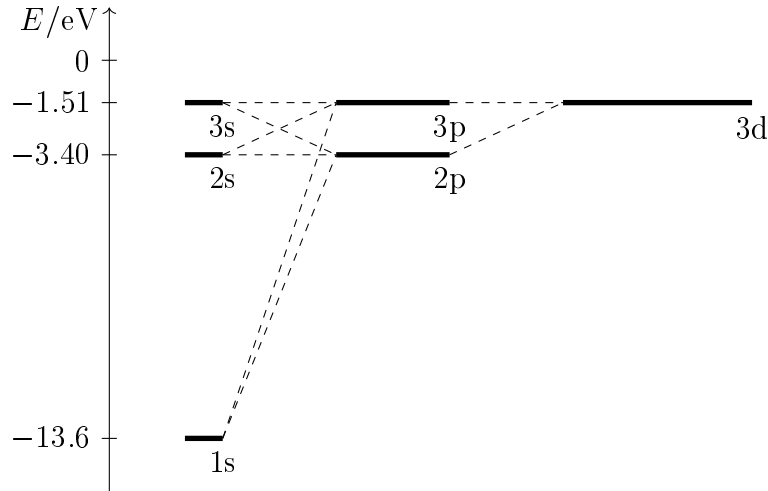


Figura 4.2: Diagrama de Grotrian para el átomo de hidrógeno. Las líneas discontinuas indican las transiciones permitidas por las reglas de selección en la aproximación dipolar.

#### 4.2.4 Regimen perturbativo

La figura 4.3 ilustra los procesos que se quieren describir en esta sección. La pregunta que nos planteamos es la siguiente: si se tienen  $N$  átomos hidrogenoides en un estado inicial (estado  $|i\rangle$ ) y se irradian con luz no intensa (radiación electromagnética no intensa) provocando que algunos átomos pueda absorber o emitir energía (fotones) ¿con qué rapidez ocurren las transiciones?, o dicho de otra manera, ¿cuántos átomos pasan del estado inicial  $|i\rangle$  al estado final  $|f\rangle$  por unidad de tiempo?. No confundir con la pregunta ¿cuánto tiempo le lleva a un átomo ir del estado inicial al estado final?. Si reservamos  $i$  para el estado inicial, entonces antes de que el pulso de radiación electromagnética actúe tendremos que  $c_n(t \leq t_0) = \delta_{ni}$ . Note que si el campo de radiación electromagnética no es intenso, es de esperar que una vez la onda pase y la perturbación cese, la mayor probabilidad de encontrar el átomo de hidrógeno en uno de los posibles estados energéticos se concentrará en el estado inicial. Luego para campos no intensos tenemos que  $c_n(t) \approx \delta_{ni}$ . Reemplazando  $c_n(t) \approx \delta_{ni}$  en la ecuación (4.50) para  $m = f$  e integrando se obtiene

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt'. \quad (4.78)$$

Así, la probabilidad de transición  $P_{fi}(t) = |c_f(t)|^2$  será

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle f | \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2. \quad (4.79)$$

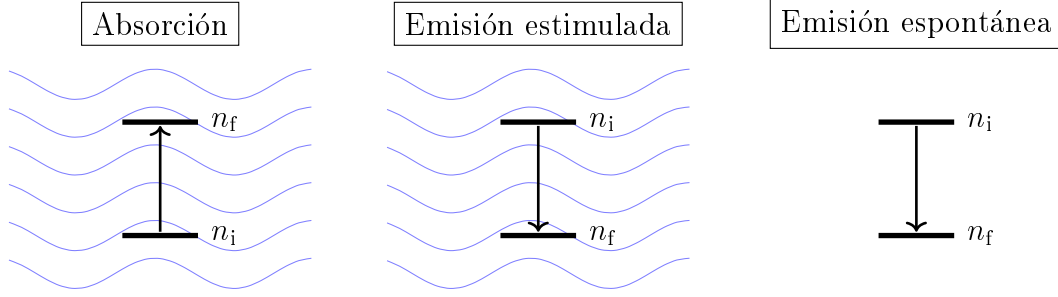


Figura 4.3: Procesos de absorción y emisión de un fotón mediados por un campo electromagnético. También se muestra el proceso de emisión espontánea. Cuando el número de fotones en el campo electromagnético es grande el campo se puede tratar como una onda electromagnética (en azul). Para la emisión espontánea, en la que interviene un solo fotón, el campo no se puede tratar como una onda electromagnética clásica.

Naturalmente la ecuación anterior es válida sólo para  $f \neq i$ . Los resultados que hemos obtenido hasta el momento son casos particulares de la *teoría de perturbaciones*. Así, la amplitud de probabilidad para el estado  $f$  después de que el átomo interactúe con la onda electromagnética a orden cero de aproximación es nula. La corrección a primer orden corresponde a la ecuación (4.78). Existirán también términos asociados a las correcciones de segundo orden, tercer orden, y así sucesivamente. Veamos ahora la forma que tiene la perturbación. Empleando la aproximación dipolar junto con la teoría de perturbaciones a primer orden podemos calcular la probabilidad de transición  $f \leftarrow i$  en el gauge de velocidad como:

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle f | \frac{e}{m} A_0 \cos(\omega t') \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 \quad (4.80)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e}{m} A_0 \hat{\epsilon} \cdot \langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 \quad (4.81)$$

$$= \frac{e^2 A_0^2}{\hbar^2 m^2} |\hat{\epsilon} \cdot \langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \left| \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 \quad (4.82)$$

y en el gauge de longitud como

$$P_{fi}(t) = \frac{e^2 A_0}{\hbar^2 m^2} \left| \hat{\epsilon} \cdot \frac{m \langle f | [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{H}}_0] | i \rangle}{i\hbar} \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 \quad (4.83)$$

$$= \frac{A_0^2}{\hbar^2} \left| \frac{\omega_{fi}}{i} \hat{\epsilon} \cdot \langle f | (-e\hat{\mathbf{r}}) | i \rangle \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 \quad (4.84)$$

$$= \frac{\omega_{fi}^2 A_0^2}{\hbar^2} |\hat{\epsilon} \cdot \langle f | (-e\hat{\mathbf{r}}) | i \rangle|^2 \left| \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2 \quad (4.85)$$

Las ecuaciones (4.82) y (4.85) son dos formas equivalentes de calcular lo mismo, la probabilidad  $P_{fi}(t)$  de ir del estado inicial  $i$  al estado final  $f$ . Reemplazando la amplitud  $A_0$  por la intensidad de la radiación (ver ec. 4.56) e integrando sobre todas las posibles direcciones de absorción o emisión llegamos a

$$P_{ba}(t) = \int_0^{4\pi} \tilde{P}_{b \leftarrow a}(\Omega, t) d\Omega \quad (4.86)$$

$$= 4\pi \frac{e^2}{4\hbar^2} \frac{2I(\omega_{ba})}{c\epsilon_0} |\langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle|^2 t \quad (4.87)$$

$$= \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) |\langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle|^2 t. \quad (4.88)$$

También conviene definir la rapidez de la transición  $b \leftarrow a$  como  $W_{ba} = dP_{ba}(t)/dt$ :

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) |\langle \psi_b | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_a \rangle|^2. \quad (4.89)$$

Naturalmente la ecuación que determina  $W_{ba}$  es válida siempre y cuando exista la interacción con una onda electromagnética. Cuando  $E_b > E_a$  tenemos la absorción, cuando  $E_b < E_a$  tenemos la *emisión estimulada*, estimulada por la onda electromagnética. Sin embargo, puede demostrarse (empleando electrodinámica cuántica), que la probabilidad  $P_{fi}$  con  $E_f < E_i$  es distinta de cero aún en ausencia de una onda electromagnética, a esta emisión se le llama *emisión espontánea*. La rapidez con la que ocurre la emisión espontánea corresponde a

$$W_{fi}^{\text{esp}} = \frac{4}{3\hbar c^3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \omega_{if}^3 |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2. \quad (4.90)$$

A veces se suele escribir la rapidez de emisión espontánea como

$$W_{fi}^{\text{esp}} = \frac{4\alpha}{3c^2} \omega_{if}^3 |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2 \quad (4.91)$$

donde

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \quad (4.92)$$

es la constante de estructura fina  $\alpha = 1/137.036$ .

