



# Solución a la Ecuación de Schrodinger con potencial de Morse

Utilizando el Método de  
Perturbaciones

Mateo Jiménez S.

November 9, 2023





# Potencial De Morse

*Definición y Características*





## Descripción de Interacción Intermolecular

El potencial de Morse, nombrado debido al físico Philip M. Morse, es un modelo de interacción interatómica para la energía potencial de una molécula diatómica. Es una mejor aproximación a la estructura vibracional de la molécula que el oscilador armónico cuántico ya que:

- Incluye explícitamente los efectos de la ruptura de enlaces, como la existencia de estados no ligados.
- Da cuenta de la anarmonicidad de los enlaces reales y de la probabilidad de la transición no-cero para los sobretonos y las bandas de combinación.
- Puede Usarse para modelar otras interacciones como la interacción superficie átomo.



## Módelo Matemático

El potencial de Morse está descrito por la siguiente ecuación matemática [1]:

$$V(x) = D_e \left(1 - e^{-\beta(r-r_e)}\right)^2$$

Donde  $r$  es la distancia entre los átomos,  $r_e$  es la distancia de enlace de equilibrio (la cual en este trabajo se tomará como cero),  $D_e$  es la profundidad del pozo (relacionado con la energía de disociación) y  $\beta$  es una variable que controla el ancho del pozo. El cual tiene como autoenergías para los primeros autoestados [2],

$$E_n = \hbar \left( \beta \sqrt{\frac{2D_e}{m}} \right) (n + 1/2) - \frac{\hbar^2}{4D_e} \left( \beta^2 \frac{2D_e}{m} \right) (n + 1/2)^2$$



## Relación del Potencial de Morse con el Oscilador Armónico

El Potencial de Morse, puede ser considerado una perturbación del oscilador armónico (bajo ciertos parámetros). Si consideramos una expansión en series de Taylor del potencial, obtendrémos que:

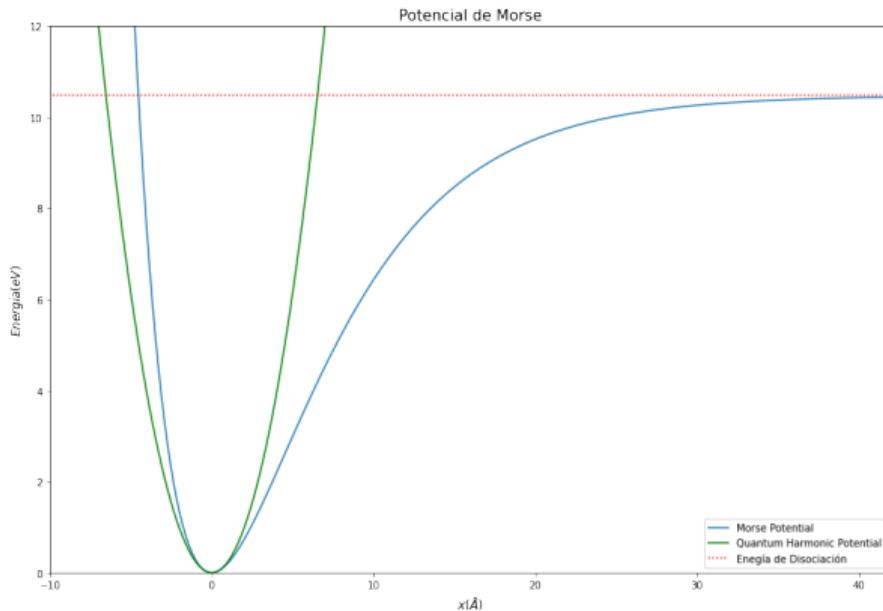
$$V(x) = D_e \left( \beta^2 x^2 - \beta^3 x^3 + \frac{7}{12} \beta^4 x^4 - \frac{1}{4} \beta^5 x^5 + \frac{31}{360} \beta^6 x^6 - \frac{1}{40} \beta^7 x^7 + \mathcal{O}(x^8) \right)$$

Al considerar los términos de orden 4 o menos junto al término cinético, y definiendo  $\omega_0 = \sqrt{2D_e\beta^2/m}$ , tendremos que:

$$H^{(0)} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \quad , \quad H^{(1)} = -D_e \beta^3 x^3 + \frac{7D_e}{12} \beta^4 x^4$$



