

Tópicos de Química y Física Cuántica Computacional

# Introducción al Método de Hartree-Fock

Material de apoyo

Juan Diego Chang<sup>1</sup>

Rony Letona<sup>2</sup>

Giovanni Ramírez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escuela de Ciencias Físicas y Matemáticas - Instituto de Investigación en  
Ciencias Físicas y Matemáticas

<sup>2</sup>Facultad de Farmacia - Escuela de Química - Departamento de Fisicoquímica  
- Unidad de Química Computacional  
Universidad de San Carlos de Guatemala



# Prefacio

Este documento nace por la iniciativa de Juan Diego de dar unas notas de clase para el curso *Introducción al Método Hartree-Fock* que fuera organizado en conjunto por el Grupo de Física de la Materia Condensada del Instituto de Investigación en Física y Matemáticas (ICFM) de la Escuela de Ciencias Físicas y Matemáticas (ECFM) y también por la Unidad de Química Computacional del Departamento de Fisicoquímica de Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia (FCQF).

El objetivo del curso es presentar el Método de Hartree-Fock como una alternativa para el cálculo de algunas propiedades de los sistemas cuánticos de muchos cuerpos, por ejemplo sistemas cristalinos de interés en materia condensada o sistemas moleculares de interés en la química cuántica.

Este es un curso avanzado, destinado a estudiantes que quieran profundizar en las distintas técnicas que se utilizan tanto en la física cuántica como en la química cuántica. Es por ello que el curso completo está enfocado para dos grupos de muy específicos de estudiantes de Licenciatura: para estudiantes de la FCQF que ya hayan aprobado los cursos de Fisicoquímica y Matemática IV, también para estudiantes de la ECFM que hayan aprobado los cursos de Mecánica Cuántica. La primera parte del curso trata sobre algunos conceptos de Mecánica Cuántica, estos conceptos fueron elegidos de modo de sirvan como un repaso y nivelación.

Por otro lado, la segunda parte trata específicamente del Método Hartree-Fock por lo que estudiantes de posgrado podrían saltarse los ejercicios de la parte introductoria, sin embargo recomendamos revisarlos con el fin de aprovechar los ejemplos y explicaciones. La última parte consiste en una implementación del Método utilizando Python y puede ser usada como fuente de consulta.

¡Esperamos que disfruten del curso!

Juan Diego Chang  
Rony Letona  
Giovanni Ramírez



# Índice general

<b>1. Preliminares histórico-experimentales</b>	<b>7</b>
1.1. Algunos conceptos previos de Mecánica Clásica . . . . .	7
1.1.1. Mecánica lagrangiana . . . . .	7
1.1.2. Multiplicadores de Lagrange . . . . .	9
1.1.2.1. Método general . . . . .	9
1.1.2.2. Ejemplo sencillo . . . . .	10
1.1.2.3. Aplicación en física . . . . .	10
1.1.3. Mecánica hamiltoniana . . . . .	11
1.2. Algunos conceptos básicos de matemáticas . . . . .	12
1.3. Radiación de cuerpo negro . . . . .	12
1.4. Efecto fotoeléctrico . . . . .	15
1.5. Teoría de De Broglie . . . . .	16
<b>2. Teoría de Schrödinger</b>	<b>19</b>
2.1. Teoría de Schrödinger . . . . .	19
2.1.1. La partícula en una caja . . . . .	20
2.1.2. Oscilador armónico simple . . . . .	22
2.1.2.1. Problema clásico . . . . .	22
2.1.2.2. Problema cuántico . . . . .	22
2.1.3. Interpretación estadística de la función de onda . . . . .	28
2.1.3.1. Valor promedio . . . . .	28
2.1.3.2. Varianzas y desviación estándar . . . . .	29
2.1.4. Momentum lineal . . . . .	29
2.1.5. Evolución en el tiempo . . . . .	30
2.2. Cuantización de Bohr-Sommerfeld . . . . .	30
2.2.1. Partícula en una caja unidimensional . . . . .	31
2.2.2. Oscilador armónico simple . . . . .	31
2.2.3. Átomo de Bohr . . . . .	32
2.2.3.1. Emisión y absorción de la luz por los átomos . . . . .	34
2.2.3.2. Funciones de onda del átomo de hidrógeno . . . . .	34
2.3. Problema de la intensidad de las líneas (Heisenberg, Jordan, Born) . . . . .	35
<b>3. Método variacional en Mecánica Cuántica</b>	<b>37</b>
3.1. Teoría . . . . .	37
3.2. Ejemplo: el estado fundamental del átomo de helio . . . . .	39
<b>4. Notación de Dirac</b>	<b>43</b>
<b>5. Gas libre de Fermi y el modelo de electrón simple</b>	<b>47</b>
<b>6. El Método Hartree-Fock</b>	<b>49</b>

<b>A. Implementación del método de Hartree-Fock</b>	<b>55</b>
A.1. Código . . . . .	55
A.2. Diagrama de flujo . . . . .	64
<b>B. Ejercicios de complemento</b>	<b>67</b>
B.1. La partícula en una caja . . . . .	67
B.2. El oscilador armónico . . . . .	68
B.3. El átomo de hidrógeno . . . . .	70

# 1. Preliminares histórico-experimentales

En este capítulo se aborda de una forma muy superficial los aspectos experimentales e históricos que sentaron la base de la construcción de la teoría cuántica para la construcción teórica de la misma. Presentamos primero, aspectos de mecánica clásica que permitieron el desarrollo de la mecánica cuántica posteriormente, lo que permitirá abordar un aspecto matemático como los multiplicadores de Lagrange que son de suma utilidad en la implementación del método de Hartree-Fock. Luego, se presentarán los resultados experimentales de la radiación de cuerpo negro y la solución teórica de Max Planck, seguido de la explicación del efecto fotoeléctrico por Albert Einstein y terminamos este capítulo con los resultados teóricos de Louis De Broglie.

## 1.1. Algunos conceptos previos de Mecánica Clásica

Es importante saber que la teoría cuántica, al contrario de la Relatividad Especial es una teoría que surge de la mecánica clásica. Sin mecánica clásica, la relatividad hubiera podido salir a la luz, al contrario de la mecánica cuántica. De manera más específica, la teoría de Schrödinger necesita de la mecánica de Hamilton y la teoría de Feynman y la teoría de Bohr-Sommerfeld necesita de la mecánica de Lagrange. Es necesario plantear el problema clásico y luego traducirlo al lenguaje cuántico. Veremos algunos conceptos de estas teorías que nos servirán para el contenido de este documento.

Antes de esto es importante saber matemáticamente en dónde vive la mecánica clásica. Hay dos espacios vectoriales que son útiles en esta teoría: el espacio de configuraciones y el espacio de fases. Supongamos que tenemos un sistema con las tres coordenadas espaciales  $x, y, z$ . Nuestro espacio de configuraciones es el que es generado por los vectores unitarios de estas tres coordenadas. En este caso sería  $\mathbb{R}^3$ . Nótese que podríamos usar otro sistema de coordenadas como las esféricas o las cilíndricas para describir el espacio de configuraciones. También existen en la naturaleza sistemas más complicados que pueden tener más de tres variables en su espacio de configuraciones, por ejemplo, un sistema de dos partículas tendrá tres dimensiones por cada partícula, obteniendo un espacio de configuraciones de seis dimensiones. Ahora bien, el espacio de fases es aquel que no solo cuenta con las coordenadas sino también con sus derivadas respecto a un parámetro (en este caso el tiempo) que son independientes de las coordenadas. Entonces para el caso en que el espacio de configuraciones es generado por  $x, y, z$ , el espacio de fases es generado por  $x, y, z$  y  $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ . [21]

### 1.1.1. Mecánica lagrangiana

La mecánica lagrangiana se basa en el principio de Hamilton:

“De todos los caminos posibles en los que se puede mover un sistema dinámico de un punto al otro en un intervalo de tiempo (consistente con las restricciones), el camino seguido por éste es el que minimiza la integral de la diferencia entre la energía cinética  $T$  y la energía potencial  $U$ .”

Matemáticamente, lo que quiere decir es que debemos encontrar  $x(t)$  y  $\dot{x}(t)$  tales que  $\int_{t_1}^{t_2} T(\dot{x}) - U(x) dt$ , tenga el menor valor posible, donde  $t_1$  y  $t_2$  son dos tiempos precisos.

La verdad es que no resulta evidente, a primera vista calcular la trayectoria que minimiza una “función de funciones” (que llamamos funcional). Para poder hacer esto, sería necesario desarrollar

## 1. Preliminares histórico-experimentales

herramienta matemática que no es parte de este documento, así que por cuestiones prácticas, daremos directamente la solución de este problema.

Antes veamos las siguientes definiciones. El lagrangiano de un sistema es  $L(x, \dot{x}) \equiv T(\dot{x}) - U(x)$  y la acción de un sistema es  $S(x(t)) = \int_{t_1}^{t_2} L(x(t), \dot{x}(t)) dt$ .

Para encontrar el mínimo que se busca, basta con resolver la ecuación de Euler-Lagrange, que no deduciremos

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, 3 \quad (1.1)$$

Estas ecuaciones son las ecuaciones de movimiento. De esta ecuación se puede deducir la segunda ley de Newton. En efecto, la ecuación de Euler-Lagrange (1.1) puede escribirse como

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial x_i} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) \\ \frac{\partial(T-U)}{\partial x_i} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial(T-U)}{\partial \dot{x}_i} \right) \\ \frac{\partial T(\dot{x}_i)}{\partial x_i} - \frac{\partial U(x_i)}{\partial x_i} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T(\dot{x}_i)}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial U(x_i)}{\partial \dot{x}_i} \right) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Nótese que  $\frac{\partial T(\dot{x}_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial U(x_i)}{\partial \dot{x}_i} = 0$ , entonces

$$-\frac{\partial U(x_i)}{\partial x_i} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T(\dot{x}_i)}{\partial \dot{x}_i} \right) \quad (1.3)$$

Ahora bien, sabemos que para un sistema conservativo,  $-\nabla U = F$ , siendo  $F$  la fuerza que induce tal energía potencial, por lo que  $F_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i}$  por otro lado,  $T = \frac{1}{2}m\dot{x}_i^2$ , por lo que  $\frac{\partial T(\dot{x}_i)}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i = p_i$  el momentum. Obteniendo

$$F_i = \frac{dp_i}{dt} \quad (1.4)$$

*Observación.* La gran ventaja de esta forma de ver la teoría es que tratamos directamente con energías que son escalares y no con fuerzas que son vectores. Esto nos facilita mucho el estudio de algunos sistemas.

**Ejemplo.** Vamos a tomar como ejemplo el péndulo. (EJERCICIO: Encontrar las ecuaciones de movimiento a partir de la segunda ley de Newton). Vamos a tomar un péndulo de largo  $l$  y vamos a llamar el ángulo respecto a la vertical  $\theta$ . El péndulo está restringido a moverse en el plano  $(x, y)$ . Una vez definido esto, tenemos que

$$\begin{aligned} x &= l \sin \theta \\ y &= -l \cos \theta \end{aligned} \quad (1.5)$$

por lo que

$$\dot{x} = l\dot{\theta} \text{ y } \dot{y} = 0 \quad (1.6)$$

Entonces

$$T = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2 \quad (1.7)$$

y

$$U = mgy = -mgl \cos \theta \quad (1.8)$$

por lo que  $L = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2 - mgl \cos \theta$  entonces

$$\frac{\partial L}{\partial \theta} = ml^2\dot{\theta} \quad (1.9)$$



lo que implica que

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} \right) = ml^2 \ddot{\theta} \quad (1.10)$$

además

$$\frac{\partial L}{\partial \theta} = -mgl \sin \theta \quad (1.11)$$

Por lo tanto, la ecuación de Euler-Lagrange será

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l} \theta = 0 \quad (1.12)$$

que es la ecuación del oscilador armónico simple como se esperaba.