- **Ejercicio:** El momento dipolar de transición  $\mu_z = -e\langle 2p_z | z | 1s \rangle$  para un átomo de hidrógeno vale  $\sqrt{2} (2^7/3^5) (-ea_0)$  donde  $e$  es la carga fundamental y  $a_0$  es el radio de Bohr.
  - Calcule la rapidez con la que una muestra de átomos de hidrógeno absorbe fotones para ir desde el estado fundamental  $1s$  al estado excitado  $2p_z$  de una fuente de radiación con polarización lineal en  $z$ , de intensidad  $I = 10^5 \text{ W/cm}^2$  y de longitud de onda  $\lambda = 121.6 \text{ nm}$ .
  - Calcule la rapidez con la que una muestra de átomos de hidrógeno emite fotones para ir desde el estado excitado  $2p_z$  al estado fundamental  $1s$  en ausencia de radiación electromagnética.
  - Asuma que la rapidez de emisión espontánea  $2p_x \rightarrow 1s$  y  $2p_y \rightarrow 1s$  es igual a la rapidez de la emisión espontánea  $2p_z \rightarrow 1s$ . Calcule el tiempo medio de vida  $\tau_{1/2}$  del subnivel  $2p$  del átomo de hidrógeno.

### 4.3 La ecuación de continuidad (no relativista)

Considere el movimiento de una partícula de masa  $m$  caracterizado por un Hamiltoniano independiente del tiempo, por tanto la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  que determina el estado de la partícula satisface la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (4.93)$$

al tomar el complejo conjugado a ambos lados de la ecuación anterior obtenemos la siguiente igualdad

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) = \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi^*(\mathbf{r}, t) \quad (4.94)$$

si premultiplicamos la ecuación (4.93) por  $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$  y la ecuación (4.94) por  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  obtenemos las ecuaciones

$$i\hbar \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.95)$$

$$-i\hbar \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t) \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi^*(\mathbf{r}, t), \quad (4.96)$$

y restando las dos ecuaciones anteriores se obtiene

$$i\hbar \left( \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) + \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right) = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \Psi^*(\mathbf{r}, t). \quad (4.97)$$

Si se define la *densidad de probabilidad* como

$$\rho(\mathbf{r}, t) := \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.98)$$

vemos que su derivada respecto al tiempo corresponde a

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) + \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.99)$$

Reconociendo la derivada temporal de la densidad de probabilidad en la ecuación (4.97) y llevando a cabo la siguiente serie de transformaciones vemos que

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} \left( \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right) \quad (4.100)$$

$$= -\frac{i}{2m\hbar} \left( \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right) \quad (4.101)$$

$$= -\frac{1}{2m} \nabla \cdot \left( \Psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right). \quad (4.102)$$

Si se define la *densidad de corriente de probabilidad* como

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) := \frac{1}{2m} (\Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \Psi^*(\mathbf{r}, t)) \quad (4.103)$$

de la ecuación (4.102) se obtiene la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (4.104)$$

conocida como la *ecuación de continuidad*. Max Born postuló que la función

$$\rho(\mathbf{r}, t) dV = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) dV \quad (4.105)$$

proporciona la probabilidad de encontrar la partícula de masa  $m$  en el elemento de volumen  $dV = dx dy dz$  en el tiempo  $t$ . La ecuación de continuidad garantiza la conservación de la probabilidad local para todo tiempo, es decir las partículas no desaparecen. Naturalmente  $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1$ . Cabe mencionar que en teoría cuántica de campos las partículas sí pueden aparecer/desaparecer y por tanto debe abandonarse el presente formalismo.

- **Ejercicio.** Compruebe que la función de onda  $\psi_B(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi_B(t) \rangle$ , donde  $|\psi_B(t)\rangle$  es el estado que evoluciona del estado superposición  $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$  en el que inicialmente se encuentra el átomo de Bob, satisface la ecuación de continuidad (4.104). Asuma que el estado  $|1\rangle$  es el estado excitado  $|\psi_{210}\rangle$  del átomo de hidrógeno, el estado  $|0\rangle$  corresponde a su estado fundamental  $|\psi_{100}\rangle$ . El operador gradiente en coordenadas polares esféricas corresponde a

$$\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ (r)^{-1} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ (r \sin \theta)^{-1} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} \quad (4.106)$$

## 4.4 Ejercicios

1. Utilice la ecuación (4.40) y las masas atómicas del hidrógeno y del deuterio para calcular la energía del estado fundamental de los átomos  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$ . Con estas energías prediga en qué dirección se desplaza el siguiente equilibrio



Con base en estos resultados, establezca cuál de los dos isótopos del hidrógeno, protio o deuterio, es más electronegativo.

2. Regresemos a la historia de Alice y Bob. Ahora sabemos que al estado  $|\psi_{A'}\rangle$  que Alice prepara le corresponde la función de onda electrónica

$$\psi_{A'}(\mathbf{r}, t) = \alpha\psi_{100}(\mathbf{r})e^{-iE_1t/\hbar} + \beta\psi_{210}(\mathbf{r})e^{-iE_2t/\hbar}. \quad (4.108)$$

- (a) Calcule el valor esperado de la energía, ¿es constante en el tiempo?, ¿puede Alice de una medida obtener este valor?
  - (b) Si Alice mide la energía, ¿qué valores puede obtener?, ¿con qué probabilidad?
  - (c) Calcule el valor esperado de los operadores  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  y  $\hat{r}$ . Analice sus respuestas. ¿Cuáles dependen del tiempo?, ¿cada cuánto tiempo se obtiene el mismo valor para  $r$ ?
  - (d) Calcule la densidad de probabilidad  $\rho(\mathbf{r}, t)$  y la densidad de corriente de probabilidad  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  para el electrón. ¿Cada cuánto tiempo se obtiene el mismo valor para  $\rho(\mathbf{r}, t)$ ? ¿y para  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ ?
  - (e) Asumiendo  $\alpha = 1/2$  y  $\beta = \sqrt{3}/2$ , construya un gráfico de la función  $\rho(x = 0, y = 0, z, t)$  y de la función  $\mathbf{j}(x = 0, y = 0, z, t)$  para dos tiempos distintos.
3. Demuestre la siguiente igualdad

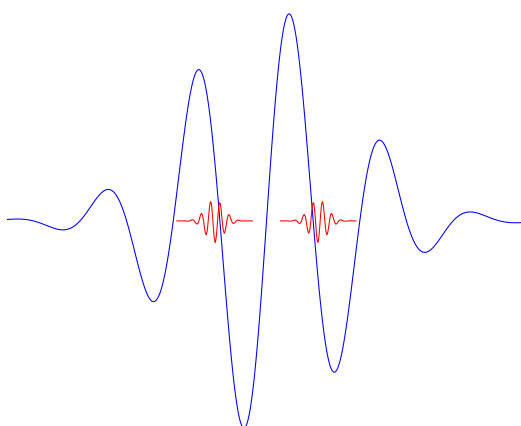
$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{H}}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{\mathbf{p}}. \quad (4.109)$$

4. Calcule el valor esperado de los operadores  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ ,  $\hat{r} = |\hat{\mathbf{r}}|$ , y  $\hat{\mathbf{p}}_\mu$  para el átomo de hidrógeno en su estado fundamental.
5. Calcule el momento dipolar de transición  $\mathbf{d}(2p_z, 1s) = \langle\psi_{210}|(-ez)|\psi_{100}\rangle$  para el hidrógeno.



# Capítulo 5

## Dinámica de núcleos en moléculas



El elemento más abundante en el universo es el hidrógeno. Lo conforman tres isótopos: el protio  ${}^1_1\text{H}$  ó H, el deuterio  ${}^2_1\text{H}$  ó D, y el trítio  ${}^3_1\text{H}$  ó T, siendo el protio el más abundante. El hidrógeno elemental se encuentra en nuestra naturaleza en la forma molecular  $\text{H}_2$ . La ionización del hidrógeno elemental  $\text{H}_2$  da origen a la molécula más sencilla de todas, el ion molecular  $\text{H}_2^+$ , molécula que estudiaremos en este capítulo.