# Relación del Potencial de Morse con el Oscilador Armónico





## Relación del Potencial de Morse con el Oscilador Armónico

Utilizando que,

$$\hat{x}^3 = \left( \frac{\hbar}{2m\omega_0} \right)^{3/2} \left( \hat{a} + \hat{a}^\dagger \right)^3, \quad \hat{x}^4 = \left( \frac{\hbar}{2m\omega_0} \right)^2 \left( \hat{a} + \hat{a}^\dagger \right)^4$$

y,

$$\left( \hat{a} + \hat{a}^\dagger \right)^3 = \hat{a}^3 + 3 \left( \hat{N} + 1 \right) \hat{a} + 3\hat{N}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^{\dagger 3},$$

$$\left( \hat{a} + \hat{a}^\dagger \right)^4 = \hat{a}^4 + \hat{a}^2 \left( 4\hat{N} - 2 \right) \left( 6\hat{N}^2 + 6\hat{N} + 3 \right) + \hat{a}^{\dagger 2} \left( 4\hat{N} + 6 \right) + \hat{a}^{\dagger 4},$$

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$$



## Relación del Potencial de Morse con el Oscilador Armónico

Además, de que la energía del oscilador armónico no perturbado, con frecuencia  $\omega_0$  es,

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega_0 (n + 1/2)$$

y, las reglas de selección para cada caso, llegamos a que,

$$E_n^{(1)} = \langle n | H^{(1)} | n \rangle = \frac{7\hbar^2\beta^2}{16m} (v + 1/2)^2 + \frac{7\hbar^2\beta^2}{64m},$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | H^{(1)} | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{3\hbar^2\beta^2}{8m} (v + 1/2)^2 + \frac{\hbar^2\beta^2}{6m}$$



## Relación del Potencial de Morse con el Oscilador Armónico

Por lo que, la corrección de la perturbación a la energía, da como resultado,

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \\&= \hbar\omega_0(n + 1/2) + \frac{7\hbar^2\beta^2}{16m}(v + 1/2)^2 + \frac{7\hbar^2\beta^2}{64m} + \frac{3\hbar^2\beta^2}{8m}(v + 1/2)^2 + \frac{\hbar^2\beta^2}{6m} \\&= \hbar\omega_0(n + 1/2) + \frac{13\hbar^2\beta^2}{16m}(v + 1/2)^2 + \frac{53\hbar^2\beta^2}{192m}\end{aligned}$$

Para mayor detalle, consultar [Solutions to Problem Set 6 \[3\]](#).



# Métodos Computacionales Utilizados

*Teoría de Perturbaciones y  
Diferencias Finitas*





## Métodos Computaciones Utilizados

Lo más importante a la hora de realizar tanto como Diferencias Finitas, como el método de perturbaciones fue adimensionalizar las ecuaciones, así como los parámetros utilizados. Para adimensionalizar las energías y la ecuación de Schrödinger se utilizó la **Unidad de Energía Rydberg**, y para las unidades de longitud **El Radio de Bohr**, los cuales estan dados por,

$$Ry = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \approx 2.179872 \times 10^{-18} J \approx 13.6057 eV$$

y,

$$a_0 \approx 5.2918 \times 10^{-11} m \approx 0.52918 \text{ \AA}$$

Respectivamente.



## Métodos Computaciones Utilizados

Por lo que la ecuación de Schrödinger, queda de la siguiente forma después dividir por  $Ry$  y algunos procesos algebráicos,

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + D'_e \left( 1 - e^{-\beta' x'} \right) \right] \psi = E' \psi$$

Donde,

$$x' = \frac{x}{a_0} \quad , \quad D'_e = \frac{D_e}{Ry} \quad , \quad \beta' = \beta a_0 \quad \text{y} \quad E' = \frac{E}{Ry}$$

y, de manera numérica,

$$D_e = 10.474 \text{eV} \quad \text{y} \quad \beta = 0.153 \text{\AA}$$



## Método de Perturbaciones

Para el método de perturbaciones, se utilizó la corrección de energías a 3<sup>er</sup> orden, y la corrección de autofunciones hasta 2<sup>do</sup> orden, las cuales estaban dados por,

$$E_n^{(1)} = \langle n | H^{(1)} | n \rangle \quad , \quad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | H^{(1)} | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$E_n^{(3)} = \sum_{k \neq n} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | H^{(1)} | m \rangle \langle m | H^{(1)} | k \rangle \langle k | H^{(1)} | n \rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) \left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)} - \langle n | H^{(1)} | n \rangle \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | H^{(1)} | m \rangle|^2}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2}$$