*Observación.* Para un sistema estacionario, la acción puede escribirse como

$$S = \oint p dx \quad (1.13)$$

en efecto

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt \quad (1.14)$$

ahora bien  $L = T - U = \frac{p^2}{2m} - U(x)$  y también  $p = m \frac{dx}{dt}$ , por lo que  $dt = \frac{m}{p} dx$ . El integrando se vuelve  $\frac{p^2}{2m} - U(x) dt = \frac{p}{2} - \frac{mU(x)}{p} dx$  y  $U$  se anula por ser un sistema estacionario, entonces tenemos que

$$S = \int_{x_1}^{x_1} \frac{p}{2} dx = \int_{x_1}^{x_2} \frac{p}{2} dx + \int_{x_2}^{x_1} -\frac{p}{2} dx = S = \oint p dx \quad (1.15)$$

Esta forma de calcular la acción será de gran utilidad para la cuantización de Bohr-Sommerfeld.

Notemos que en mecánica clásica, para determinar las ecuaciones de movimiento, la acción ya no se calcula. Determinar este valor no es necesario para determinar las ecuaciones de movimiento de la partícula. Veremos con la cuantización de Bohr-Sommerfeld que el valor de  $S$  se vuelve central a la hora de determinar la energía de un sistema. [21]

### 1.1.2. Multiplicadores de Lagrange

Vamos a estudiar el método de multiplicadores de Lagrange que sirve para optimizar funciones con restricciones. Presentaremos primero el método general y luego veremos un ejemplo sencillo y luego lo aplicaremos a un problema físico.

#### 1.1.2.1. Método general

Sea  $f(\{x_k\})$  una función de  $K$  variables relacionadas entre ellas por un conjunto de  $J$  restricciones  $g_j(\{x_k\}) = a_j$ . Buscamos los puntos  $\{x_k\}$  extremos de  $f$  y satisfaciendo las restricciones. Esto se traduce en dos ecuaciones

$$df = \sum_{i=0}^K \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = 0 \text{ y también } dg_j = \sum_{i=0}^K \frac{\partial g_j}{\partial x_i} dx_i = 0 \text{ con } j = 1, \dots, J \quad (1.16)$$

El procedimiento de multiplicadores de Lagrange consiste en

1. Formar la combinación  $(df - \sum_{j=1}^J \lambda_j dg_j)$ , donde las  $\lambda_j$  se llaman multiplicadores de Lagrange, que se anula para el extremo.

### 1. Preliminares histórico-experimentales

2. Buscar los valores estacionarios respecto a variaciones arbitrarias de las  $dx_k$  lo que es resolver  $K$  ecuaciones independientes

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^J \lambda_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} = 0 \quad (1.17)$$

que determinan los  $\{x_k\}$  en función de los  $\lambda_j$ .

3. Expresar los parámetros  $\lambda_j$  en función de los  $a_j$  llevando la solución  $\{x_k\}$  en las restricciones  $g_j(\{x_k\}) = a_j$  (lo que determina el signo particular de  $\lambda$ ). [2]

#### 1.1.2.2. Ejemplo sencillo

Determinemos el volumen máximo de un paralelepípedo sabiendo que la suma de las aristas  $a+b+c$  tiene un valor fijo  $L$ . Queremos entonces maximizar el volumen  $f(a, b, c) = abc$  con la restricción  $g(a, b, c) = a + b + c = L$

1.  $df - \lambda dg = 0 = (bc - \lambda) da + (ac - \lambda) db + (ab - \lambda) dc$
2.  $ab = bc = ac = \lambda$  por lo que  $a = b = c = \sqrt{\lambda}$
3.  $a + b + c = L = 3\sqrt{\lambda}$  por lo que  $\lambda = \left(\frac{L}{3}\right)^2$  y  $a = b = c = \frac{L}{3}$  [2]

#### 1.1.2.3. Aplicación en física

No es raro encontrar en física coordenadas en forma de relaciones entre coordenadas de la forma

$$f_\alpha(x_A, t) = 0 \quad \alpha = 1, \dots, 3N - n \quad (1.18)$$

Estas restricciones se llaman holonómicas. Decimos que  $n$  es la cantidad de grados de libertad del sistema. En general estas pueden ser dependientes del tiempo. Por ejemplo, para el péndulo, el sistema tiene un solo grado de libertad  $\theta$ . Veamos cómo se aplican los multiplicadores de Lagrange a la mecánica lagrangiana. Iniciamos sumando cero de la forma adecuada al lagrangiano tomando

$$L' = L(x_A, \dot{x}_A) + \lambda_\alpha f_\alpha(x_A, t) \quad (1.19)$$

Tratamos  $\lambda_\alpha$  como nuevas coordenadas. Dado que  $L'$  no depende de  $\dot{\lambda}_\alpha$ , las ecuaciones de Lagrange son

$$\frac{\partial L'}{\partial \lambda_\alpha} = f_\alpha(x_A, t) = 0 \quad (1.20)$$

que nos devuelve las restricciones. Mientras tanto, las ecuaciones de Lagrange para  $x_A$  es

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_A} \right) - \frac{\partial L}{\partial x_A} = \lambda_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_A} \quad (1.21)$$

El lado izquierdo de la ecuación de movimiento es el movimiento sin restricción. El lado derecho es la manifestación de las restricciones como fuerzas aplicadas al sistema. [21]

**Ejemplo.** El lagrangiano para el péndulo está dado por una partícula libre que se mueve en el plano. Con las restricciones el multiplicador de Lagrange es

$$L' = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + mgy + \frac{1}{2}\lambda(x^2 + y^2 - l^2) \quad (1.22)$$

de donde calculamos las dos ecuaciones de movimiento

$$m\ddot{x} = \lambda x \text{ y } \ddot{y} = mg + \lambda y \quad (1.23)$$

Si comparamos con las ecuaciones de movimiento por Newton, notamos que en efecto  $\lambda = -\frac{T}{l}$ . [23]

### 1.1.3. Mecánica hamiltoniana

Como nos dimos cuenta en la sección previa, vimos que el momentum viene dado por

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \quad (1.24)$$

Ahora, para esta teoría se cambia el sistema de fases. En lugar de usar las velocidades como coordenadas, se usan los momenta, entonces en lugar de usar el lagrangiano hay que usar una función equivalente pero que use el momentum para las ecuaciones de movimiento. Esta función se encuentra por medio de una transformación de Legendre

$$H = \sum_j p_j \dot{x}_j - L \quad (1.25)$$

A esta función se le llama hamiltoniano. Vamos a estudiar esta transformación estudiando un diferencial de  $H$

$$dH = \sum_k \left( \frac{\partial H}{\partial x_k} dx_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dp_k \right) \quad (1.26)$$

entonces

$$dH = \sum_k \left( \dot{x}_k dp_k - \frac{\partial L}{\partial x_k} dx_k \right) \quad (1.27)$$

ahora bien

$$-\frac{\partial L}{\partial x_k} = \dot{p}_k \quad (1.28)$$

por lo que se deduce que

$$\dot{x}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \text{y} \quad -\dot{p}_k = \frac{\partial H}{\partial x_k} \quad (1.29)$$

que son las ecuaciones del movimiento de Hamilton.

*Observación.* Una manera rápida de escribir el hamiltoniano es  $H = T + V$ , para un sistema conservativo. (EJERCICIO: Deducir esta igualdad y darse cuenta que de hecho el hamiltoniano es la energía mecánica del sistema.)

(EJERCICIO: Considere dos funciones continuas  $f(x_k, p_k)$ ,  $g(x_k, p_k)$  y  $h(x_k, p_k)$ . Los brackets de Poisson se definen por

$$\{g, h\} = \sum_k \left( \frac{\partial g}{\partial x_k} \frac{\partial h}{\partial p_k} - \frac{\partial g}{\partial p_k} \frac{\partial h}{\partial x_k} \right) \quad (1.30)$$

Verificar que

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dt} &= \{g, H\} + \frac{\partial g}{\partial t} && \text{(Evolución en el tiempo)} \\ \dot{x}_j &= \{x_j, H\}, \quad \dot{p}_j = \{p_j, H\} && \text{(Ecuaciones de Hamilton)} \\ \{p_i, p_j\} &= 0, \quad \{q_i, q_j\} = 0 && \text{(Relaciones canónicas)} \\ \{q_i, p_j\} &= \delta_{ij} && \text{(Relaciones canónicas)} \\ \{f, g\} &= -\{g, f\} && \text{(Antisimetría)} \\ \{f + g, h\} &= \{f, h\} + \{g, h\}, \quad \{f, g + h\} = \{f, g\} + \{f, h\} && \text{(Linealidad)} \\ \{f, gh\} &= g\{f, h\} + \{f, g\}h && \text{(Regla de Leibniz)} \\ \{\{f, g\}, h\} &+ \{\{g, h\}, f\} + \{\{h, f\}, g\} = 0 && \text{(Identidad de Jacobi)} \end{aligned} \quad (1.31)$$

donde  $H$  es el hamiltoniano. Si los brackets de Poisson de dos cantidades se anula, se dice que conmutan. Si los brackets de Poisson de dos cantidades son uno, las cantidades se dicen canónicamente conjugadas.

Mostrar que cualquier cantidad que no depende explícitamente del tiempo y que conmuta con el hamiltoniano es una constante del movimiento del sistema. Este formalismo es de gran importancia en Mecánica Cuántica.) [21]

## 1.2. Algunos conceptos básicos de matemáticas

Para esta parte se asume que el estudiante tiene conocimientos básicos de Álgebra Lineal. Supongamos que  $A$ ,  $B$  y  $C$  son matrices de  $n \times n$ . Entonces, como bien lo sabemos  $AB$  casi nunca es igual a  $BA$ . Es decir que no conmutan. ¿Cómo podemos ver si son iguales o no en una sola operación? Es fácil ver que si  $AB - BA = 0$ ,  $A$  y  $B$  conmutan. A esta operación notamos  $[A, B]$ , entonces si  $[A, B] = 0$ , se dice que las matrices conmutan y si no, entonces no conmutan. Esta operación se llama conmutador. Los conmutadores cumplen con las siguientes propiedades

1.  $[A, B] = -[B, A]$  (antisimétrico)
2. Si  $a$  y  $b$  son escalares  $[aA + bB, C] = a[A, C] + b[B, C]$  (linealidad)
3.  $[[A, B], C] + [[B, C], A] + [[C, A], B] = 0$  (identidad de Jacobi)

(EJERCICIO: Verificar que las matrices cuadradas cumplen con estas propiedades.) A esta estructura se le llama álgebra de Lie. No entraremos en detalle de las propiedades de esta estructura ya que requieren conocimientos más avanzados de matemáticas. (EJERCICIO: Verificar que  $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$  conocida como identidad de Leibniz por analogía con las derivadas.)

## 1.3. Radiación de cuerpo negro

Es sabido durante muchos siglos que cuando la materia se calienta, ésta emite radiación. Podemos sentir el calor emitido por el calentamiento, por ejemplo la hornilla de una estufa. Conforme la hornilla alcanza los  $550^{\circ}\text{C}$ , su color se vuelve rojo oscuro, volviéndose rojo intenso a  $700^{\circ}\text{C}$ . Si la temperatura aumentara más, el color sería naranja, luego amarillo para terminar siendo blanco. Este espectro puede ser determinado experimentalmente. Este proceso interesó mucho a los físicos del siglo XIX. Midieron la intensidad en función del material, la temperatura y la longitud de onda.

Todos los cuerpos absorben y emiten radiación. Cuando un cuerpo tiene temperatura constante en el tiempo, se dice que está en equilibrio térmico con su alrededor. Para que ésta sea constante el cuerpo debe absorber energía térmica de igual manera que la emite. Esto implica que un buen emisor térmico es también un buen receptor.