## 5.1 La aproximación de Born-Oppenheimer

Considere el operador Hamiltoniano del ion molecular  $\text{H}_2^+$  en el espacio de posiciones,

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{P}_A^2}{2m_p} + \frac{\hat{P}_B^2}{2m_p} + \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (5.1)$$

donde  $\hat{P}_A$ ,  $\hat{P}_B$  y  $\hat{p}$  corresponden al momento lineal del núcleo  $A$ , del núcleo  $B$ , y del electrón, respectivamente. Las posiciones de los núcleos se representan con los vectores  $\mathbf{R}_A$  y  $\mathbf{R}_B$  mientras que la posición del electrón se representa con el vector  $\mathbf{r}$ . Las cantidades  $e$  y  $\epsilon_0$  son las constantes fundamentales usuales. Realizando el cambio de variables

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B \quad (5.2)$$

$$\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{\mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B}{2} \quad (5.3)$$

se consigue reescribir el Hamiltoniano (5.1) como

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{P}_{\text{cm}}^2}{2M} + \frac{\hat{P}_R^2}{2\mu} + \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (5.4)$$

donde  $M = 2m_p$  es la masa nuclear total y  $\mu = (m_p + m_p)/m_p m_p$  es la masa nuclear reducida. Las funciones propias del operador Hamiltoniano (5.4) admiten la siguiente factorización

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}_{\text{cm}}) \quad (5.5)$$

Las funciones  $\Phi(\mathbf{R}_{\text{cm}})$  satisfacen la ecuación de valores propios para una partícula libre

$$\frac{\hat{P}_{\text{cm}}^2}{2M}\Phi(\mathbf{R}_{\text{cm}}) = E\Phi(\mathbf{R}_{\text{cm}}) \quad (5.6)$$

y naturalmente, representan el movimiento traslacional de todo el ion molecular. Las funciones  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  satisfacen la ecuación de valores propios

$$\left( \frac{\hat{P}_R^2}{2\mu} + \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5.7)$$

y describen el movimiento interno de la molécula. Por simplicidad vamos a asumir que el movimiento de los núcleos se encuentra restringido al eje  $z$ , es decir, estaremos en todo momento omitiendo el movimiento rotacional. Así, en lo siguiente sólo estudiaremos el movimiento electrónico y el movimiento vibracional y por tanto la distancia relativa entre los núcleos ahora se representará con el escalar  $R$  y no con el vector  $\mathbf{R}$ . A continuación vamos a asumir que la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}, R)$  se puede escribir como

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = \psi(\mathbf{r}; R)\chi(R) \quad (5.8)$$

donde la  $R$  en  $\psi$  indica que se trata de un parámetro, como la carga fundamental  $e$ , la constante de Planck reducida  $\hbar$  o la masa del electrón  $m_e$ . Reemplazando en la función de onda (5.8) en la ecuación (5.7) obtenemos

$$\frac{\hat{P}_R^2}{2\mu}\psi(\mathbf{r}; R)\chi(R) + \left( \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) \psi(\mathbf{r}; R)\chi(R) = E\psi(\mathbf{r}; R)\chi(R). \quad (5.9)$$

Observe que bajo la aproximación de núcleos fijos, es decir  $R$  constante, las funciones  $\psi(\mathbf{r}; R)$  cumplen la ecuación de valores propios

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) \psi_\alpha(\mathbf{r}; R) = \mathcal{E}_\alpha(R)\psi_\alpha(\mathbf{r}; R) \quad (5.10)$$



donde  $\alpha$  indica un nivel electrónico, por ejemplo el correspondiente al orbital  $1s\sigma_g$  o al orbital  $2p\sigma_u$ . Mas adelante regresaremos al movimiento electrónico, de momento basta con reconocer que la ecuación (5.9) se transforma en

$$\frac{\hat{P}_R^2}{2\mu}\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)\chi_\alpha(R) + \mathcal{E}_\alpha(R)\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)\chi_\alpha(R) = E_\alpha\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)\chi_\alpha(R) \quad (5.11)$$

y empleando el operador momento lineal  $\hat{P}_R = -i\hbar d/dR$  se consigue llegar a

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu}\chi_\alpha(R)\frac{d^2}{d^2R}\psi_\alpha(\mathbf{r}; R) - \frac{\hbar^2}{\mu}\left(\frac{d\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)}{dR}\right) \cdot \left(\frac{d\chi_\alpha(R)}{dR}\right) \\ & + \psi_\alpha(\mathbf{r}; R)\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \mathcal{E}_\alpha(R)\right)\chi_\alpha(R) = E_\alpha\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)\chi_\alpha(R). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Los términos  $d\psi_\alpha/dR$  y  $d^2\psi_\alpha/dR^2$  dan lugar a los acoplamientos no adiabáticos:

$$T_{\alpha\beta}^{(1)}(R) = \int \psi_\beta(\mathbf{r}; R)\frac{d}{dR}\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)d\mathbf{r} \quad (5.13)$$

$$T_{\alpha\beta}^{(2)}(R) = \int \psi_\beta(\mathbf{r}; R)\frac{d^2}{dR^2}\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)d\mathbf{r} \quad (5.14)$$

necesarios en la expansión de Born-Huang. Si se obvian ambos acoplamientos (variaciones de las funciones de onda electrónica con respecto a la distancia internuclear) se llega a la aproximación de Born-Oppenheimer, en donde la ecuación de valores propios para los núcleos corresponde a

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \mathcal{E}_\alpha(R)\right)\chi_{\alpha\nu}(R) = E_{\alpha\nu}\chi_{\alpha\nu}(R) \quad (5.15)$$

con  $E_{\alpha\nu}$  y  $\psi_{\alpha\nu}^{\text{BO}}(\mathbf{r}; R) = \psi_\alpha(\mathbf{r}; R)\chi_{\alpha\nu}(R)$  las energías y funciones de onda Born-Oppenheimer. Note que ahora aparecen dos números cuánticos,  $\alpha$  y  $\nu$ , que indican el nivel de energía electrónico  $\alpha$  y el nivel de energía vibracional  $\nu$  del nivel electrónico  $\alpha$ , es decir, para cada nivel electrónico existe un conjunto de niveles vibracionales.

## 5.2 La teoría del orbital molecular

En esta sección estudiaremos el problema del movimiento electrónico descrito por la ecuación de valores propios (5.10). Como el electrón ahora se mueve en el campo generado por dos núcleos, es razonable pensar que existe, similar al átomo de hidrógeno, un conjunto de funciones de onda  $\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)$  para cada distancia internuclear  $R$ , conocidas como orbitales moleculares en vez de orbitales atómicos. Se han desarrollado varias estrategias para calcular las funciones  $\psi_\alpha(\mathbf{r}; R)$ , una de ellas y quizás la más utilizada en química cuántica es la conocida *combinación lineal de orbitales atómicos* o CLOA. Si consideramos el ion molecular  $\text{H}_2^+$  en su estado electrónico fundamental  $\psi_0(\mathbf{r}; R)$  y a una distancia internuclear fija  $R$  es razonable escribir

$$\psi_0(\mathbf{r}; R) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)) \quad (5.16)$$

o en notación de Dirac

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1s_A\rangle + |1s_B\rangle). \quad (5.17)$$

La energía para cada distancia internuclear corresponde a

$$E(R) = \frac{\langle\psi_0|\hat{\mathcal{H}}|\psi_0\rangle}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} \quad (5.18)$$

$$= \frac{\langle 1s_A|\hat{\mathcal{H}}|1s_A\rangle + \langle 1s_A|\hat{\mathcal{H}}|1s_B\rangle}{1 + 2\langle 1s_A|1s_B\rangle} \quad (5.19)$$

El método de CLOA descrito anteriormente puede ser mejorado empleando el teorema variacional, el cual describiremos a continuación.

### 5.2.1 El teorema variacional

El teorema variacional permite calcular aproximaciones a las funciones propias de un Hamiltoniano asumiendo que el espectro energético de éste es numerable, es decir, que se puede ordenar según  $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2, \dots$ . Partimos entonces de la ecuación de valores propios

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle, \quad (5.20)$$

y no hace falta conocer las energías  $\varepsilon_n$  y vectores  $|\psi_n\rangle$ , solo demandamos que existan. Se puede proponer un vector conocido  $|\phi_0\rangle$  como una aproximación al estado fundamental  $|\psi_0\rangle$ . Como los vectores  $|\psi_n\rangle$  forman una base completa para el espacio de Hilbert asociado a  $\mathcal{H}$  entonces es posible escribir  $|\phi_0\rangle$  como una combinación lineal de los vectores de la base, es decir

$$|\phi_0\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle. \quad (5.21)$$

Si calculamos el valor esperado de la energía  $E_0$  que arroja el estado  $|\phi_0\rangle$  notamos que

$$E_0 = \langle \phi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_0 \rangle \quad (5.22)$$

$$= \sum_{mn} c_m^* c_n \langle \psi_m | \hat{\mathcal{H}} | \psi_n \rangle \quad (5.23)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \varepsilon_n \geq \sum_n |c_n|^2 \varepsilon_0 \quad (5.24)$$

y como la condición de normalización para  $|\phi_0\rangle$  asegura  $\sum_n |c_n|^2 = 1$ , se tiene entonces que

$$E_0 \geq \varepsilon_0. \quad (5.25)$$

En esto consiste el teorema variacional, en que cualquier vector o función de prueba que cumpla con las mismas condiciones de frontera que cumplen las funciones propias de  $\mathcal{H}$ , arrojará como valor esperado de la energía  $E$  un valor mayor o igual al valor exacto  $\varepsilon$ , no importa la función que se escoja. Este resultado se aprovecha de la siguiente manera (método variacional): suponga que se selecciona una función o vector de prueba que depende de algún parámetro  $\alpha$ , entonces se puede calcular el valor esperado a la energía en función de ese parámetro y minimizar el valor de la energía variando el parámetro. El valor  $\alpha_0$  que minimiza la función energía  $E(\alpha)$  determinará la mejor función que se aproxime a la función propia de  $\mathcal{H}$  quedando garantizado que la energía obtenida estará siempre por encima de la energía exacta  $\varepsilon$ .