## Método de Perturbaciones

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | H^{(1)} | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k\rangle$$

$$\begin{aligned} |n^{(2)}\rangle &= \sum_{k \neq n} \sum_{m \neq n} \left( \frac{\langle k | H^{(1)} | m \rangle \langle m | H^{(1)} | n \rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right) \left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} - \frac{\langle n | H^{(1)} | n \rangle \langle k | H^{(1)} | n \rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)^2} \right) |k\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \frac{\langle n | H^{(1)} | k \rangle \langle k | H^{(1)} | n \rangle}{\left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right)^2} |n\rangle \end{aligned}$$



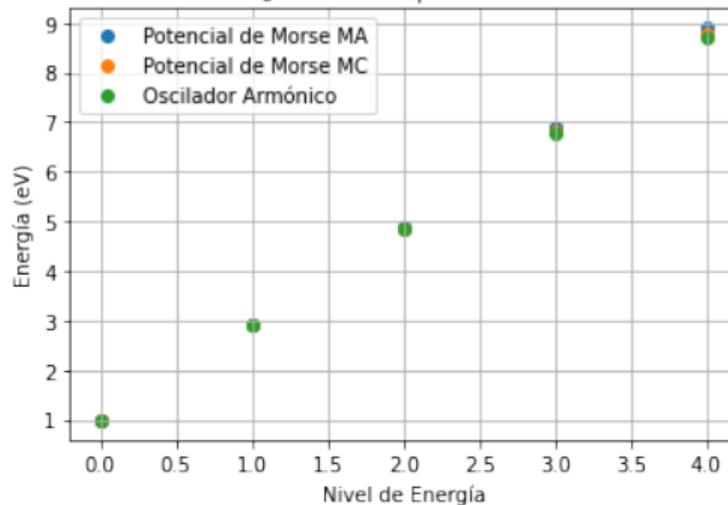
# Resultados



# Solución Potencial de Morse con Método de Perturbaciones

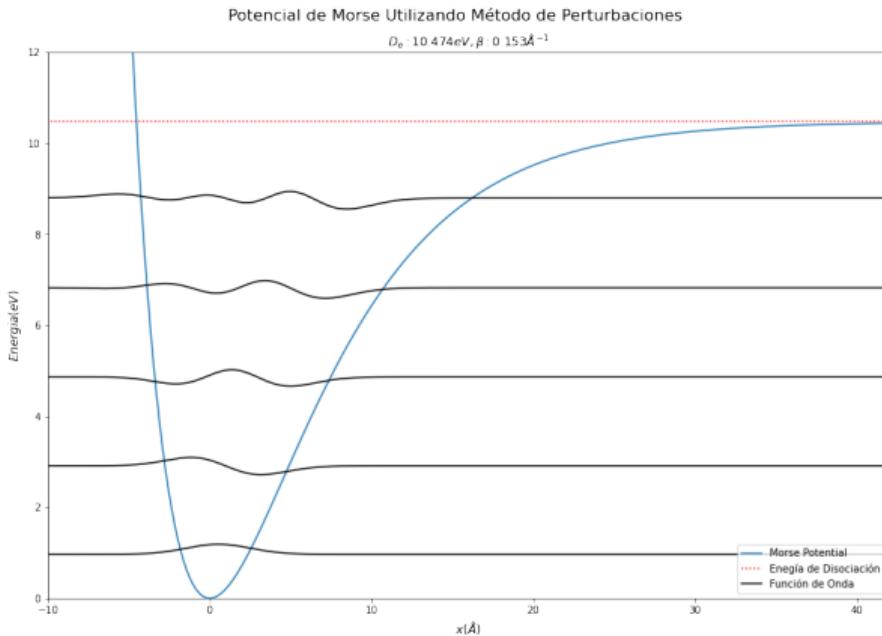
Energías del Oscilador Armónico Vs Potencial de Morse