Los físicos, en general, tratan de estudiar el problema de la manera más sencilla e idealizada del problema para tener una idea de lo que sucede cuando se complica más. Para la radiación térmica, el caso más sencillo es el cuerpo negro, que tiene la propiedad de absorber todas las radiaciones y no emitir ninguna. La manera más sencilla de construir uno es abriendo un pequeño agujero en un muro de la manera mostrada en la figura 1.1. La radiación que entra en el agujero es eventualmente absorbida. Sólo una pequeña fracción de los rayos entrantes pueden ser reemitidos a través del agujero. Si el cuerpo negro está en equilibrio térmico, entonces será también un excelente emisor de radiación.

La radiación de cuerpo negro es teóricamente interesante por sus características universales (que es la cavidad) son independientes del material por el cual está hecho. Los físicos pueden estudiar las propiedades de intensidad contra longitud de onda (llamada distribución espectral) en temperaturas fijas sin saber entender los detalles de emisión o absorción por un tipo particular de átomo. La pregunta consistía en conocer la naturaleza de esta emisión que resultó ser radiación electromagnética.

La intensidad  $\mathfrak{S}(\lambda, T)$  es la potencia total irradiada por unidad de área, por unidad de longitud de onda en una temperatura dada. Las mediciones de  $\mathfrak{S}(\lambda, T)$  para un cuerpo negro se muestra en la figura 1.2. Dos observaciones importantes pueden notarse:

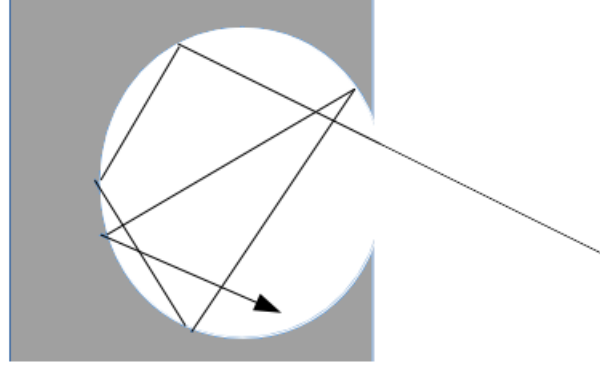


Figura 1.1.: Radiación de cuerpo negro. La radiación electromagnética (por ejemplo, la luz) entrando en un pequeño agujero, se refleja al interior antes de ser absorbida eventualmente.

1. El máximo de la distribución se corre mientras la temperatura crece.
2. La potencia total irradiada crece con la temperatura.

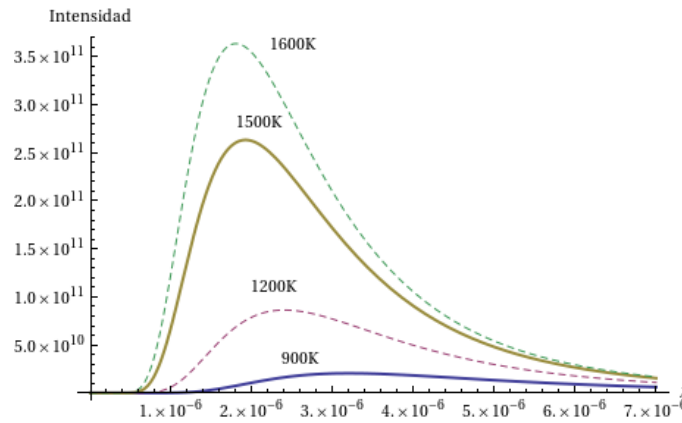


Figura 1.2.: Distribución espectral de la radiación emitida por un cuerpo negro para diferentes temperaturas de cuerpo negro.

La primera observación se conoce como la ley de desplazamiento de Wien

$$\lambda_{\text{máx}} T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (1.32)$$

donde  $\lambda_{\text{máx}}$  es la longitud de onda del pico de la distribución espectral en una temperatura dada. Podemos ver en la figura 1.2. que la posición de  $\lambda_{\text{máx}}$  varía con la temperatura. Wilhelm Wien recibió el Nobel en 1911 por sus descubrimientos acerca de la radiación. Podemos cuantificar la segunda observación integrando  $\mathfrak{S}(\lambda, T)$  en todas las longitudes de onda para encontrar la potencia por unidad de área en una temperatura  $T$ .

$$R(T) = \int_0^{\infty} \mathfrak{S}(\lambda, T) d\lambda \quad (1.33)$$

## 1. Preliminares histórico-experimentales

Josef Stefan encontró empíricamente en 1879, lo que Boltzmann demostró teóricamente muchos años después que  $R(T)$  está relacionada a la temperatura por

$$R(T) = \epsilon \sigma T^4 \quad (1.34)$$

conocida como la ley de Stefan-Boltzmann, con la constante  $\sigma = 5.6705 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , determinada experimentalmente. La ley de Stefan Boltzmann puede ser aplicada para cada material del cual conocemos la emisividad. La emisividad  $\epsilon$  ( $\epsilon = 1$  para un cuerpo negro ideal) es simplemente el cociente entre la potencia emitida por un objeto con la potencia emitida por un cuerpo negro. Entonces esta ecuación es útil para trabajos experimentales.

Intentos de derivar la forma de la distribución espectral fueron infructuosas en los años 1890 y presentado un dilema serio para los mejores científicos de la época. La naturaleza del dilema puede ser entendida desde la teoría electromagnética de diferentes frecuencias en la cavidad. Esto es, la radiación para una frecuencia es representada por una onda en la cavidad. Esto es, la radiación de una frecuencia dada es representada por una onda en la cavidad. El teorema de equipartición de la termodinámica (que no se estudia en este documento), asigna un promedio de energía  $kT$  a todas las posibles configuraciones de onda.

Lord Rayleigh usó las teorías clásicas de la electrodinámica y de la termodinámica para mostrar en junio de 1900 que la distribución espectral del cuerpo negro debería tener una dependencia de  $\frac{1}{\lambda^4}$ , que es completamente inconsistente con el resultado experimental a longitudes de onda bajas como se muestra en la figura 1.3. Más tarde, en 1905, después Sir James Jeans ayudó a Rayleigh a determinar el factor delante de su distribución, presentaron el resultado como

$$\mathfrak{S}(\lambda, T) = \frac{2\pi c k T}{\lambda^4} \quad (1.35)$$

Este resultado es conocido como la fórmula de Rayleigh-Jeans que es la mejor formulación que la teoría clásica puede proveer para describir la radiación de cuerpo negro. Para grandes longitudes de onda, hay pocas configuraciones a través de las cuales una onda puede formar dentro de una cavidad. Sin embargo cuando la longitud de onda se vuelve más corta, el número de posibles configuraciones diverge, porque cada configuración de onda tiene energía no nula  $kT$ . Mostramos una gráfica del resultado de Rayleigh-Jeans comparado con los resultados experimentales en la figura 1.3., y aunque la predicción se acerca a cortas longitudes de onda. En 1911, Paul Ehrenfest apodó esta situación “catástrofe ultravioleta” y es una de las principales excepciones que la física clásica no pudo explicar.

En los años 1880, el alemán Max Planck, que era experto en la segunda ley de la termodinámica, refutó la teoría estadística de la termodinámica e incluso dudó de la teoría del átomo. No queda claro de cómo Planck conoció el resultado de Rayleigh. Planck estaba simplemente buscando una fórmula que coincidiera con la distribución espectral de un cuerpo negro. Planck publicó esta fórmula en 1900, pero se dio cuenta que no fue más que una inspirada conjetura. Planck siguió el trabajo de Hertz usando osciladores para confirmar la existencia de las ondas electromagnéticas de Maxwell, y sin tener información sobre la composición de las cavidades de las paredes, Planck asumió que la radiación en una cavidad era emitida y absorbida por “osciladores” que estaban contenidos en paredes. Cuando Planck sumó las energías de los osciladores que estaban contenidas en las paredes, asumió (por conveniencia) que cada uno tenía una energía que era un múltiplo entero de  $h\nu$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de ondas oscilantes y  $h$  es constante. Estaba aplicando la técnica de Boltzmann, y Planck últimamente esperaba que tomando el límite  $h \rightarrow 0$ , para incluir todas las posibilidades.

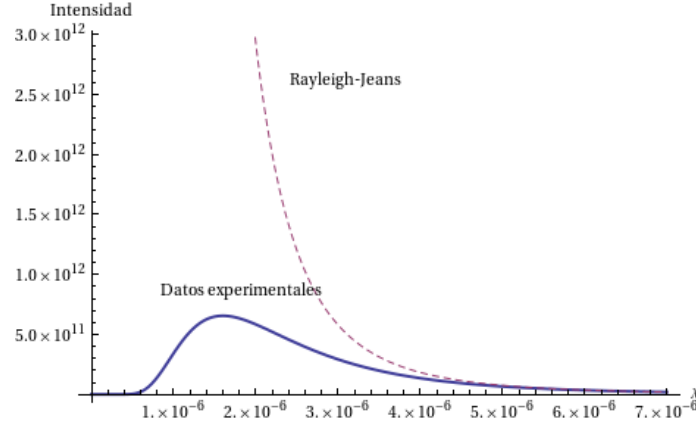


Figura 1.3.: La distribución espectral calculada por Rayleigh Jeans es comparada con la radiación de cuerpo negro experimental a 1800 K. Los datos se acercan a grandes longitudes de onda, pero no concuerda a cortas longitudes de onda.

Sin embargo, se dio cuenta que no era posible realizar el límite para que  $h$  sea no nulo, y así llegó a la ecuación necesitada para  $\mathfrak{I}(\lambda, T)$

$$\mathfrak{I}(\lambda, T) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (1.36)$$

Esta ecuación es conocida como la ley de radiación de Planck publicada en 1900. La derivación de esta ecuación necesita de conocimientos de Mecánica Estadística, por lo que no lo haremos. Sin importar esto, notamos que esta ley coincide con los experimentos, haciendo dos importantes modificaciones a la teoría clásica:

1. Los osciladores (de origen electromagnético) pueden tener sólo algunas energías discretas dadas por  $E_n = nh\nu$ , donde  $n$  es un entero,  $\nu$  es la frecuencia y  $h$  es llamada constante de Planck que tiene un valor de  $h = 6.6261 \times 10^{-34} J \cdot s$ .
2. Los osciladores pueden también absorber o emitir energías en múltiplos discretos de la función fundamental cuántica de energía dada por  $\Delta E = h\nu$ .

Para Planck este resultado era molesto y trató durante varios años encontrar una manera que el experimento coincidiera haciendo que  $h$  tienda a cero. Cada intento de Planck falló y el resultado cuántico de Planck se convirtió en uno de los más importantes descubrimientos de la ciencia moderna. [22]

## 1.4. Efecto fotoeléctrico

Hay dos objeciones a la teoría de Planck, basándose en una contradicción: tenemos ondas y al mismo tiempo una discretización de su energía. Los cuantos de energía se comportan como si fueran independientes. Planck dio un argumento: que la entropía  $S$  de estos cuantos tiene la forma de la entropía de un gas ideal

$$S = k \ln \left( \left( \frac{v}{v_0} \right)^{\frac{n}{h\nu}} \right) \quad (1.37)$$

## 1. Preliminares histórico-experimentales

ganada por el gas en una expansión libre, de un volumen  $v$  a un volumen  $v_0$ . En esta analogía, ¿los cuantos de energía se comportan como partículas!