### 5.2.2 Conjunto básico de funciones gaussianas

Basados en el teorema variacional, se tiene entonces que los orbitales moleculares del  $\text{H}_2^+$  se pueden expresar como una CLOA

$$\psi(\mathbf{r}; R) = \sum_{k'k} c_{k'k}(R) (\psi_{k'}(\mathbf{r}_A) + \psi_k(\mathbf{r}_B)) \quad (5.26)$$

donde  $\psi_{k'}(\mathbf{r}_A)$  y  $\psi_k(\mathbf{r}_B)$  son las funciones de onda atómicas u orbitales atómicos del hidrógeno “A” e hidrógeno “B”, respectivamente. Para hacer las cosas más sencillas y manejables reduciremos la expansión del orbital molecular a tan sólo dos funciones, y en lugar de orbitales hidrogenoides emplearemos funciones Gaussianas. El teorema variacional nos permite hacer estas simplificaciones y aún así obtener una aproximación razonablemente buena a la energía del estado fundamental. Tenemos entonces

$$\psi(\mathbf{r}; R) = c(\alpha, R) (\varphi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r}_A) + \varphi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r}_B)) \quad (5.27)$$

donde  $\varphi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r})$  es una función de base Gaussiana del tipo 1s,

$$\varphi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r}_i) = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|^2}, \quad i = A, B \quad (5.28)$$

y  $\alpha$  es el parámetro variacional. Para encontrar la constante  $c(\alpha, R)$  recurrimos a la condición de normalización:

$$\int \psi^*(\mathbf{r}; R) \psi(\mathbf{r}; R) d\mathbf{r} = 1 \quad (5.29)$$

$$c^2(\alpha, R) (2 + 2S(\alpha, R)) = 1 \quad (5.30)$$

donde  $S(\alpha, R)$  es la integral de recubrimiento

$$S(\alpha, R) = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2} d\mathbf{r} \quad (5.31)$$

que se puede resolver definiendo  $\mathbf{R}_p = \mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B$  y  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$  para dar

$$S(\alpha, R) = e^{-\frac{\alpha}{2}R^2} \quad (5.32)$$

la cual verifica  $S(\alpha, 0) = 1$  y  $S(\alpha, \infty) = 0$ . Así, obtenemos la constante de normalización

$$c(\alpha, R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 + e^{-\frac{\alpha}{2}R^2} \right)^{-1/2}. \quad (5.33)$$

Para calcular la energía en función de  $\alpha$  y  $R$  empelamos el Hamiltoniano de la ecuación (5.10) y el orbital molecular de la ecuación (5.27):

$$E(\alpha, R) = \int \psi^*(\mathbf{r}; R) \hat{H} \psi(\mathbf{r}; R) d\mathbf{r} \quad (5.34)$$

$$= \frac{1}{2} \left( 1 + e^{-\frac{\alpha}{2}R^2} \right)^{-1} \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \dots \quad (5.35)$$

## 5.3 El método de discretización del Hamiltoniano en una malla de Fourier

El objetivo de esta sección es calcular un conjunto finito de funciones propias  $\psi_n(x)$  y valores propios  $E_n$  del Hamiltoniano de una partícula de masa  $m$  que se mueve sobre el eje  $x$  y que se encuentra confinada por un potencial  $V(x)$  cualquiera. Este es el caso del movimiento vibracional de moléculas diatómicas, en particular del ion molecular  $\text{H}_2^+$ . Observe que haciendo los cambios  $R \rightarrow x$ ,  $\hat{P}_R \rightarrow \hat{p}$ ,  $\mathcal{E}_\alpha(R) \rightarrow V(x)$ , la ecuación (5.15) se transforma en

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \right) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x). \quad (5.36)$$

Del [Postulado II](#) tenemos entonces que existen estados propios de los operadores  $\hat{x}$ ,  $\hat{p}$  y  $\hat{H}$  que satisfacen las siguientes ecuaciones de valores propios

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad (5.37)$$

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \quad (5.38)$$

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (5.39)$$

Tenga en cuenta que la posición  $x$  y el momento lineal  $p$  son cantidades continuas (que pueden tomar cualquier valor real), mientras que la energía  $E_n$  está cuantizada (que sólo puede tomar ciertos valores reales). Si nos preguntamos por la probabilidad  $P$  de encontrar la partícula de masa  $m$  en la posición  $x$  y asumimos que antes de la medición la partícula se encuentra en uno de los estados propios de  $\hat{H}$ , entonces también del segundo postulado tenemos que

$$P(x) = |\langle x|\psi\rangle|^2 \quad (5.40)$$

luego por definición se tiene que  $\langle x|\psi\rangle$  es la amplitud de probabilidad. Como en la teoría de Schrödinger la función de onda  $\psi(x)$ , que es función propia de  $\hat{\mathcal{H}}$ , es la amplitud de probabilidad, entonces tenemos que

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x). \quad (5.41)$$

Si nos preguntamos de nuevo por la posición  $x$  y asumimos que la partícula se encuentra en uno de los estados propios del operador  $\hat{p}$  encontramos

$$\langle x|p\rangle = p(x) \quad (5.42)$$

y la ecuación de valores propios para  $\hat{p}$  se transforma en

$$\langle x|\hat{p}|p\rangle = \langle x|p|p\rangle \quad (5.43)$$

$$-i\hbar \frac{d}{dx}p(x) = pp(x) \quad (5.44)$$

que nos permite encontrar las funciones

$$p(x) = Ae^{ipx/\hbar} \quad (5.45)$$

donde  $A$  es una constante. Si ahora definimos  $p := k\hbar$  entonces tenemos que

$$p_k(x) = Ae^{ikx} \quad (5.46)$$

$$\hat{p}|k\rangle = k\hbar|k\rangle \quad (5.47)$$

como las funciones propias de  $\hat{p}$  deben ser ortogonales entre sí ya que forman un espacio vectorial ([Postulado I](#)) entonces se cumple que

$$\langle k'|k\rangle = \delta(k - k') \quad (5.48)$$

donde  $\delta(k - k')$  es la delta de Dirac:

$$\delta(k - k') = \begin{cases} 1, & \text{si } k' = k \\ 0, & \text{si } k' \neq k \end{cases}. \quad (5.49)$$

De la representación de Schrödinger tenemos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_{k'}^*(x)p_k(x)dx = \delta(k - k') \quad (5.50)$$

$$|A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik'x}e^{ikx}dx = \delta(k - k') \quad (5.51)$$

$$|A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x}dx = \delta(k - k') \quad (5.52)$$

y como una de las formas de la delta de Dirac es

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}dt \quad (5.53)$$

se concluye que  $|A|^2 = 1/2\pi$ , por lo tanto

$$p_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx}. \quad (5.54)$$

Por otro lado, la ecuación (5.50) es muy valiosa porque nos permite definir la resolución del operador identidad en el espacio de posiciones

$$\hat{I}_x := \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle\langle x|dx \quad (5.55)$$

ya que

$$\langle k' | \hat{I} | k \rangle = \langle k' | \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle \langle x| dx | k \rangle \quad (5.56)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \langle k' | x \rangle \langle x | k \rangle dx \quad (5.57)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} (\langle x | k' \rangle)^* (\langle x | k \rangle) dx \quad (5.58)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} p_{k'}^*(x) p_k(x) dx. \quad (5.59)$$

- **Ejercicio:** Demuestre que también existe la resolución del operador identidad en el espacio de momentos,  $\hat{I}_k := \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle \langle k| dk$ .