$$D_e : 10.474 \text{ eV}, \beta : 0.153 \text{ \AA}^{-1}$$



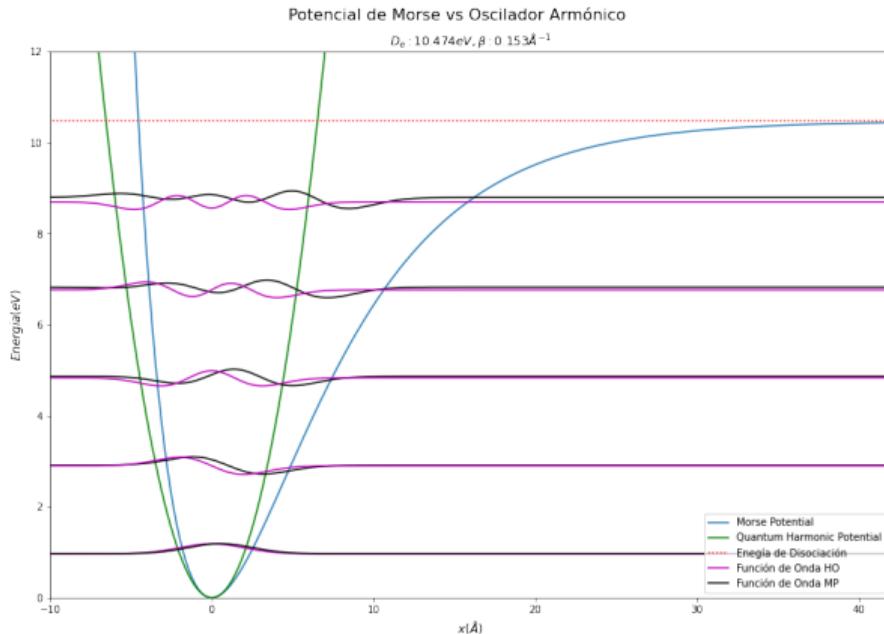


# Solución Potencial de Morse con Método de Perturbaciones



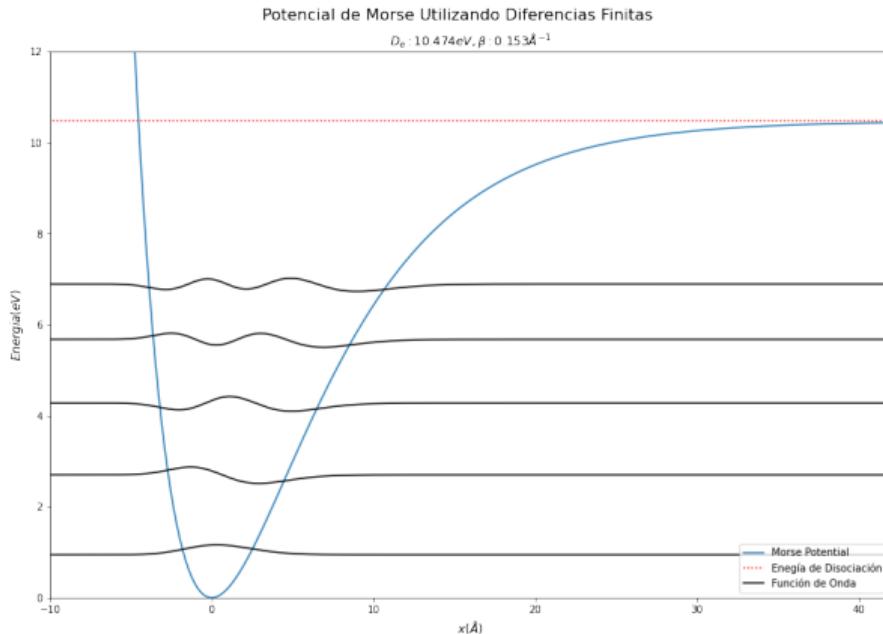