Entonces el problema es cómo caracterizar estas partículas de energía  $E = h\nu$ . Para una partícula clásica de energía  $E$ , si está libre, la energía es  $E = \frac{p^2}{2m}$ , donde  $p$  es el momentum y  $m$  es la masa. En este caso, no tenemos masa, pero necesitamos un momentum. El momentum es la cantidad que caracteriza a las partículas ya que pueden sufrir colisiones y no se superponen como las ondas. No nos queda otra alternativa más que usar la velocidad que propuso Einstein:  $c$ . Entonces, Einstein propuso que

$$p = \frac{E}{c} \quad (1.38)$$

por lo que

$$E = pc \quad (1.39)$$

que no es más que un caso particular de  $E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2$ , de la teoría de relatividad especial del mismo Einstein. Esta partícula se llama fotón. Einstein aplicó este concepto al efecto fotoeléctrico. Mostramos en la figura 1.4 la configuración del experimento

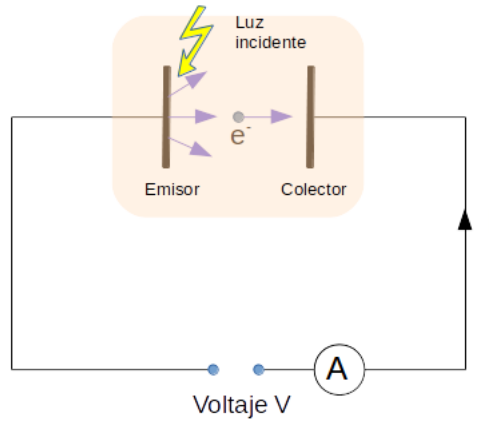


Figura 1.4.: Efecto fotoeléctrico. Los electrones emitidos cuando la luz brilla son colectados, y la fotocorriente  $I$  es medida. Un voltaje negativo relativo al emisor puede ser aplicado al colector cuando el voltaje de freno es suficientemente grande, los electrones emitidos son repelidos, y la corriente del colector se anula.

Ya hemos obtenido con esto la relación fundamental para poder entender la teoría cuántica. Con este trabajo, Albert Einstein obtuvo el premio Nóbel de física en 1921 por su trabajo en el efecto fotoeléctrico. [25]

## 1.5. Teoría de De Broglie

Recordemos de los trabajos en mecánica cuántica y relatividad especial de Einstein y Planck que  $E = h\nu$  y  $p = \frac{E}{c}$ . De esta manera una onda (en este caso la luz) tiene propiedades de partícula (momentum). Entonces, De Broglie se hizo la pregunta inversa: ¿tienen las partículas propiedades de onda? Si es el caso, ¿cómo? ¿Qué longitud de onda deberían tener? Para responder a estas preguntas, lo mejor es hacer un cuadro recapitulativa:



Cuadro 1.1.: Propiedades de los fotones y electrones

	Energía-Momentum	Onda
Fotón	$E = h\nu$ $p = \frac{E}{c}$	$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{E}h = \frac{h}{p}$
Electrón	$E = \frac{p^2}{2m}$ $p = mv$	$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$

De Broglie descubrió esta relación en su tesis doctoral, dedujo la longitud de onda de un electrón. El primer experimento en confirmar esta propiedad lo hicieron Davidson-Germer, obteniendo un patrón de difracción por electrones en un cristal. Este patrón de difracción era muy parecido al de los rayos X en un cristal.

El segundo experimento lo realizó Thompson. (EJERCICIO: Investigar de qué se tratan estos experimentos). [25]



## 2. Teoría de Schrödinger

### 2.1. Teoría de Schrödinger

Estudiamos que De Broglie dedujo el comportamiento ondulatorio de un electrón. Esto quiere decir que obedece a una ecuación de onda. ¿Cuál sería ésta? La famosa ecuación de Schrödinger.

En la época, eran conocidas las ecuaciones de onda para cuerdas, para ondas que se propagan en fluidos y ondas electromagnéticas como se muestra en las ecuaciones de Maxwell.

La ecuación de onda en general sería

$$\nabla^2 \phi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0 \quad (2.1)$$

Una onda cuántica debería cumplir con la ecuación usual de onda. Supongamos un sistema unidimensional cuántico (una partícula de masa  $m$  en un campo de fuerzas conservativo). Para buscar su ecuación de onda, empezamos con la ecuación de onda unidimensional, siendo  $\phi$  la amplitud de la onda

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0 \quad (2.2)$$

Esto debería describir una partícula de energía  $E$  en un estado estacionario. Notemos que

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) = \text{constante} \quad (2.3)$$

y la longitud de onda de De Broglie (ver Cuadro 1.1)

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.4)$$

el hecho que un estado sea estacionario, significa que

$$\phi(x, t) = \psi(x) e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular:  $\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T}$ , por lo que

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi = 0 \quad (2.6)$$

con  $v$ , la velocidad de la onda, entonces  $\frac{\omega}{v} = 2\pi\frac{\nu}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h}$ , por lo tanto

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left( \frac{2\pi}{h} p \right)^2 \psi = 0 \quad (2.7)$$

pero  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , por lo que

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (2.8)$$

## 2. Teoría de Schrödinger

Usando la conservación de la energía, es decir

$$p^2 = 2m(E - V) \quad (2.9)$$

se obtiene que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (2.10)$$

o bien

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + V\psi = E\psi \quad (2.11)$$

que es la famosa ecuación de Schrödinger en una dimensión, que es fácilmente generalizable a tres dimensiones.

Schrödinger dio luego una versión dependiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (2.12)$$

para estados estacionarios, obtenemos la ecuación independiente del tiempo.

Después de esto, Schrödinger publicó la solución del átomo de hidrógeno, del oscilador armónico e incluso de las teorías de perturbaciones.

Es en 1926, que Max Born propuso que  $\psi$  describa la probabilidad de presencia de la partícula. Las ondas electromagnéticas se propagan en el vacío, las mecánicas necesitan un medio. Bueno, resulta ser que las cuánticas existen en el vacío.

*Observación.* Notemos que en la expresión  $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + V\psi = E\psi$ , podemos darnos cuenta que  $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$  es la energía cinética  $\frac{p^2}{2m}$ , esto implica que  $p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ . [25]

### 2.1.1. La partícula en una caja

Vamos a considerar un potencial de la forma

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{para } x > L \text{ y } x < 0 \\ 0 & \text{para } 0 < x < L \end{cases} \quad (2.13)$$

La ecuación de Schrödinger para estados estacionarios es de la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + V(x)\psi = E\psi \quad (2.14)$$

dado que para  $x < 0$  y  $x > L$ ,  $V(x) = \infty$ , sabemos que  $\psi(x) = 0$ . El problema interesante es estudiar cuando  $0 < x < L$ , ya que la partícula no puede existir fuera de este intervalo, entonces la ecuación en este intervalo es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi = E\psi \quad (2.15)$$

con condiciones en la frontera

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad (2.16)$$

La ecuación puede reescribirse como

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0 \quad (2.17)$$

y vamos a definir a  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  que es la ecuación de un oscilador armónico simple clásico. Entonces

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (2.18)$$

con  $A$  y  $B$  constantes. Ahora usamos las condiciones en la frontera: dado que  $\psi(0) = 0$ , entonces,  $B = 0$  por lo que  $\psi(x) = A \sin(kx)$  y dado que  $\psi(L) = 0$ , entonces  $A \sin(kL) = 0$ , lo que nos dice que  $kL = n\pi$ . Esto nos dice que son las condiciones en la frontera que cuantizan el comportamiento.

Schrödinger le llamó a esto el problema de autovalores:

$$k = k_n = \frac{n\pi}{L} \quad (2.19)$$

con  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  pero  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ , entonces,  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , por lo que en términos de  $n$  se obtiene

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \quad (2.20)$$

<sup>1</sup>de manera que

$$\psi_n = A_n \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \quad (2.21)$$

Notemos que para  $n = 1$ , tenemos el valor mínimo de energía. A este estado se le llama estado basal. Aquí la mayor probabilidad de encontrar la partícula es en  $x = \frac{L}{2}$ : la interpretación de Born sugiere que en una posición  $x$ , la probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo  $dx$ , es

$$|\psi_n|^2 dx \quad (2.22)$$

lo que sugiere que en toda la caja, la probabilidad es

$$\int_0^L |\psi_n|^2 dx = 1 \quad (2.23)$$

A esta condición se le llama condición de normalización que es válida en todos los problemas de mecánica cuántica. Esta condición nos ayudará a calcular  $A_n$ . Por lo que

$$\int_0^L dx A_n^2 \sin^2 \frac{\pi n x}{L} = 1 \quad (2.24)$$

siguiendo la relación trigonométrica  $2\sin^2 x = 1 - \cos(2x)$ , obtenemos

$$\int_0^L dx \frac{A_n^2}{2} \left(1 - \cos\left(2\frac{n\pi x}{L}\right)\right) = 1 \quad (2.25)$$

lo que implica que

$$\frac{A_n^2}{2} L = 1 \quad (2.26)$$

y por lo tanto

$$A_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (2.27)$$

de donde

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \quad (2.28)$$

[25]

---

<sup>1</sup>Lo cual es perfectamente consistente con la cuantización de Bohr-Sommerfeld.

## 2. Teoría de Schrödinger

### 2.1.2. Oscilador armónico simple

#### 2.1.2.1. Problema clásico

La ley de Hooke nos dice que la fuerza es  $F = -kx$  donde  $x$  es el desplazamiento de la masa con respecto al punto de equilibrio. El potencial sería  $V = \frac{1}{2}kx^2$ . Entonces, la energía está dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.29)$$

En el punto de retorno,  $p = 0$ , entonces las oscilaciones en  $x$  están dadas por un intervalo  $-x_0 < x < x_0$ .

#### 2.1.2.2. Problema cuántico

**Planteamiento del problema** La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo sería

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{k}{2} x^2 \psi = E \psi \quad (2.30)$$

con las condiciones en la frontera  $\psi(-\infty) = \psi(\infty) = 0$ . Aquí en los puntos de retorno  $\pm x_0$ , el potencial es finito.

**Simetrías de la ecuación** Esta ecuación es homogénea en  $\psi(x)$ . Nótese que para una constante  $N$ ,  $N\psi(x)$  es también una solución. Si suponemos que  $x = -x'$ , tenemos que

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(-x) + \frac{k}{2} (-x)^2 \psi(-x) = E \psi(-x) \quad (2.31)$$

que es totalmente equivalente a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(-x) + \frac{k}{2} x^2 \psi(-x) = E \psi(-x) \quad (2.32)$$

Entonces,  $\psi(-x)$  es también solución. Esto implica que hay dos tipos de soluciones: funciones pares o impares. La paridad es una simetría de este problema. Por lo tanto, como el potencial está acotado por abajo, hay un nivel de energía mínimo para soluciones pares o impares.

**Estado basal** Esta ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de segundo orden con coeficientes variables. Esto implica que el método usado para ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes no aplica. Vamos a intuir, entonces la solución. Si se desea hacer esta deducción de manera rigurosa, se debe transformar la solución en una ecuación de Hermite y la solución estaría dada por polinomios de Hermite. (EJERCICIO: Hacer esta deducción de manera rigurosa). Notemos que el estado basal aquí, se espera que sea simétrico y que descienda en  $\pm\infty$ . Nuestra primera elección será  $e^{-\alpha|x|}$ , sin embargo, tiene una derivada que es singular en  $x = 0$ , entonces buscamos otra opción:  $e^{-\alpha x^2}$ , con  $\alpha > 0$ : una gaussiana. Esta función tiene las características requeridas, a priori. Veamos qué sucede si la insertamos en la ecuación y trataremos de identificar  $E$ .

$$\frac{d}{dx} \left( e^{-\alpha x^2} \right) = -2\alpha x e^{-\alpha x^2} \quad (2.33)$$

ahora la segunda derivada es

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \left( e^{-\alpha x^2} \right) &= -2\alpha e^{-\alpha x^2} + (-2\alpha x)^2 e^{-\alpha x^2} \\ &= (4\alpha^2 x^2 - 2\alpha) e^{-\alpha x^2} \end{aligned} \quad (2.34)$$

si sustituimos en la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (4\alpha^2 x^2 - 2\alpha) e^{-\alpha x^2} + \frac{k}{2} x^2 e^{-\alpha x^2} = E e^{-\alpha x^2} \quad (2.35)$$

Esto debería ser válido para cualquier  $x$ , por lo que se obtienen dos relaciones

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} 4\alpha^2 = \frac{k}{2} & \text{de donde } 2\alpha = \frac{\sqrt{km}}{\hbar} \\ E = \frac{\hbar^2}{2m} 2\alpha & \text{de donde } E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \end{cases} \quad (2.36)$$

de donde  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ .

Ahora estudiemos antes la normalización de este estado  $\psi_0 = N_0 e^{-\alpha x^2}$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_0|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx N_0^2 e^{-2\alpha x^2} = 1 \quad (2.37)$$

Esto debería darnos un valor para  $N_0$ . Entonces debemos calcular la integral gaussiana  $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha x^2}$ .

Procedemos ahora a calcular esta integral. Para esto vamos a definir

$$I(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta x^2} \quad (2.38)$$

con  $\beta > 0$ . Consideramos su cuadrado

$$I^2(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\beta y^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy e^{-\beta(x^2+y^2)} \quad (2.39)$$

si hacemos un cambio de coordenadas a polares

$$x = r \cos \theta \text{ y } y = r \sin \theta \quad (2.40)$$

además

$$dx dy = r d\theta dr \quad (2.41)$$

por lo que

$$I^2(\beta) = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} r d\theta dr e^{-\beta r^2} = 2\pi \int_0^{\infty} r dr e^{-\beta r^2} \quad (2.42)$$

ahora si sustituimos  $u = r^2$  y  $du = 2r dr$ , obtenemos

$$I^2(\beta) = \pi \int_0^{\infty} du e^{-\beta u} = \pi \left( \frac{e^{-\beta u}}{-\beta} \right)_0^{\infty} = \frac{\pi}{\beta} \quad (2.43)$$

de donde se obtiene el famoso resultado

$$I(\beta) = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (2.44)$$

## 2. Teoría de Schrödinger

Ahora es fácil obtener la condición de normalización en  $\psi_0$

$$N_0^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} = 1 \text{ y por lo tanto } N_0^2 = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \quad (2.45)$$

entonces

$$\begin{aligned} \psi_0 &= N_0 e^{-\alpha x^2} \\ \alpha &= \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} \\ E_0 &= \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \end{aligned} \quad (2.46)$$

**Primer estado excitado** Ahora intentaremos con una función impar:  $x e^{-\alpha x^2}$ . Esta función también es solución con el mismo  $\alpha$  pero con distinta energía.

$$\psi_1 = N_1 x e^{-\alpha x^2} \quad (2.47)$$

de Bohr-Sommerfeld, esperamos que  $E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega$ .

Ahora calculamos

$$\frac{d}{dx} (x e^{-\alpha x^2}) = e^{-\alpha x^2} + x (-2\alpha x) e^{-\alpha x^2} = (1 - 2\alpha x^2) e^{-\alpha x^2} \quad (2.48)$$

y la segunda derivada es

$$\frac{d^2}{dx^2} (x e^{-\alpha x^2}) = (-6\alpha + 4\alpha^2 x^2) x e^{-\alpha x^2} \quad (2.49)$$

Ahora insertamos esto en la ecuación de Schrödinger y obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (-6\alpha + 4\alpha x^2) (x e^{-\alpha x^2}) + \frac{k}{2} x^2 (x e^{-\alpha x^2}) = E (x e^{-\alpha x^2}) \quad (2.50)$$

para que esto sea satisfecho para todo  $x$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4\alpha + \frac{k}{2}\right) x^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2m} 6\alpha - E\right) = 0 \quad (2.51)$$

entonces

$$2\alpha = \frac{\sqrt{km}}{\hbar} \text{ y por lo tanto } E = E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega \quad (2.52)$$

La normalización de  $\psi_1 = N_1 x e^{-\alpha x^2}$

$$N_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} = 1 \quad (2.53)$$

Empecemos a partir del hecho que

$$I(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \sqrt{\pi} \beta^{-\frac{1}{2}} \quad (2.54)$$

por lo tanto

$$\frac{d}{d\beta} I(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dx (-x^2) e^{-\beta x^2} = \sqrt{\pi} \left(-\frac{\beta^{-\frac{3}{2}}}{2}\right) \quad (2.55)$$



de manera que

$$-\frac{d}{d\beta} I(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\beta x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \quad (2.56)$$

De donde

$$N_1^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} = 1 \quad (2.57)$$

$$N_1^2 = 2 \frac{(2\alpha)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} = N_0^2 \quad (2.58)$$

**Comparación con la situación clásica** El estado basal  $\psi_0$  tiene un punto de retorno dado por

$$kx_{00}^2 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.59)$$

entonces

$$x_{00}^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{km}} = \frac{1}{2\alpha} \quad (2.60)$$

lo que implica que

$$|\psi_0(x_{00})|^2 = N_0^2 e^{-2\alpha x_{00}^2} = N_0^2 e^{-1} \quad (2.61)$$

¡que no es cero!

El primer estado excitado  $\psi_1$  tiene un punto de retorno tal que

$$\frac{k}{2} x_{10}^2 = \frac{3\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.62)$$

y despejando

$$x_{10}^2 = 3 \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} = \frac{3}{2\alpha} \quad (2.63)$$

ahora la probabilidad viene dada por

$$\begin{aligned} |\psi_1(x_{10}^2)|^2 &= N_1^2 \frac{3}{2\alpha} e^{-2\alpha \frac{3}{2\alpha}} \\ &= N_1^2 \frac{3}{2\alpha} e^{-3} \\ &= N_0^2 4\alpha \frac{3}{2\alpha} e^{-3} \\ &= 6N_0^2 e^{-3} \end{aligned} \quad (2.64)$$

**Operadores de creación y aniquilación** En este párrafo vamos a estudiar unos operadores muy especiales que nos permitirán obtener los estados en general por recurrencia. Veamos cómo funcionan.

**Operador de aniquilación** Empezaremos por estudiar una propiedad del estado basal:  $\psi_0 = N_0 e^{-\alpha x^2}$

$$\frac{d\psi_0}{dx} = (-2\alpha x) \psi_0 \quad (2.65)$$

reescribimos esto como

$$\left( \frac{d}{dx} + 2\alpha x \right) \psi_0 = 0 \quad (2.66)$$

vamos a definir entonces a

$$\bar{a} = \frac{d}{dx} + 2\alpha x \quad (2.67)$$

## 2. Teoría de Schrödinger

que sería lo que se llama un operador de aniquilación. Veamos qué sucede si le aplicamos  $\bar{a}$  a  $\psi_1$

$$\begin{aligned}
 \bar{a}\psi_1 &= \left(\frac{d}{dx} + 2\alpha x\right)\psi_1 \\
 &= N_1 \left(\frac{d}{dx} + 2\alpha x\right) x e^{-\alpha x^2} \\
 &= N_1 \left(e^{-\alpha x^2} + x(-2\alpha x)e^{-\alpha x^2} + 2x\alpha x e^{-\alpha x^2}\right) \\
 &= N_1 e^{-\alpha x^2} \\
 &= \frac{N_1}{N_0} \psi_0 \\
 &= 2\sqrt{\alpha} \psi_0
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

Entonces si dividimos  $\bar{a}$  por  $2\sqrt{\alpha}$ :  $a \equiv \frac{\bar{a}}{2\sqrt{\alpha}}$ , obtenemos que

$$a\psi_1 = \psi_0 \tag{2.69}$$

que aún mantiene la propiedad

$$a\psi_0 = 0 \tag{2.70}$$

Entonces el operador de aniquilación que usaremos es

$$a = \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \left(\frac{d}{dx} + 2\alpha x\right) \tag{2.71}$$

**Operador de creación** En este caso, definimos directamente el operador

$$a^\dagger = -\frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\alpha} x \tag{2.72}$$

apliquémoslo a  $\psi_0$

$$\begin{aligned}
 a^\dagger\psi_0 &= a^\dagger N_0 e^{-\alpha x^2} \\
 &= N_0 \left(-\frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\alpha} x\right) e^{-\alpha x^2} \\
 &= N_0 \left(-\frac{1}{2\sqrt{\alpha}} (-2\alpha x) e^{-\alpha x^2} + \sqrt{\alpha} x e^{-\alpha x^2}\right) \\
 &= N_0 (\sqrt{\alpha} + \sqrt{\alpha}) x e^{-\alpha x^2} \\
 &= 2N_0 \sqrt{\alpha} x e^{-\alpha x^2} \\
 &= N_1 x e^{-\alpha x^2} \\
 a^\dagger\psi_0 &= \psi_1
 \end{aligned} \tag{2.73}$$

**Hamiltoniano en función de los operadores de creación y aniquilación y operador de número**

Calculemos  $a^\dagger a$

$$\begin{aligned}
 a^\dagger a &= \left(-\frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\alpha} x\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\alpha} x\right) \\
 &= -\frac{1}{4\alpha} \frac{d^2}{dx^2} + \alpha x^2 - \frac{1}{2}
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

por lo tanto

$$\begin{aligned}
 a^\dagger a + \frac{1}{2} &= \frac{1}{4\alpha} \frac{d^2}{dx^2} + \alpha x^2 \\
 &= \frac{1}{4\alpha} \left(\frac{d^2}{dx^2} + 4\alpha^2 x^2\right)
 \end{aligned} \tag{2.75}$$

Pero si tomamos la ecuación de Schrödinger

$$H\psi = E\psi \tag{2.76}$$

con

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{mk}{\hbar^2} x^2\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{d^2}{dx^2} + 4\alpha x^2\right) \tag{2.77}$$

entonces

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (2.78)$$

lo que hace que si insertamos esto en la ecuación de Schrödinger, se obtiene

$$a^\dagger a \psi = \left( \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{1}{2} \right) \psi \quad (2.79)$$

**Relaciones de conmutación** Vamos determinar las relaciones de conmutación entre los operadores de creación, aniquilación y el hamiltoniano. Vamos a calcular primero  $[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a$

$$\begin{aligned} aa^\dagger &= \left( \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\alpha} x \right) \left( -\frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\alpha} x \right) \\ &= -\frac{1}{4\alpha} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \frac{d}{dx} x - \frac{1}{2} x \frac{d}{dx} + \alpha x^2 \end{aligned} \quad (2.80)$$

y además

$$a^\dagger a = \frac{1}{4\alpha} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{2} \frac{d}{dx} x + \frac{1}{2} x \frac{d}{dx} + \alpha x^2 \quad (2.81)$$

de donde

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (2.82)$$

Usualmente  $a^\dagger a$  es llamado operador número,  $N$ . El álgebra es generada por tres elementos con la regla de conmutación

$$\begin{aligned} [N, a] &= [a^\dagger a, a] \\ &= a^\dagger a^2 - aa^\dagger a \\ &= a^\dagger a^2 - (a^\dagger a + 1) a \\ &= -a \end{aligned} \quad (2.83)$$

y también

$$\begin{aligned} [N, a^\dagger] &= a^\dagger aa^\dagger - a^\dagger a^\dagger a \\ &= a^\dagger (a^\dagger a + 1) - a^\dagger a^\dagger a \\ &= a^\dagger \end{aligned} \quad (2.84)$$

Entonces resumiendo las relaciones de conmutación

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad [N, a] = -a \quad [N, a^\dagger] = a^\dagger \quad (2.85)$$

también  $a\psi_0 = 0$ ,  $a\psi_1 = \psi_0$ ,  $a^\dagger\psi_0 = \psi_1$ .