Con todo este formalismo matemático que acabamos de mostrar podemos recurrir a la teoría de Heisenberg y calcular los vectores propios del operador Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  en la base de vectores propios de  $\hat{x}$ , es decir, nos gustaría encontrar los valores propios y vectores propios de la matriz  $H_{x'x} = \langle x' | \hat{\mathcal{H}} | x \rangle$ . Entonces tenemos que

$$H_{x'x} = \langle x' | \frac{\hat{p}^2}{2m} | x \rangle + \langle x' | V(\hat{x}) | x \rangle \quad (5.60)$$

$$= \frac{1}{2m} \langle x' | \hat{p}^2 \left( \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle \langle k| dk \right) | x \rangle + V(x) \delta(x - x') \quad (5.61)$$

$$= \frac{1}{2m} \langle x' | \left( \int_{-\infty}^{\infty} \hbar^2 k^2 |k\rangle \langle k| dk \right) | x \rangle + V(x) \delta(x - x') \quad (5.62)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k^2}{2\pi} e^{ik(x'-x)} dk \right) + V(x) \delta(x - x'). \quad (5.63)$$

El método que hemos descrito hasta el momento para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es exacto pero no implementable, es decir, como las partículas pueden ocupar cualquier posición  $x$ , tendríamos una matrix  $\mathcal{H}_{x'x}$  de dimensión infinita a la que hay que calcularle sus valores y vectores propios. Para llevar estas ideas a la práctica se hace necesario discretizar el espacio de posiciones y de momentos. El método resultante se conoce como Fourier Grid Hamiltonian Method<sup>1</sup>, algo así como “El método de discretización del Hamiltoniano en una malla de Fourier”. A continuación describimos el método que da lugar al algoritmo que se presenta en el anexo B.4

1. Se discretiza el espacio de posiciones  $x = \{x_{\min}, \dots, x_{\max}\}_{N_x}$ :

$$x_i = x_{\min} + \frac{x_{\max} - x_{\min}}{N_x - 1} \times i \quad (5.64)$$

$$= x_{\min} + \Delta x \times i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N_x - 1. \quad (5.65)$$

2. El número de puntos en el espacio de posiciones  $N_x$  define el número de puntos en el espacio de momentos  $N_k$  y el incremento  $\Delta k$ :

$$N_k = \frac{N_x - 1}{2}; \quad \Delta k = \frac{\pi}{N_k \Delta x} \quad (5.66)$$

3. La ecuación (5.63) adquiere la siguiente forma discreta

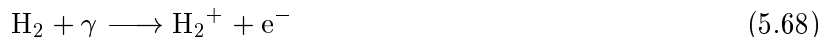
$$H_{ij} = \frac{\hbar^2}{m N_x \Delta x} \left( \sum_{\ell=1}^{N_k} (\ell \Delta k)^2 \cos(2\pi(i-j)\ell/N_x) \right) + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} \quad (5.67)$$

4. Teniendo la matrix  $H_{ij}$  de dimensión  $N_x \times N_x$  se calculan sus  $N_x$  valores propios  $E_i$  y sus  $N_x$  vectores propios  $|\psi_i\rangle$  de tal forma que se cumple  $\hat{\mathcal{H}}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$ .

<sup>1</sup>C. C. Marston and G. G. Balint-Kurti, “The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions”, *J. Chem. Phys.* **91**, 3571 (1989).

## 5.4 Paquetes de ondas vibracionales

En la sección anterior vimos cómo calcular las funciones de onda  $\chi_\nu(R)$  y las energías  $E_\nu$  para el movimiento vibracional del ion molecular  $\text{H}_2^+$ . En esta sección estudiaremos la dinámica molecular del movimiento vibracional del  $\text{H}_2^+$  que deja la ionización de la molécula  $\text{H}_2$ . Partimos de la fotorreacción química



Note la relación que hay entre esta fotorreacción y el primer experimento en la historia de Alice y Bob. Si la energía del fotón no es suficiente para alcanzar estados disociativos del  $\text{H}_2^+$  entonces el producto de reacción, el ion molecular  $\text{H}_2^+$ , quedará vibrando en su estado electrónico fundamental, el asociado al orbital molecular  $1s\sigma_g$ . Existirá entonces una amplitud de probabilidad de ionización para cada estado vibracional  $\nu$  del ion molecular  $\text{H}_2^+$ . Si denotamos el vector  $|0\rangle$  como el estado fundamental vibracional del  $\text{H}_2$  y los vectores  $|\nu\rangle$  como los estados vibracionales del  $\text{H}_2^+(1s\sigma_g)$ , entonces la amplitud de probabilidad de ionización al estado  $\nu$  será

$$a_\nu = \langle \nu | 0 \rangle. \quad (5.69)$$

Inmediatamente después de la ionización tendremos que el vector estado  $|\Psi(t)\rangle$  que describe la vibración del  $\text{H}_2^+$  será

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_\nu a_\nu |\nu\rangle e^{-iE_\nu t/\hbar}. \quad (5.70)$$

Al vector de estado de la ecuación (5.70) se le conoce como *paquete de ondas vibracionales*. En general un paquete de ondas es la combinación lineal o superposición de varias ondas estacionarias.

- **Ejercicio:** Verifique que el paquete de ondas de la ecuación (5.70) satisfase la ecuación de Schrödinger  $i\hbar\partial_t|\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}|\Psi(t)\rangle$ , donde  $|\nu\rangle$  son los vectores propios de  $\hat{\mathcal{H}}$ .

## 5.5 El teorema de Ehrenfest

Suponga que se tiene un operador lineal autoadjunto  $\hat{A}$  y que se desea conocer la derivada temporal de su valor esperado, es decir se quiere calcular  $d\langle\hat{A}\rangle/dt$ . Entonces tenemos que

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{d}{dt}\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle \quad (5.71)$$

$$= \langle\partial_t\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\partial_t\hat{A}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\hat{A}|\partial_t\Psi(t)\rangle \quad (5.72)$$

$$= \langle\Psi(t)|\frac{\hat{\mathcal{H}}}{-i\hbar}|\hat{A}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\hat{A}|\frac{\hat{\mathcal{H}}}{i\hbar}\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\partial_t\hat{A}|\Psi(t)\rangle \quad (5.73)$$

$$= \langle\Psi(t)|\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}\hat{A}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|-\frac{i}{\hbar}\hat{A}\hat{\mathcal{H}}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\partial_t\hat{A}|\Psi(t)\rangle \quad (5.74)$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle\Psi(t)|\hat{\mathcal{H}}\hat{A} - \hat{A}\hat{\mathcal{H}}|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\partial_t\hat{A}|\Psi(t)\rangle \quad (5.75)$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle\Psi(t)|[\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}]|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi(t)|\partial_t\hat{A}|\Psi(t)\rangle \quad (5.76)$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}]\rangle + \langle\partial_t\hat{A}\rangle \quad (5.77)$$

la ecuación (5.77) se conoce como el teorema de Ehrenfest<sup>2</sup> y guarda una estrecha relación con la segunda ley de Newton, veamos por qué. En los ejercicios del capítulo 2 se pidió demostrar la relación de conmutación  $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathcal{H}}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{\mathbf{p}}$ , su versión en una dimensión corresponde a  $[\hat{x}, \hat{\mathcal{H}}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}$ . Por lo tanto el conmutador

<sup>2</sup>P. Ehrenfest, “Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik“, *Z. Physik* **45**, 455 (1927).

de  $\hat{\mathcal{H}}$  con  $\hat{x}$  es  $\frac{\hbar}{im}\hat{p}$  y reemplazando en la expresión del teorema de Ehrenfest se obtiene

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{\mathcal{H}}, \hat{x}]\rangle + \langle\partial_t\hat{x}\rangle \quad (5.78)$$

$$= \frac{i}{\hbar}\left\langle\frac{\hbar}{im}\hat{p}\right\rangle \quad (5.79)$$

$$= \frac{1}{m}\langle\hat{p}\rangle \quad (5.80)$$

que es igual a

$$m\frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle = \langle\hat{p}\rangle, \quad (5.81)$$

es decir, el valor esperado del momento lineal es igual a la masa de la partícula por la variación temporal del valor esperado de la posición. Si se hace el conmutador de  $\hat{\mathcal{H}}$  con  $\hat{p}$  se obtiene

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}] = -\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}V(x) \quad (5.82)$$

que combinado con el teorema de Ehrenfest produce

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = \langle F \rangle, \quad (5.83)$$

donde

$$\langle F \rangle = -\left\langle\frac{d}{dx}V(x)\right\rangle \quad (5.84)$$

es el valor esperado de la fuerza.

## 5.6 Función de autocorrelación

Se define la función de autocorrelación  $C(t)$  de un paquete de ondas  $|\Psi(t)\rangle$  como

$$C(t) := \langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle. \quad (5.85)$$

Si se hace la transformada de Fourier de la función de autocorrelación  $C(t)$  entonces se obtiene

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}C(t)e^{i\omega t}dt \quad (5.86)$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle e^{i\omega t}dt \quad (5.87)$$

$$= \sum_{\nu}|a_{\nu}|^2\delta(\omega - \omega_{\nu}) \quad (5.88)$$

que no es otra cosa más que el espectro energético de  $|\Psi(t)\rangle$ , es decir, la colección de los valores propios de los estados de  $\mathcal{H}$  que conforman el paquete de ondas. Las intensidades relativas del espectro  $|a_{\nu}|^2$  revelan la población relativa de los estados propios de  $\mathcal{H}$ .