# Potencial de Morse vs Oscilador Armónico



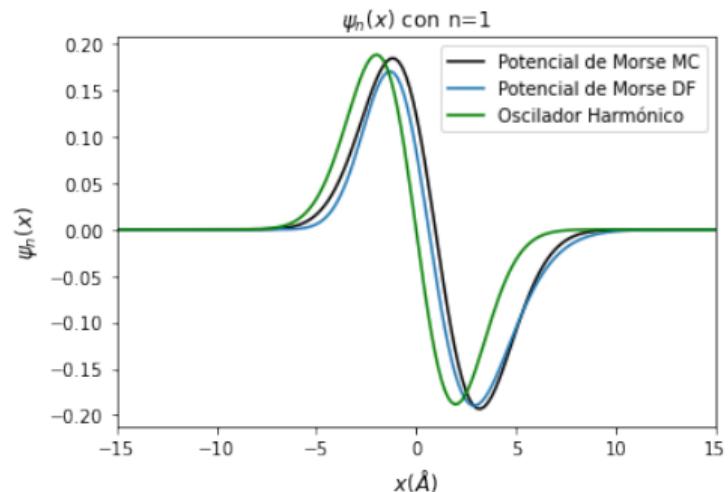
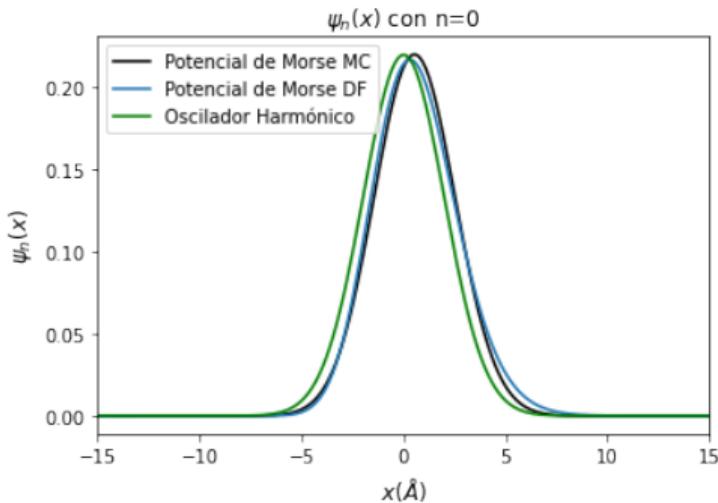


# Solución Potencial de Morse con Diferencias Finitas



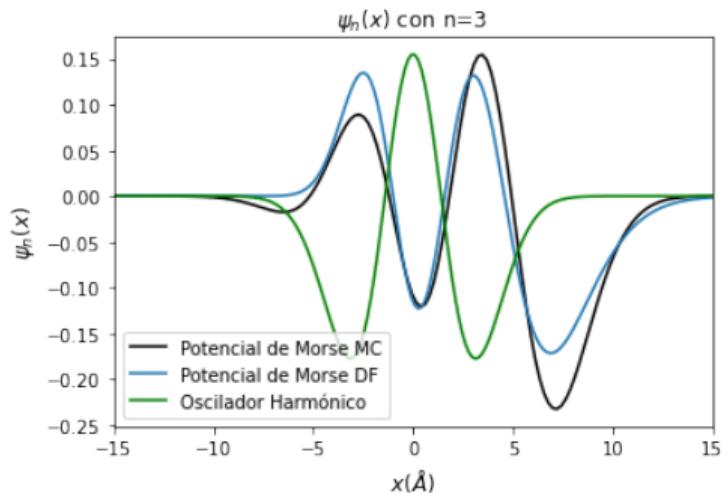
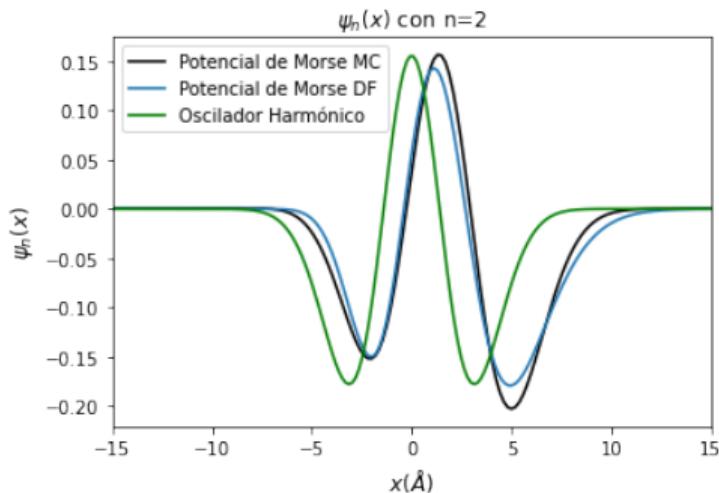