Calculemos ahora

$$[N, a^\dagger] \psi_0 = a^\dagger \psi_0 = \psi_1 \quad (2.86)$$

por otro lado

$$[N, a^\dagger] \psi_0 = Na^\dagger \psi_0 - a^\dagger N \psi_0 = N\psi_1 - a^\dagger a^\dagger a \psi_0 = N\psi_1 - 0 = \psi_1 \quad (2.87)$$

por lo que

$$N\psi_1 = \psi_1 \quad (2.88)$$

Concluimos entonces que  $\psi_1$  y  $\psi_0$  son autovectores de  $N$  con autovalores 1 y 0, respectivamente. Ahora si usamos

$$\begin{aligned} [N, a] \psi_1 &= -a\psi_1 \\ N\psi_0 - aN\psi_1 &= -a\psi_1 \\ N\psi_0 - aN\psi_1 &= -\psi_0 \end{aligned} \quad (2.89)$$

## 2. Teoría de Schrödinger

y sabemos que

$$\begin{aligned} N\psi_0 &= 0\psi_0 \\ N\psi_1 &= \psi_1 \end{aligned} \quad (2.90)$$

lo que nos dice que

$$\begin{aligned} -a\psi_1 &= -\psi_0 \\ a\psi_1 &= \psi_0 \end{aligned} \quad (2.91)$$

¡Es consistente! Ahora ¿qué sucede con  $[N, a^\dagger] = \psi_1 = a^\dagger\psi_1$

$$Na^\dagger\psi_1 - a^\dagger N\psi_1 = a^\dagger\psi_1 \quad (2.92)$$

como  $N\psi_1 = \psi_1$ ,

$$N(a^\dagger\psi_1) - a^\dagger\psi_1 = a^\dagger\psi_1 \quad (2.93)$$

entonces

$$N(a^\dagger\psi_1) = 2(a^\dagger\psi_1) \quad (2.94)$$

que es un autoestado de  $N$  con autovalor 2. Entonces, de manera general

$$N\psi_n = n\psi_n \quad (2.95)$$

y por ende

$$\begin{aligned} H\psi_n &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(N + \frac{1}{2}\right) \psi_n + \alpha \\ &= \hbar\sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2}\right) \psi_n \end{aligned} \quad (2.96)$$

Finalmente, concluimos que

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2.97)$$

[25]

### 2.1.3. Interpretación estadística de la función de onda

Hemos visto ya que Max Born le dio una interpretación estadística a la función de onda:  $|\psi(x)|^2 dx$  nos da la probabilidad de la partícula para encontrarse en el intervalo  $dx$ . Esto nos permite calcular estadísticas o probabilidades para los observables que queremos.

La Mecánica Cuántica es la Mecánica de las matrices, según lo descubierto por Heisenberg. En esta teoría, se trabaja en un espacio de Hilbert donde los observables son operadores hermíticos (EJERCICIO: Investigar las propiedades de estos operadores) y los vectores son funciones en los complejos. Esto quiere decir que

$$|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x) \quad (2.98)$$

#### 2.1.3.1. Valor promedio

Tomando en cuenta esta interpretación de la función de onda el valor promedio de la posición sería<sup>2</sup>

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \quad (2.99)$$

---

<sup>2</sup>Es importante mantener el orden de los términos.

y el valor promedio de  $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  sería

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx \quad (2.100)$$

### 2.1.3.2. Varianzas y desviación estándar

Ahora bien, la varianza de una cantidad  $x$  está dada por

$$\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (2.101)$$

por lo que la desviación estándar sería

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (2.102)$$

[8]

### 2.1.4. Momentum lineal

Hemos visto ya que el momentum lineal tiene la forma

$$p = -i\hbar \nabla \quad (2.103)$$

en una dimensión esto se escribe como

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.104)$$

En el espacio de funciones de cuadrado integrable podemos escribir un vector  $\psi(x)$  como una expansión de Taylor

$$\begin{aligned} \psi(x+a) &= \psi(x) + a \frac{d}{dx} \psi + \frac{a^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \cdots + \frac{a^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \psi + \cdots \\ &= \left( 1 + a \frac{d}{dx} + \frac{a^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \cdots + \frac{a^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} + \cdots \right) \psi(x) \\ &= \left( \exp \left( a \frac{d}{dx} \right) \right) \psi(x) \end{aligned} \quad (2.105)$$

Esto nos indica que la acción de  $e^{a \frac{d}{dx}}$  en  $\psi(x)$  es trasladar el argumento de  $a$ . Ahora reescribimos

$$e^{a \frac{d}{dx}} = e^{i \frac{a}{\hbar} p_x} = U(a) \quad (2.106)$$

como  $p_x$  es autoadjunto,  $e^{i \frac{a}{\hbar} p_x}$  es un operador unitario:

$$U(a) \psi(x) = \psi(x+a) \quad (2.107)$$

de manera que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x+a)|^2 dx = 1 \quad (2.108)$$

Si  $a$  es muy pequeño entonces  $p_x$  es el generador de traslaciones infinitesimales en la dirección de  $x$ .

En  $\mathbb{R}^3$ , hay tres generadores  $p_x, p_y, p_z$  con relaciones de conmutación

$$[p_x, p_y] = [p_y, p_z] = [p_z, p_x] = 0 \quad (2.109)$$

## 2. Teoría de Schrödinger

Físicamente el momentum entra en la expresión de energía cinética (hamiltoniano de una partícula libre) como

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.110)$$

por lo que

$$[H, p] = 0 \quad (2.111)$$

[25]

### 2.1.5. Evolución en el tiempo

Hemos visto ya que el momentum angular es el generador de traslaciones infinitesimales ya que si  $a \ll 1$ , entonces

$$\psi(x) + a \frac{d}{dx} \psi(x) \approx \psi(x + a) \quad (2.112)$$

y además

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.113)$$

de esta cuenta es que  $p$  es el generador de traslaciones infinitesimales. También vimos que para una traslación finita, basta con tomar todos los términos de la expansión de Taylor y obteníamos

$$e^{i \frac{a}{\hbar} p} \psi(x) = \psi(x + a) \quad (2.114)$$

Analicemos ahora la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. En su forma más general

$$H\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \quad (2.115)$$

Resulta ser que de la misma manera en que  $p$  es el generador de traslaciones infinitesimales,  $H$  es el responsable de la evolución en el tiempo. Note la similitud en el comportamiento. De esta cuenta si deseamos saber cuál es la evolución en el tiempo de una función de onda, basta con aplicarle el operador

$$e^{-i \frac{t}{\hbar} H} \psi(x, 0) = \psi(x, t) \quad (2.116)$$

para conocer la evolución en el tiempo a partir de la solución independiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger. [25]

## 2.2. Cuantización de Bohr-Sommerfeld

Basándonos en la hipótesis de Planck, tenemos que la energía viene en paquetes llamados cuantos, entonces  $E = nh\nu$ . Esto sugiere que la menor cantidad de energía en un proceso de interacción es  $h\nu$ . La idea de Sommerfeld para la cuantización viene de un análisis dimensional

$$[h] = [\text{Energía} \times \text{Tiempo}] = [\text{Acción}] \quad (2.117)$$

$h$  es entonces una unidad de acción, entonces en un proceso cuántico la acción clásica debería tomar valores enteros de  $h$ .

$$S = nh \quad (2.118)$$

Este proceso es únicamente válido para procesos estacionarios. Esta regla permite calcular estados cuánticos estacionarios a partir de la mecánica clásica.

### 2.2.1. Partícula en una caja unidimensional

Por fin, tenemos una teoría más general para abordar problemas más generales y no sólo modelos específicos. Vamos a estudiar antes que nada uno de los casos más sencillos de la mecánica cuántica: la partícula en una caja unidimensional o una partícula en un pozo de potencial infinito. Consideramos una partícula de masa  $m$  entre dos muros rígidos, separados por una distancia  $L$ .

La partícula después de recibir energía tiene una velocidad  $v$  y regresa cuando choca con el muro y así sucesivamente. Si aplicamos la regla de Sommerfeld calculando la acción para un ciclo de movimiento.  $S$  es aquí

$$S = \oint p dx \quad (2.119)$$

¿A qué corresponde esto en el espacio de fases? Corresponde a una superficie, así que lo más fácil es graficar un ciclo en el espacio de fases. Antes, notamos que

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.120)$$

por lo que  $p$  tiene como valores

$$p = \pm \sqrt{2mE} \quad (2.121)$$

Nótese que este es un resultado general para cualquier momentum en coordenadas cartesianas. Ahora, la posición  $x$  varía de 0 a  $L$ . Entonces tenemos un rectángulo del cual es muy sencillo calcular el área (la acción):

$$S = 2L\sqrt{2mE} \quad (2.122)$$

Si aplicamos ahora la regla de Sommerfeld

$$2L\sqrt{2mE} = nh \quad (2.123)$$

por lo que

$$E = E_n = \frac{n^2 h^2}{8L^2 m} \quad (2.124)$$

Llamamos a  $E_0 = \frac{h^2}{8L^2 m}$ , la energía característica del sistema, con  $E = n^2 E_0$ .

### 2.2.2. Oscilador armónico simple

Suponemos un sistema masa,  $m$ , resorte, donde  $k$  es la constante de elasticidad del resorte, entonces, la frecuencia angular llamada  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . Si  $m$  está en movimiento y se desprecia la fricción, tenemos un ciclo estacionario llamado oscilación. En cualquier momento, la energía del sistema está dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k a^2 \quad (2.125)$$

Si tomamos como  $x = 0$  la posición en reposo, y el máximo es tal que  $-a \leq x \leq a$ . Notemos entonces que  $E$  tiene la forma de la ecuación de una elipse en el espacio de fases donde  $x$  en términos de la temperatura está en  $-\sqrt{\frac{2E}{k}} \leq x \leq \sqrt{\frac{2E}{k}}$  y  $p$  está en  $-\sqrt{2mE} \leq p \leq \sqrt{2mE}$ . Podemos reescribir la elipse como

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{\frac{2E}{k}} = 1 \quad (2.126)$$

## 2. Teoría de Schrödinger

*Observación.* Para una elipse de ecuación

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (2.127)$$

el área está dada por  $A = \pi ab$ .

Tomando esto en cuenta, la acción está dada por

$$S = \pi \sqrt{2me} \sqrt{\frac{2E}{k}} = 2E\pi \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2\pi E}{\omega} \quad (2.128)$$

Usando la regla de Sommerfeld,

$$nh = \frac{2\pi E}{\omega} \quad (2.129)$$

entonces la energía está dada por

$$E_n = \frac{\omega nh}{2\pi} \quad (2.130)$$

Definimos  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , entonces

$$E_n = n\hbar\omega \quad (2.131)$$

*Observación.* Notemos que la frecuencia angular es  $\omega = 2\pi\nu$ . Tenemos entonces que  $E_n = n\hbar\nu$  que es la ley de Planck. ¡La cuantización de Sommerfeld es consistente con la hipótesis de Planck!

Ahora bien ¿qué sucede si comparamos este resultado con la solución de la ecuación de Schrödinger (2.97)? ¿Cuál es la correcta? [25]

### 2.2.3. Átomo de Bohr

La estructura atómica fue siendo descubierta poco a poco, en cuanto al núcleo, por ejemplo, el protón fue descubierto por Rutherford y el hecho que los electrones se muevan alrededor del núcleo fue descubierto por J.J. Thompson.