## 5.7 Evidencias experimentales de observables dinámicos

En esta sección estudiaremos la densidad de probabilidad  $\rho(x, t)$  y el flujo de probabilidad  $j(x, t)$  de un paquete de ondas vibracionales. Primero mostraremos un hecho curioso. Considere la delta de Dirac

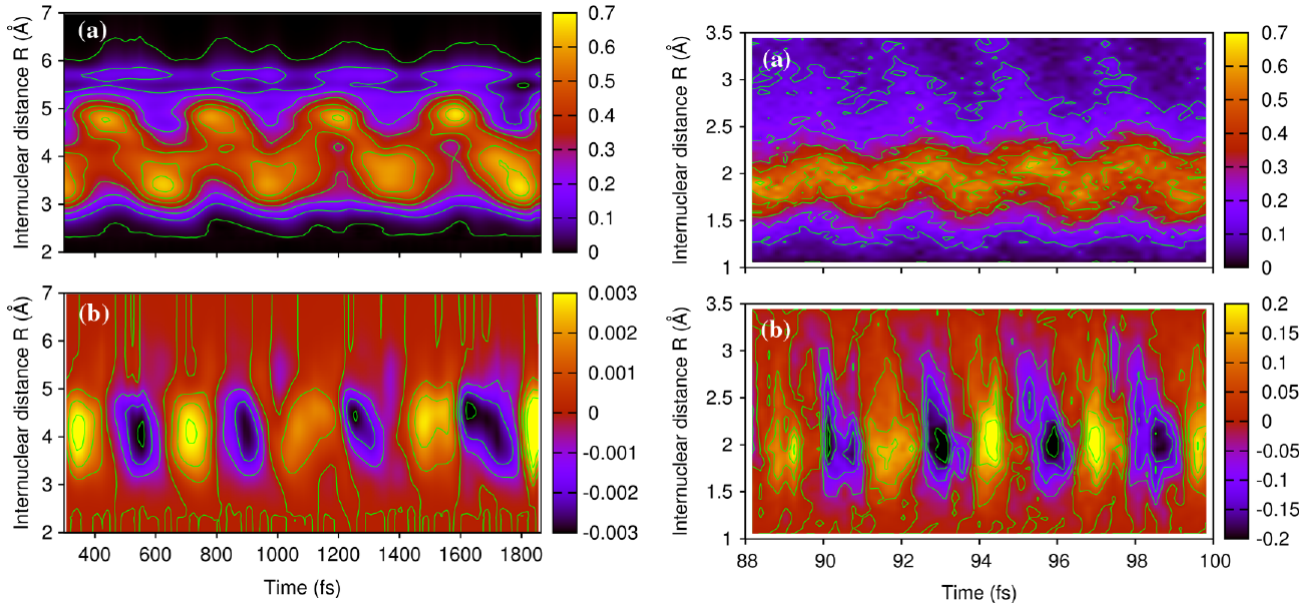


Figura 5.1: Izquierda: densidad de probabilidad (arriba) y flujo de probabilidad (abajo) de la molécula  $\text{Na}_2$  en el estado electrónico  $2^1\Pi_g$ . Derecha: densidad de probabilidad (arriba) y flujo de probabilidad (abajo) del ion molecular  $\text{D}_2^+$  en el estado electrónico  $X^2\Sigma_g^+$ . Figuras tomadas de: *Phys. Rev. Lett.* **111**, 153004 (2013).

$\delta(x - x')$  como un operador, luego su valor esperado sobre el estado  $|\Psi(t)\rangle$  será

$$\langle \delta(x - x') \rangle = \langle \Psi(t) | \delta(x - x') | \Psi(t) \rangle \quad (5.89)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x', t) \delta(x - x') \Psi(x', t) dx' \quad (5.90)$$

$$= |\Psi(x, t)|^2 \quad (5.91)$$

$$= \rho(x, t) \quad (5.92)$$

es decir, el valor esperado de la delta de Dirac  $\delta(x - x')$  resulta ser la densidad de probabilidad postulada por Born. En los años 2000 y 2006 se logró medir la densidad de probabilidad vibracional  $\rho(x, t)$  de la molécula  $\text{Na}_2(2^1\Pi_g)$ <sup>3</sup> y del ion molecular  $\text{D}_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ <sup>4</sup>, respectivamente. Como  $\rho(x, t)$  y  $j(x, t)$  están relacionadas a través de la ecuación de continuidad, es razonable pensar que se puede obtener  $j(x, t)$  a partir de  $\rho(x, t)$ . De hecho es posible. De la ecuación de continuidad se obtiene

$$j(x, t) = - \int_0^x \frac{\partial}{\partial t} \rho(x', t) dx' \quad (5.93)$$

cuando se asume que  $j(x, t) \rightarrow 0$  para  $x \rightarrow 0$  y para  $x \rightarrow \infty$ . Este esquema de integración de la ecuación de continuidad se empleó para deducir  $j(x, t)$  a partir de medidas experimentales<sup>5</sup>. Así, las cantidades dinámicas  $\rho(x, t)$  y  $j(x, t)$  se conocen para la molécula  $\text{Na}_2(2^1\Pi_g)$  y el ion molecular  $\text{D}_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ .

### 5.7.1 Explosión de Coulomb en el $\text{H}_2^+$

En la sección anterior vimos que es posible obtener las cantidades  $\rho(x, t)$  y  $j(x, t)$  de moléculas diatómicas. Para entender un poco cómo se logran realizar estas mediciones es necesario discutir lo que se conoce como

<sup>3</sup>T. Frohnmeyer, and T. Baumert, “”, *Appl. Pphys. B* **71**, 259 (2000).

<sup>4</sup>Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich, “Spatiotemporal Imaging of Ultrafast Molecular Motion: Collapse and Revival of the  $\text{D}_2^+$  Nuclear Wave Packet”, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 193001 (2006).

<sup>5</sup>J. Manz, J. F. Pérez-Torres, and Y. yang, “Nuclear Fluxes in Diatomic Molecules Deduced from Pump-Probe Spectra with Spatiotemporal Resolutions down to 5 pm and 200 asec”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 153004 (2013).



explosión de Coulomb. Una explosión de Coulomb se produce cuando en el interior de una molécula o un sólido se producen iones de igual carga, generalmente producto de la ionización múltiple de la materia. Cuando una molécula de  $\text{H}_2$  es doblemente ionizada se producen dos protones, naturalmente los protones liberan toda la energía potencial debida a la interacción de Coulomb en forma de energía cinética. La energía cinética de los protones generados se puede medir, por ejemplo en un espectrómetro de masas midiendo su tiempo de vuelo. Por conservación de la energía se tiene entonces que

$$E_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = \frac{1}{2}m_p v_A^2 + \frac{1}{2}m_p v_B^2 \quad (5.94)$$

donde  $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$  es la distancia internuclear justo en el momento de iniciar la explosión,  $v_A$  y  $v_B$  son la velocidad, respectivamente, del protón  $A$  y protón  $B$  después de la explosión. Midiendo entonces el tiempo de vuelo de cualquiera de los protones puede estimarse su velocidad y por tanto la energía potencial  $E_p$  en el momento de la ionización. Si se provoca la explosión de Coulomb por ionización sucesiva del  $\text{H}_2$  empleando dos pulsos láser, es decir, a través de las siguientes reacciones sucesivas



entonces es posible conociendo el tiempo de retraso  $\Delta t$  entre el primer pulso láser de fotones  $h\nu$  y el segundo pulso láser de fotones  $\gamma'$  reconstruir la distribución de probabilidad nuclear  $\rho(R, t)$  del  $\text{H}_2^+$  a partir de la energía potencial  $E_p$ . Por ejemplo, suponga que se conoce la energía potencial  $E_p(R(t_0))$  donde  $t_0$  indica que el pulso para ionizar el  $\text{H}_2$  y el  $\text{H}_2^+$  actúan al mismo tiempo (se superponen), entonces la explosión de Coulomb dará lugar a una energía cinética  $v(t_0)$ . Si ahora se retrasa el pulso que ioniza al  $\text{H}_2^+$  una cantidad  $\Delta t$  entonces tendremos que la ionización se llevará a cabo a una distancia internuclear posterior  $R(t_0 + \Delta t) > R(t_0)$  (ver figura 5.2), por lo tanto se dará una explosión de Coulomb de menor energía (ver ecuación (5.94)) que conlleva a una energía cinética menor consecuente con a una velocidad  $v(t_0 + \Delta t)$  menor. En la práctica una función de distribución de velocidades se obtiene para distintos tiempos de retraso  $f(v, \Delta t)$ . La distribución de probabilidad  $\rho(R, t)$  se calcula entonces a partir de la función de distribución  $f(v, \Delta t)$  mediante las transformaciones  $v \rightarrow \sqrt{e^2/(4\pi\epsilon_0 m_p R)}$  y  $\Delta t \rightarrow t$ .