## Autofunciones Obtenidas



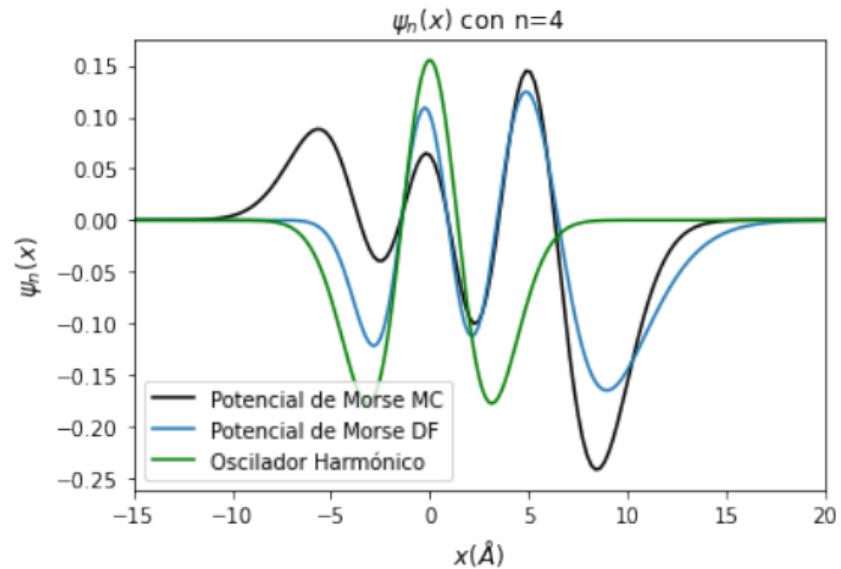


## Autofunciones Obtenidas



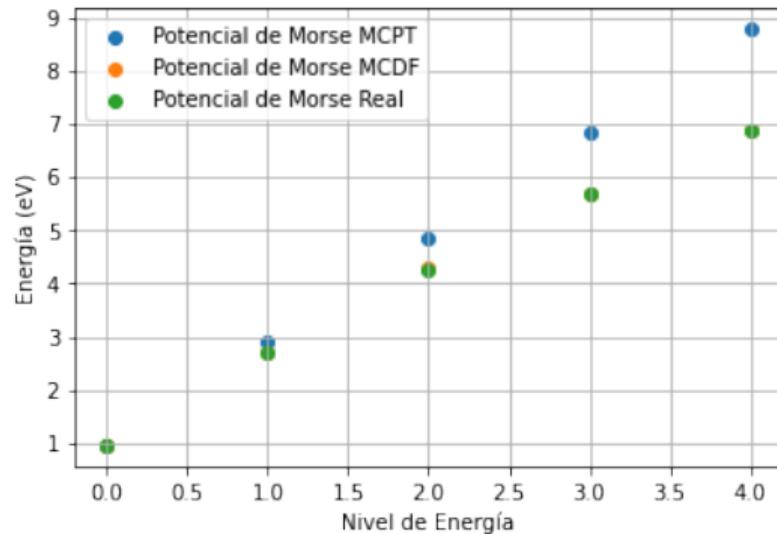


## Autofunciones Obtenidas





# Comparación de Energías del Potencial de Morse con los Métodos Utilizados





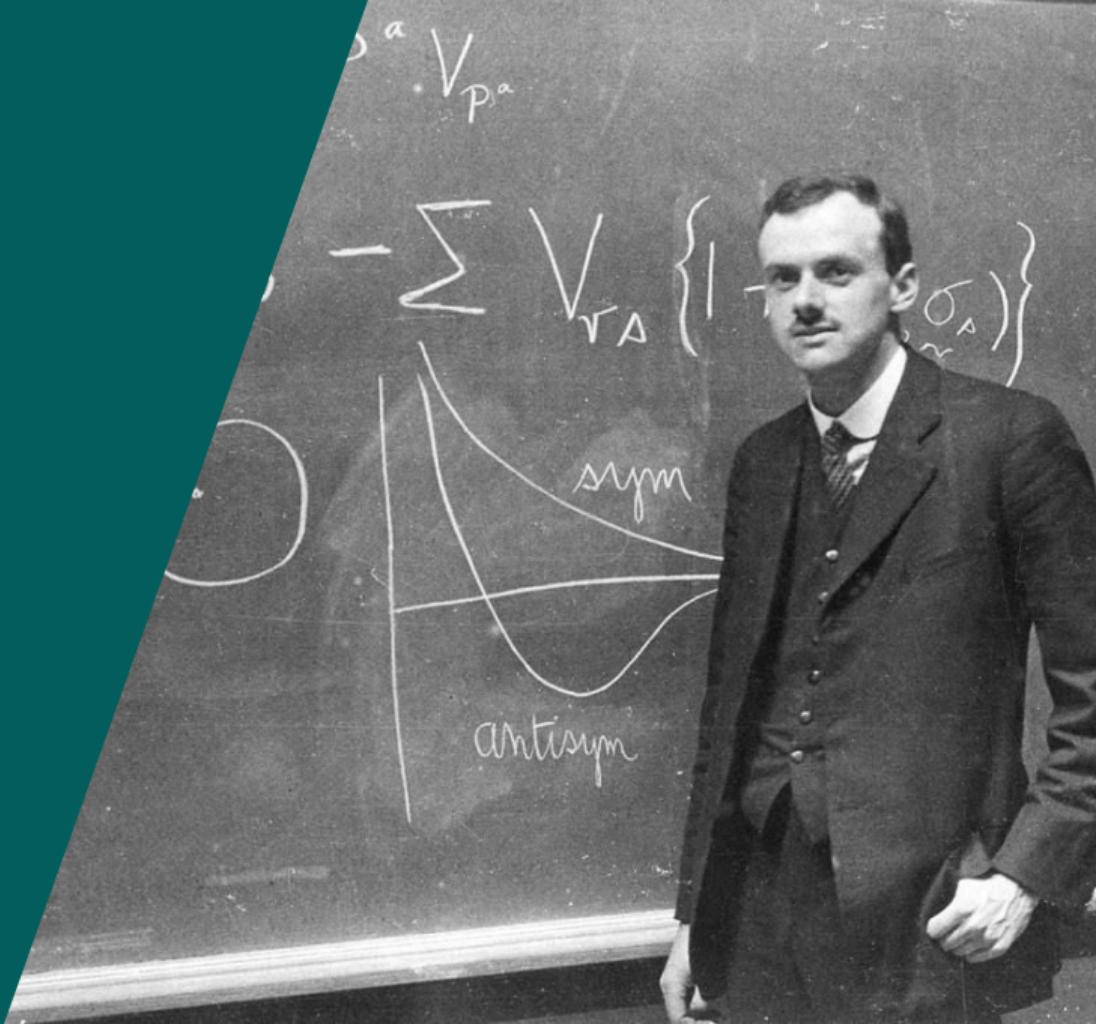
## Comparación de Energías del Potencial de Morse con los Métodos Utilizados

E.L	E Real (eV)	E MC (eV)	E DF (eV)	ER MC (%)	ER DF (%)
0	0.9442	0.9691	0.9457	2.635	0.152
1	2.6989	2.9119	2.7021	7.893	0.121
2	4.2752	4.8643	4.2788	13.781	0.086
3	5.6731	6.8256	5.6763	20.316	0.058
4	6.8926	8.7942	6.8951	27.589	0.036

Table: Comparación de Energías con Errores Relativos



## Conclusiones y Agradecimientos





## Referencias

- [1] P. M. Morse, "Diatomeric Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels," *Physical Review*, vol. 34, no. 1, pp. 57–64, Jul. 1929, doi: <https://doi.org/10.1103/physrev.34.57>.
- [2] Jens Peder Dahl, Michael Springborg; The Morse oscillator in position space, momentum space, and phase space. *J. Chem. Phys.* 1 April 1988; 88 (7): 4535–4547, doi: <https://doi.org/10.1063/1.453761>
- [3] "Physical Chemistry — Chemistry," MIT OpenCourseWare.  
<https://ocw.mit.edu/courses/5-61-physical-chemistry-fall-2017/> (accessed May 02, 2023).
- [4] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-relativistic theory*. Oxford: Pergamon Press, 1977.



Muchas Gracias!