Un átomo es estable porque el balance entre la fuerza centrífuga y la fuerza atractiva de Coulomb. Éste es un modelo planetario del átomo. Bohr sugirió estudiar el modelo más sencillo: un movimiento uniforme alrededor de la órbita. La ecuación de movimiento la describimos por la tercera ley de Newton:

$$m \frac{v^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \quad (2.132)$$

donde  $m$  es la masa del electrón,  $v$  su velocidad,  $r$  la distancia entre el electrón y el núcleo y  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ . La parte izquierda de la ecuación se refiere a la fuerza centrífuga y la parte derecha, se refiere a la fuerza de Coulomb. De esta manera, la energía total está dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} - k \frac{e^2}{r} \quad (2.133)$$

Si  $E < 0$ , tenemos estados limitados, por lo que tenemos un átomo estable. Si  $E > 0$  tenemos estados de dispersión o “scattering”.

$$\frac{mv^2}{r} = -k \frac{e^2}{r^2} \quad (2.134)$$

como  $r \neq 0$ ,

$$mv^2 = k \frac{e^2}{r} \quad (2.135)$$



multiplicando la masa de ambos lados obtenemos

$$m^2 v^2 = m \frac{ke^2}{r} = p^2 \quad (2.136)$$

por lo que

$$\frac{ke^2}{r} = \frac{p^2}{m} \quad (2.137)$$

que es el teorema del virial. (EJERCICIO: Estudiar la utilidad del teorema del virial).

Entonces, ahora si insertamos el teorema del virial en la expresión de la energía

$$E = \frac{p^2}{2m} - k \frac{e^2}{r} = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^2}{m} = -\frac{p^2}{2m} < 0 \quad (2.138)$$

por lo que para órbitas circulares, tenemos un sistema estable. ¡Mecánicamente debería funcionar!

Pero, desde el punto de vista electromagnético, esto no es cierto. La electrodinámica nos demuestra que un electrón cargado que es acelerado radialmente debe irradiar: debe perder energía por la emisión de la radiación.

Entonces, la radiación emitida llevaría al colapso del átomo. Sin embargo, los átomos estables existen. Es por esta razón que Bohr postuló que los átomos son estables en estados cuánticos. Necesitamos una acción cuantizada para ponerla en la trayectoria clásica. La acción de un electrón para un ciclo es

$$S = \oint p dr = p \oint ds \quad (2.139)$$

como  $v$  es constante y uniforme en el movimiento circular, entonces  $p = mv = \text{constante}$ . Además  $ds$  es un elemento infinitesimal de la trayectoria circular, entonces

$$2\pi pr = nh \quad (2.140)$$

si definimos  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , entonces

$$pr = n\hbar \quad \text{o bien} \quad \frac{1}{r} = \frac{p}{n\hbar} \quad (2.141)$$

esta nueva relación entre  $p$  y  $r$  nos ayuda a calcular  $p$  a partir de la ecuación de movimiento:

$$\frac{p^2}{m} = ke^2 \frac{p}{n\hbar} \quad (2.142)$$

si aislamos  $p$

$$p = p_n = \frac{mke^2}{n\hbar} \quad (2.143)$$

entonces, la energía cuantizada sería

$$E = E_n = -\frac{p^2}{2m} = -\frac{1}{2m} \left( \frac{mke^2}{n\hbar} \right)^2 \quad (2.144)$$

si definimos  $E_0 = \frac{(mke^2)^2}{2m\hbar^2}$ , entonces  $E = -\frac{1}{n^2} E_0$ , cuyo mínimo es  $E_1 = -E_0$  para  $n \rightarrow \infty$ ,  $E_n \rightarrow 0$ .

*Observación.* A cada valor de  $E_n$ , le corresponde un radio de átomo:

$$\frac{p^2}{m} = k \frac{e^2}{r} \quad (2.145)$$

## 2. Teoría de Schrödinger

usando el hecho que  $p = \frac{n\hbar}{r}$ ,

$$k \frac{e^2}{r} = \frac{n^2 \hbar^2}{r^2 m} \quad (2.146)$$

Entonces

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{m k e^2} \quad (2.147)$$

Notamos entonces que si  $n \rightarrow \infty$ , entonces  $r_n \rightarrow \infty$ . Para  $n = 1$ ,  $r_1 = \frac{\hbar^2}{m k e^2} \equiv a$ . En estas órbitas de radio  $r_n$ , los átomos son estables. [25, 8]

### 2.2.3.1. Emisión y absorción de la luz por los átomos

Supongamos que tenemos dos estados  $E_m$  y  $E_n$ , tales que  $E_m > E_n$ : el decaimiento de un estado de energía a uno menor implica la conservación de la energía. La energía transmitida está dada por  $E_m - E_n$ . Esta energía se emite bajo la forma de radiación electromagnética, dando  $E_m - E_n = h\nu_{mn}$ . De esta cuenta

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (2.148)$$

y por lo tanto

$$\lambda_{mn} = \frac{c}{\nu_{mn}} = c \left( \frac{E_m - E_n}{h} \right)^{-1} \quad (2.149)$$

que puede ser medida. Bohr explica por qué la luz emitida por un gas emite líneas espectrales. La espectroscopía de la luz puede ser clasificada en series: las líneas de Balmer que son las líneas que corresponden al estado final de  $E_1$ , las de Lyman que son las que terminan en  $E_2$ , etc. [25]

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

Por cuestiones de tiempo, no resolvemos el átomo de hidrógeno con la ecuación de Schrödinger, sin embargo es importante mostrar la solución de los orbitales que forman los electrones del mismo. Las funciones de onda resultantes se estudian en los cursos de Física o Química Cuántica. La solución es de la forma

$$\psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.150)$$

donde  $a$  es el radio de Bohr. La función  $L_{q-p}^p$  es un polinomio asociado de Laguerre y está definida por

$$L_{q-p}^p(x) = (-1)^p \left(\frac{d}{dx}\right)^p L_q(x) \quad (2.151)$$

donde  $L_q(x)$  es un polinomio de Laguerre, de la forma

$$L_q(x) = e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^q (e^{-x} x^q) \quad (2.152)$$

se muestran algunos ejemplos a continuación

$$\begin{aligned} L_0 &= 1 \\ L_1 &= -x + 1 \\ L_2 &= x^2 - 4x + 2 \\ L_3 &= -x^3 + 9x^2 - 18x + 6 \\ L_4 &= x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24 \\ L_5 &= -x^5 + 25x^4 - 200x^3 + 600x^2 + 120 \\ L_6 &= x^6 - 36x^5 + 450x^4 - 2400x^3 + 5400x^2 - 4320x + 720 \end{aligned} \quad (2.153)$$

y los polinomios asociados de Laguerre están dados por

$$\begin{aligned}
 L_0^0 &= 1 & L_0^2 &= 2 \\
 L_1^0 &= -x + 1 & L_1^2 &= -6x + 18 \\
 L_2^0 &= x^2 - 4x + 2 & L_2^2 &= 12x^2 - 96x + 144 \\
 L_0^1 &= 1 & L_0^3 &= 6 \\
 L_1^1 &= -2x + 4 & L_1^3 &= -24x + 96 \\
 L_2^1 &= 3x^2 - 18x + 18 & L_2^3 &= 60x^2 - 600x + 1200
 \end{aligned} \tag{2.154}$$

[25, 8]

## 2.3. Problema de la intensidad de las líneas (Heisenberg, Jordan, Born)

Físicamente, la radiación de los átomos ocurre únicamente en estados de transición cuando un electrón pasa de una órbita de radio  $r_m$  a una de radio  $r_n$ , tal que  $r_n < r_m$ . Llamaremos  $d$  al dipolo eléctrico creado entre el núcleo y el electrón. El tiempo medio del dipolo eléctrico en cualquier estado es 0. Sin embargo en una transición, un cambio de dipolo ocurre. La intensidad de la línea observada depende de la interacción entre el dipolo  $\vec{d}$  del campo eléctrico de la onda electromagnética emitida  $\vec{E}$ , dando una interacción  $-\left(\vec{d} \cdot \vec{E}\right)$ .

Para cada línea  $\lambda_{mn}$ , el valor de la interacción depende de los niveles de energía  $n$  y  $m$ . Entonces la intensidad es una función

$$\text{Intensidad} = \left(-\vec{d} \cdot \vec{E}\right)_{mn} = \vec{d}_{mn} \cdot \vec{E} \tag{2.155}$$

donde  $m, n = 1, 2, \dots$  y  $\vec{E}$  es el campo externo. Sin embargo, por definición

$$\vec{d} = e\vec{r} \tag{2.156}$$

entonces, la intensidad depende de  $(\vec{r})_{mn}$  que es de hecho una matriz infinito dimensional. En un espacio de Hilbert, las matrices infinito dimensionales son operadores.

Como  $\vec{r}$  es ahora un operador es natural considerar  $\vec{p}$  como un operador porque son cantidades cinéticas en la mecánica de la partícula. Y dado que a priori, no conmutan<sup>3</sup>, ¿cuáles serían las relaciones de conmutación? El resultado es

$$xp_x - p_x x = -i\hbar \tag{2.157}$$

que es la relación canónica de conmutación, lo que implica directamente el principio de incertidumbre de Heisenberg. Es por esto que se dice que la mecánica cuántica es la mecánica de las matrices. (EJERCICIO: Dado que en coordenadas polares tenemos que la energía está descrita por  $E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L}{2mr^2} - k\frac{e^2}{r}$  (el primer término es la energía cinética radial y el segundo es la energía cinética rotacional con  $L$  el momentum angular). Determine la cuantización de  $L$  y de la energía gracias a la cuantización de Bohr-Sommerfeld). [25]

<sup>3</sup>Dos matrices  $A$  y  $B$  conmutan si  $AB = BA$  lo que es equivalente a decir que  $AB - BA = 0$ . A la expresión  $AB - BA$  se le llama conmutador y está denotado por  $[A, B]$ . A los resultados de estos conmutadores se les llama relaciones de conmutación.



### 3. Método variacional en Mecánica Cuántica

El principio variacional es un método para aproximar el estado fundamental de un sistema. En este capítulo, se presentará el método para determinar el mismo para un sistema de una partícula.

#### 3.1. Teoría

Supongamos que queremos calcular el estado fundamental  $E_0$  de un sistema descrito por un hamiltoniano  $H$ , pero no somos capaces de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Así pues si tomamos cualquier función normalizada  $\psi$ , tenemos el siguiente teorema.

**Teorema.**  $E_0 \leq \int \psi^* H \psi dx$  que es el valor esperado de  $H$  en el estado (que de primas a primeras consideramos incorrecto)  $\psi$  es alguna energía que sobrestima la energía del estado fundamental. Por supuesto, si  $\psi$  es uno de los estados excitados, entonces, obviamente  $\langle H \rangle$  excede  $E_0$ , pero el teorema asegura que esto se mantiene para cualquier  $\psi$ .