## 5.8 Ejercicios

1. Utilice la función de prueba

$$\varphi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (5.97)$$

para calcular una aproximación a la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno empleando el teorema variacional. Recuerde que:

$$\nabla^2 f(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) f(r) \quad (5.98)$$

$$\int_0^\infty r^{2m} e^{-\alpha r^2} dr = \frac{(2m)! \sqrt{\pi}}{2^{2m+1} m! \alpha^{m+1/2}} \quad (5.99)$$

$$\int_0^\infty r^{2m+1} e^{-\alpha r^2} dr = \frac{m!}{2\alpha^{m+1}} \quad (5.100)$$

2. Los dos primeros estados del oscilador armónico son

$$\psi_0(x) = e^{-x^2} \quad (5.101)$$

$$\psi_1(x) = x e^{-x^2} \quad (5.102)$$

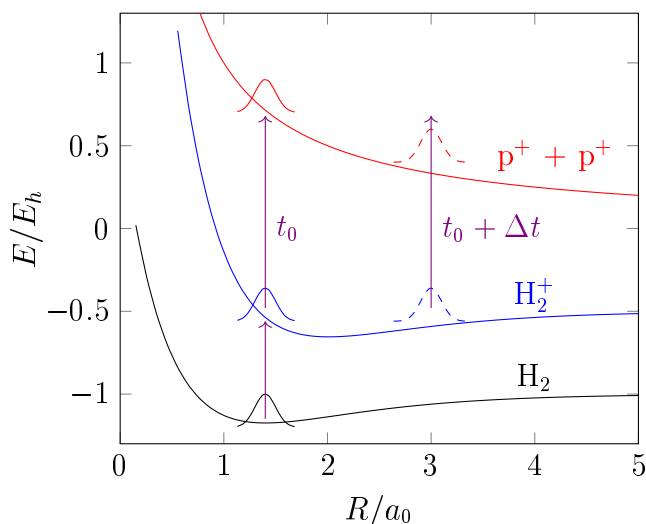


Figura 5.2: Esquema de doble ionización del  $\text{H}_2$ , en el eje  $x$  se representa la distancia internuclear  $R$  en unidades de  $a_0$  y en el eje  $y$  se representa la energía en unidades de  $E_h$ . El primer pulso láser ioniza la molécula según la fotorreacción  $\text{H}_2 + h\nu \longrightarrow \text{H}_2^+ + e^-$ , tiempo después un segundo pulso láser ioniza el ion molecular  $\text{H}_2^+$  según la fotorreacción  $\text{H}_2^+ + h\nu' \longrightarrow \text{p}^+ + \text{p}^+ + e^-$ . Note que la segunda ionización provoca lo que se conoce como explosión de Coulomb en la que dos protones se repelen mutuamente liberando toda la energía potencial en energía cinética. La energía cinética de los protones es medida con la técnica de tiempo de vuelo. El retraso temporal  $\Delta t$  entre el primer pulso láser y el segundo determina el momento en que se produce la explosión de Coulomb. Así, la energía cinética de los protones que se mide en función del tiempo de retraso  $\Delta t$  permite la reconstrucción de la distribución de probabilidad nuclear  $\rho(R, t)$  del ion molecular  $\text{H}_2^+$ .

3. Utilice el teorema de Ehrenfest para obtener la ecuación de continuidad en una dimensión:

$$\partial_t \rho(x, t) + \partial_x j(x, t) = 0, \quad (5.103)$$

donde

$$\rho(x, t) = \langle \delta(x - x') \rangle \quad (5.104)$$

$$j(x, t) = \frac{1}{m} \Re \{ \langle \delta(x - x') \hat{p} \rangle \}. \quad (5.105)$$

Curiosamente la versión del teorema de Ehrenfest para una partícula libre puede obtenerse a partir de las propiedades de la función  $\delta(x)$ , *Am. J. Phys.* **79**, 393 (2011).

4. Demuestre que:

$$\langle F \rangle = m \int_{-\infty}^{\infty} \partial_t j(x, t) dx. \quad (5.106)$$

5. Un isotópomero del  $\text{H}_2^+$  es el deuteruro de hidrógeno  $\text{HD}^+$ . Suponga que se miden las funciones dinámicas  $\rho(x, t)$  y  $j(x, t)$  del  $\text{HD}^+$ , donde  $x$  es la distancia internuclear H–D y  $t$  es el tiempo. Con ayuda de la función delta de Dirac  $\delta(x)$  y la propiedad  $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$  demuestre que:

$$\rho(x_d, t) = \frac{m_p + m_d}{m_p} \rho(x, t) \quad (5.107)$$

$$j(x_d, t) = -\frac{m_p + m_d}{m_p} j(x, t) \quad (5.108)$$

donde  $m_p$  y  $m_d$  son la masa del protón y deuterón, respectivamente,  $\rho(x_d, t)$  es la distribución de probabilidad y  $j(x_d, t)$  es el flujo de probabilidad de encontrar el núcleo de deuterio alrededor del punto  $x_d = -m_p x / (m_p + m_d)$ . Para más detalles ver: *J. Phys. Chem. A* **126**, 8918 (2022).

# Anexo A

## Espacios vectoriales

### A.1 Matrices

Sea  $A$  una matriz cuadrada, entonces

- $A$  es *ortogonal* si  $A^T A = I$ , donde  $A^T$  es la transpuesta de  $A$ . Por lo tanto la inversa  $A^{-1}$  es igual a  $A^T$ .  $I$  es la matriz identidad (diagonal de unos).
- $A$  es *simétrica* si  $A^T = A$ .
- $A$  es *antisimétrica* si  $A^T = -A$ .
- $A$  es *hermítica* o *autoadjunta* si  $A^\dagger = A$ , donde  $A^\dagger$  es la adjunta de  $A$  que se obtiene a través del complejo conjugado de su transpuesta  $A^\dagger = (A^T)^*$ .
- Si  $A$  es hermítica entonces se puede escribir como  $A = B + iC$  donde  $B$  es una matriz simétrica y  $C$  es una matriz antisimétrica.  $i = \sqrt{-1}$  es la unidad imaginaria.

Los valores propios de las matrices simétricas y de las matrices hermíticas son reales. Los valores propios reales de las matrices antisimétricas son todos cero.



# Anexo B

## Programas en Python

### B.1 Algoritmo de teleportación cuántica

A continuación se presenta el algoritmo de teleportación que se puede implementar en Quiskit/Python. Más información sobre Quiskit en: <https://qiskit.org/>

---

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from qiskit import QuantumCircuit, QuantumRegister, ClassicalRegister
from qiskit.quantum_info import Statevector
from qiskit_aer import AerSimulator
from qiskit.visualization import plot_histogram, plot_bloch_multivector
a=-0.5
b=np.sqrt(1-a**2)
print(' |a|^2=',a**2,' |b|^2=',b**2)
qr = QuantumRegister(3, name='q')
crx, crz = ClassicalRegister(1,name='crx'), ClassicalRegister(1,name='crz')
qc = QuantumCircuit(qr, crz, crx)
qc.initialize([a,b],0) #Creates Alice's atom H*
qc.initialize([0, 1/np.sqrt(2), 1/np.sqrt(2), 0], [1,2]) #Creates EPR pair
qc.cnot(0,1) #RF waves
qc.h(0) #UV-Vis
#Bob builds up H* state
qc.barrier()
qc.measure(1,1)
qc.x(2)
qc.x(2).c_if(crx,1)
qc.barrier()
qc.measure(0,0)
qc.z(2).c_if(crz,1)
##
print(qc.draw(initial_state=True,filename='AliceBob.txt',
              vertical_compression='low')) #Prints circuit
##
sim = AerSimulator()
qc.save_statevector()
job = sim.run(qc,shots=1000,memory=False)
state = job.result().get_statevector()
```

```
print(state)
counts = job.result().get_counts()
print(counts)
plot_histogram(counts)
plt.show()
```

---

## B.2 Propagación temporal de la ecuación de Schrödinger

Algoritmo para propagar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sistema: átomo de hidrógeno, estados 1s y 2p en presencia de un pulso de radiación electromagnética.

---

```

import numpy as np
from scipy.integrate import solve_ivp
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import cm
from matplotlib.ticker import LinearLocator

tau = 413.41*1.885
A0 = 0.13; w = 0.375; t0 = 0
def field(t):
    field = A0 * np.sin( np.pi*t/tau)**2 * np.cos(w*(t-tau/2))
    return field
def deriv_vec(t, y):
    dip = -np.sqrt(2)*2**7/3**5
    A = field(t)
    Hint = np.array([[0+0j, 0+1j*A*np.exp(1j*(-0.5+0.125)*t-np.pi/2)*dip],
                     [0+1j*A*np.exp(1j*(-0.125+0.5)*t-np.pi/2)*dip, 0+0j]])
    return Hint @ y
tf = tau
t = np.linspace(0, tf, 1001)
result = solve_ivp(deriv_vec, [0, tf], np.array([1+0j, 0+0j]), t_eval=t)
a = result.y[0,:]; b = result.y[1,:]
p1 = (a*np.conj(a)).real; p2 = (b*np.conj(b)).real; norma = p1+p2
print(a[0], b[0])
print('a_=', a[-1], 'b_=', b[-1])
print(p1[-1].real, p2[-1].real, norma.real)
print(np.real(a[-1]*a[-1].conjugate()))
print(np.real(b[-1]*b[-1].conjugate()))
plt.xlabel('Time/_\hbar^{-1}')
plt.plot(t, p1, t, p2)
plt.plot(t, field(t))
plt.show()

Z = 1 # atomic number
def dRad(r, a, b, t):
    r = np.sqrt(z*z)
    Z = 1 # atomic number
    R1s = 2*(Z)**(3/2)*np.exp(-Z*r); R2p0 = 1/np.sqrt(3)*(Z/2)**(3/2)*(Z*r)*np.exp(
    Y00 = 1/np.sqrt(4*np.pi); Y10 = np.sqrt(3/(4*np.pi))*np.sign(z) #np.cos(theta)
    F1s = R1s*Y00; F2p0 = R2p0*Y10
    dis = np.real(a*a.conjugate())*F1s**2 + np.real(b*b.conjugate())*F2p0**2 + 2*np
    dis = dis*r**2
    return dis

z = np.linspace(-10, 10, 300); r = np.sqrt(z*z)
plt.rcParams['font.size'] = 12 # Set global font size
fig, ax = plt.subplots(figsize=(4,3)); plt.subplots_adjust(left=0.20, right=0.95, b
ax.set_xlabel('$z/a_0$'); ax.set_ylabel('$r^2 \backslash \rho(0,0,z)$')

```

```

#c1 = a[-1]; c2 = b[-1];
c1 = 1/2; c2 = np.sqrt(3)/2
ax.plot(z, dRad(z,c1,c2,tau), 'k-',
        z, dRad(z,c1,c2,-0.25*np.pi*8/3-tau), 'k—',
        z, dRad(z,c1,c2,-0.50*np.pi*8/3-tau), 'k—',
        z, dRad(z,c1,c2,-0.75*np.pi*8/3-tau), 'k—',
        z, dRad(z,c1,c2,-1.00*np.pi*8/3-tau), 'k—',
#        z, 0.5*r**2*(2*(Z)**(3/2)*np.exp(-Z*r))**2, 'r-',
#        z, 0.5*r**2*(1/np.sqrt(3)*(Z/2)**(3/2)*(Z*z)*np.exp(-Z*r/2))**2, 'b-',
    )
plt.savefig('dRad.pdf')
plt.cla()

fig, ax = plt.subplots(subplot_kw={"projection": "3d"})
r = np.linspace(0, 10, 300); t = np.linspace(0, 20, 300)
r,t = np.meshgrid(r,t)
surf = ax.plot_surface(r, t, dRad(r,a[-1],b[-1],tau+t), cmap=cm.coolwarm, linewidth=0)
plt.savefig('surface.pdf')

def dAng(theta,a,b,t):
    r = 1
    F1s = 2*(Z)**(3/2)*np.exp(-Z*r) * 1/np.sqrt(4*np.pi)
    F2p0 = 1/np.sqrt(3)*(Z/2)**(3/2)*(Z*r)*np.exp(-Z*r/2) * np.sqrt(3/(4*np.pi))*np
    dis = np.real(a*a.conjugate())*F1s**2 + np.real(b*b.conjugate())*F2p0**2 + 2*np
    dis = dis*r**2*np.sin(theta)
    return dis
theta = np.linspace(0, np.pi, 300)
plt.rcParams['font.size'] = 12 # Set global font size
fig, ax = plt.subplots(subplot_kw={'projection': 'polar'}, figsize=(3,4.2)); plt.subplots_adjust(
ax.set_thetamin(0); ax.set_thetamax(180); #ax.set_rmax(1)
ax.set_theta_zero_location("N"); ax.set_theta_direction(-1) #or 1 for counterclockwise
ax.set_ylabel("$\\rho(\\theta)$", labelpad=-17)
ax.set_title("$|\\Omega_{\\kappa| m_j}|(\\theta)|^2$")
ax.plot(theta, dAng(theta,a[-1],b[-1],tau), 'k-')
ax.grid(True)
plt.savefig('dAng.pdf')

```

---



## B.3 Discretización del Hamiltoniano Dirac-Coulomb en una malla de Fourier

A continuación se presenta el algoritmo FGHM relativista escrito en **Python**:

---

*# E. Layton and S-I Chu, Chem. Phys. Lett. 186, 100 (1991)*

```

import numpy as np
from scipy.linalg import eig
import matplotlib.pyplot as plt
from sympy.physics.quantum.cg import wigner_3j

la = np.exp(1.0); c = 137.0359990840

def eigen(Z,kappa,N,m):
    print( 'kappa',kappa)
    tmin = -16.0
    tmax = 6.0
    dt = (tmax-tmin)/(N-1)
    t = np.empty((N))
    h11 = np.empty((N,N)); h11[:, :] = 0.0
    h12 = np.empty((N,N)); h12[:, :] = 0.0
    h21 = np.empty((N,N)); h21[:, :] = 0.0
    h22 = np.empty((N,N)); h22[:, :] = 0.0
    H = np.empty((2*N,2*N)); H[:, :] = 0.0
    S = np.empty((2*N,2*N)); S[:, :] = 0.0
    for i in range(N):
        t[i] = tmin + i*dt
        r = la**t[i]
        h11[i,i] = -Z/c + m*c*r
        h12[i,i] = kappa*1.0
        h21[i,i] = kappa*1.0
        h22[i,i] = -Z/c - m*c*r
    for i in range(N):
        for j in range(N):
            acum = 0.0
            for k in range(int((N-1)/2)):
                acum = acum + k*np.sin(2*np.pi*k*(i-j)/N)
            h12[i,j] = h12[i,j] + (4*np.pi/(dt*N**2))*acum
            h21[i,j] = h21[i,j] - (4*np.pi/(dt*N**2))*acum
    for i in range(N):
        for j in range(N):
            H[i,j] = h11[i,j]
            H[i,j+N] = h12[i,j]
            H[i+N,j] = h21[i,j]
            H[i+N,j+N] = h22[i,j]
        S[i,i] = la**t[i]/c
        S[i+N,i+N] = la**t[i]/c
    H = H*np.log(la)
    S = S*np.log(la)
    E,C = eig(H,S)
    idx = np.argsort(E)

```

```
E = E[idx] - m*c**2  
C = C[:,idx]  
return t,E,C
```

```
Z = 1; N = 201; m = 1.0  
k = -1; t,E,C1s = eigen(Z,k,N,m); print('E',E[N])  
k = +1; t,E,C2pm = eigen(Z,k,N,m); print('E',E[N+1])  
k = -2; t,E,C2pp = eigen(Z,k,N,m); print('E',E[N])
```

---

## B.4 Discretización del Hamiltoniano no relativista en una malla de Fourier

A continuación se presenta el algoritmo FGHM escrito en **Python**:

---

```
# C. C. Marston and G. G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. 91, 3571 (1989)
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
#Variables de entrada
mass = 1
xmin = -5.0
xmax = 5.0
Nx = 101
#Cantidades escalares
dx = (xmax-xmin)/(Nx-1)
Np = int((Nx-1)/2)
dp = (2.0*np.pi)/((Nx-1)*dx)
#Cantidades vectoriales
x = np.empty(Nx)
V = np.empty(Nx)
for i in range(Nx):
    x[i] = xmin+i*dx
#Cantidades matriciales
T = np.empty((Nx,Nx))
H = np.empty((Nx,Nx))
#Funci'on de energ'ia potencial
def potosc(ka,x):
    V = 0.5*ka*x**2
    return V
def pot2well(k1,k2,x):
    V = -k1*x**2 + k2*x**4
    return V
#FGH-method
for i in range(Nx):
    for j in range(Nx):
        T[i,j]=0.0
        for k in range(Np):
            T[i,j] = T[i,j] + ((k+1)*dp)**2*np.cos((k+1)*dp*(x[j]-x[i]))
            T[i,j] = T[i,j] /((Nx-1)*mass)
            H[i,j] = T[i,j]
            if i == j:
                V[i] = pot2well(0.5,0.025,x[i])
                H[i,i] = H[i,i] + V[i]
E,C = np.linalg.eig(H)
idx = np.argsort(E)
E = E[idx]
C = C[:,idx]
F = 3*C + E
for i in range(5):
    print(" {0:.3 f}" .format(E[i]))
plt.plot(x,V[:,],x,F[:,0],x,F[:,1],x,F[:,2],x,F[:,3],x,F[:,4],x,F[:,5])
```

```
plt.show()
```

---