*Demostración.* Dado que sabemos que las autofunciones de  $H$  (aunque no las conozcamos) forman una base del espacio de Hilbert, podemos expresar  $\psi$  como una combinación lineal de estos

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \text{ con } H\psi_n = E_n \psi_n \quad (3.1)$$

Dado que  $\psi$  está normalizada, tenemos que

$$1 = \int \psi^* \psi dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n dx = \sum_n |c_n|^2 \quad (3.2)$$

dado que las autofunciones están normalizadas:  $\int \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn}$ . Por otro lado,

$$\langle H \rangle = \int \left( \sum_m c_m^* \psi_m^* H \sum_n c_n \psi_n \right) dx = \sum_{m,n} E_n c_m^* c_n \int \psi_m \psi_n dx = \sum_n E_n |c_n|^2 \quad (3.3)$$

Pero la energía del estado fundamental es por definición el menor autovalor de  $H$ , de manera que  $E_0 \leq E_n$ , y por lo tanto

$$\langle H \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0 \quad (3.4)$$

□

**Ejemplo.** Suponer que queremos encontrar la energía del estado fundamental para un oscilador armónico en una dimensión

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (3.5)$$

Por supuesto que conocemos la respuesta correcta:  $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ , pero podemos usarlo como prueba del método. Tomemos como función de prueba la función gaussiana

$$\psi(x) = A e^{-bx^2} \quad (3.6)$$

### 3. Método variacional en Mecánica Cuántica

donde  $b$  es constante y  $A$  determina la normalización

$$A = \left( \frac{2b}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.7)$$

También sabemos que

$$\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad (3.8)$$

donde

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2}{dx^2} \left( e^{-bx^2} \right) dx = \frac{\hbar^2 b}{2m} \quad (3.9)$$

y

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} x^2 dx = \frac{m \omega^2}{8b} \quad (3.10)$$

de manera que

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar b}{2m} + \frac{m \omega^2}{8b} \quad (3.11)$$

De acuerdo con el teorema, este valor excede a  $E_0$  para cualquier valor de  $b$ , así que buscamos minimizar  $\langle H \rangle$  respecto a  $b$

$$\frac{d}{db} \langle H \rangle = \frac{\hbar}{2m} - \frac{m \omega^2}{8b^2} = 0 \quad (3.12)$$

por lo que se tiene que

$$b = \frac{m \omega}{2\hbar} \quad (3.13)$$

y entonces, se tiene que

$$\langle H \rangle_{\text{mín}} = \frac{\hbar \omega}{2} \quad (3.14)$$

En este caso, acertamos con la energía, obviamente, ya que elegimos a propósito el estado fundamental.

El principio variacional es extremadamente poderoso, a pesar de lo fácil que es de usar. Un químico, para encontrar la energía del estado fundamental de una molécula complicada escribe una función de onda de prueba con una gran cantidad de parámetros ajustables y calcula  $\langle H \rangle$ , varía los parámetros y encuentra el menor valor posible. Aunque  $\psi$  no tenga relación alguna con la verdadera función de onda, no es de extrañarse que se obtengan valores muy cercanos a  $E_0$ . Naturalmente, si se tiene alguna forma de adivinar una forma realista de  $\psi$ , mucho mejor. El único problema con el método es que nunca estamos muy seguros de qué tan cerca se está del objetivo, lo único que se puede obtener es una cota superior.

A pesar de que el teorema que vimos está escrito para la energía del estado fundamental, podemos establecer también una cota superior para el primer estado excitado.

**Corolario.** Si  $\int \psi_0^* \psi dx = 0$ , con  $\psi_0$  el estado fundamental, entonces  $\langle H \rangle \geq E_f$ , donde  $E_f$  es la energía del primer estado excitado.

*Demostración.*  $\psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n$  donde  $\psi_0$  es el estado fundamental. Dado que  $\int \psi_0^* \psi dx = 0$ , entonces tenemos que  $\sum_{n=0}^{\infty} c_n \int \psi_0^* \psi dx = c_0 = 0$ ; el coeficiente del estado fundamental debe ser nulo. Entonces

$$\langle H \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} E_n |c_n|^2 \geq E_f \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 \quad (3.15)$$

dado que  $E_n \geq E_f$  para todo  $n$  excepto 0. □

### 3.2. Ejemplo: el estado fundamental del átomo de helio

Entonces podemos encontrar una función ortogonal al estado fundamental y podemos así encontrar una cota superior a la energía del primer estado excitado. En general, es difícil determinar si  $\psi$  es ortogonal a  $\psi_0$ , dado que no podemos conocer la expresión de  $\psi_0$ . Sin embargo, si el potencial  $V(x)$  es una función par de  $x$ , entonces el estado fundamental será par, y entonces intentar con una función impar resulta ser una condición suficiente para satisfacer el corolario.

### 3.2. Ejemplo: el estado fundamental del átomo de helio

El átomo de helio tiene dos electrones en órbita alrededor de un núcleo que contiene dos protones (y algunos neutrones que resultan irrelevantes en este ejemplo). El hamiltoniano del sistema que se muestra en la figura 3.1 (ignorando la estructura fina y otras correcciones menores) está dada por

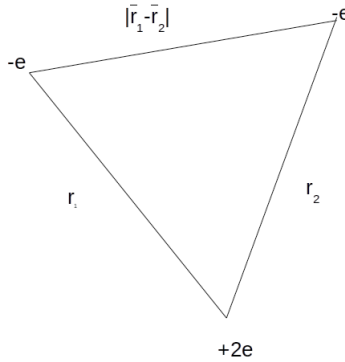


Figura 3.1.: Átomo de helio

$$H = -\frac{\hbar}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \quad (3.16)$$

Nuestro objetivo es calcular la energía del estado fundamental  $E_0$  (la energía que tomaría arrancar a ambos electrones).  $E_0$  ha sido medida de forma precisa en el laboratorio

$$E_0 = -78.975 \text{ eV} \quad (3.17)$$

El objetivo es obtener este valor teóricamente. Resulta curioso que un problema tan sencillo en apariencia no tenga una solución exacta. El problema viene de la repulsión producida por los electrones

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (3.18)$$

Si ignoramos este término,  $H$  se divide en un hamiltoniano de dos átomos de hidrógeno independientes (con la diferencia que la carga del núcleo es  $2e$  en lugar de  $e$ ); la solución exacta es sólo el producto de funciones de onda hidrogenoides

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2\frac{(r_1+r_2)}{a}} \quad (3.19)$$

y la energía es  $8E_1 = -109\text{eV}$ . No está muy cerca del valor esperado (3.17), pero es un inicio.

### 3. Método variacional en Mecánica Cuántica

Para obtener una mejor aproximación de  $E_0$ , aplicamos el principio variacional usando  $\psi_0$  como función de prueba. Esto resulta ser una elección particularmente conveniente dado que es una autofunción de casi todo el hamiltoniano

$$H\psi_0 = (8E_1 + \langle V_{ee} \rangle) \quad (3.20)$$

donde

$$\langle V_{ee} \rangle = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (3.21)$$

El resultado de esta integral es

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{5}{4a} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = -\frac{5}{2}E_1 = 34\text{eV} \quad (3.22)$$

y por lo tanto

$$\langle H \rangle = -109\text{eV} + 34\text{eV} = -75\text{eV} \quad (3.23)$$

que no está mal comparando con  $-79\text{eV}$ . ¿Cómo podemos mejorarlo? Podemos tomar que en lugar de que  $Z = 2$  como es el caso del helio, dejarlo como un parámetro libre, ya que podemos considerar que cada electrón tiene nube electrónica que sirva de "pantalla" haciendo que el núcleo tenga una carga efectiva menor. De esta manera, el hamiltoniano puede escribirse como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{(Z-2)}{r_1} + \frac{(Z-2)}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \quad (3.24)$$

El valor esperado de  $H$  es evidentemente

$$\langle H \rangle = 2Z^2 E_1 + 2(Z-2) \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle + \langle V_{ee} \rangle \quad (3.25)$$

Aquí  $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$  es el valor esperado de  $\frac{1}{r}$  con la función de onda  $\psi_{100}$  pero con carga nuclear  $Z$ , entonces

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a} \quad (3.26)$$

El valor esperado de  $V_{ee}$  es el mismo que antes pero en lugar de tener  $Z = 2$ , tenemos un valor de  $Z$  arbitrario, así que multiplicamos este por

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{5Z}{8a} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = -\frac{5Z}{4} E_1 \quad (3.27)$$

Juntando todo, tenemos que

$$\langle H \rangle = \left[ 2Z^2 - 4Z(Z-2) - \frac{5}{4}Z \right] E_1 = \left[ -2Z^2 + \frac{27}{4}Z \right] E_1 \quad (3.28)$$

De acuerdo con el principio variacional, esta cantidad será mayor que  $E_0$  para cualquier valor de  $Z$ , por lo que la menor cota superior ocurre cuando  $\langle H \rangle$  es minimizado

$$\frac{d}{dZ} \langle H \rangle = \left[ -4Z + \frac{27}{4} \right] E_1 = 0 \quad (3.29)$$



### 3.2. Ejemplo: el estado fundamental del átomo de helio

por lo que se tiene que

$$Z = \frac{27}{16} = 1.69 \quad (3.30)$$

Esto parece un resultado razonable, e insertando este valor en (3.28) para obtener

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^6 E_1 = -77.5 \text{eV} \quad (3.31)$$

Ahora obtenemos un error menor al 2% lo que parece un muy buen resultado. [8]



## 4. Notación de Dirac

Esta notación fue desarrollada por Dirac [4, 5] usando como base el concepto matemático de espacios vectoriales. El uso de la notación de Dirac simplifica el formalismo necesario en la mecánica cuántica. Al usar esta notación debemos trabajar con la idea de que cada estado cuántico de una partícula está caracterizado por un vector de estado, el cual pertenece a un espacio abstracto, llamado *el espacio de estados* de la partícula.

A los elementos del espacio de estados se les conoce con el nombre de *kets* y se representan con el símbolo  $|\rangle$ . De esta forma, dado el espacio vectorial  $V$  de estados de una partícula, la función de onda  $\psi(\vec{r})$  representa el ket  $|\psi\rangle$ . Hay que notar que la dependencia en  $\vec{r}$  ya no aparece en la notación de ket porque  $\psi(\vec{r})$  se interpreta como el conjunto de las componentes de  $|\psi\rangle$  en la base de  $\vec{r}$  y, como era de esperarse, existen otras bases en las que se puede representar la función de onda.

Los *kets* como elementos de un espacio vectorial cumplen con propiedades distributivas, asociativas y conmutativas, es decir que para dos escalares  $\alpha, \beta$  y los *kets*  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle$  de un espacio vectorial  $V$  se cumplen

1. la propiedad de cerradura,  $|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle \in V$ ,
2. la distributividad en los *kets* del producto escalar,  $\alpha(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = \alpha|\psi_1\rangle + \alpha|\psi_2\rangle$ ,
3. la distributividad en los escalares del producto escalar  $(\alpha + \beta)|\psi_1\rangle = \alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_1\rangle$ ,
4. la asociatividad en el producto escalar,  $\alpha(\beta|\psi_1\rangle) = \alpha\beta|\psi_1\rangle$ ,
5. la conmutatividad en la suma,  $|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle = |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle$ ,
6. la asociatividad en la suma,  $|\psi_1\rangle + (|\psi_2\rangle + |\psi_3\rangle) = (|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) + |\psi_3\rangle$ ,
7. la existencia de un ket nulo  $|0\rangle$  tal que  $|\psi_1\rangle + |0\rangle = |\psi_1\rangle$ ,
8. la existencia de un ket inverso en la suma  $|- \psi_1\rangle$ , tal que  $|\psi_1\rangle + |- \psi_1\rangle = |0\rangle$ .

Un funcional lineal  $\chi$  definido sobre los *kets*  $|\psi\rangle$  del espacio vectorial  $V$  es una operación que asocia un número complejo para cada ket, es decir  $|\psi\rangle \in V \xrightarrow{\chi} \chi(|\psi\rangle)$  tal que

$$\chi(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\chi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2\chi(|\psi_2\rangle),$$

y se puede mostrar que el conjunto de funcionales lineales definido sobre los *kets*  $|\psi\rangle \in V$  forman un espacio vectorial que se conoce como el *espacio dual* de  $V$  y que se representa como  $V^*$ . Los elementos de este nuevo espacio se conocen con el nombre de *bra* y se representan con el símbolo  $\langle|$ . Entonces, el bra  $\langle\chi|$  es el funcional lineal  $\chi$  que asocia el número complejo  $\langle\chi|\psi\rangle$  al actuar sobre el ket  $|\psi\rangle$ .

Para cada ket corresponde un bra. La existencia del producto escalar en  $V$  nos permite asociar a cada ket  $|\phi\rangle \in V$  un elemento de  $V^*$ ,  $\langle\phi|$ . Es decir, que el ket  $|\phi\rangle$  nos permite definir un funcional lineal que asocie de una forma lineal un número complejo  $\langle\phi|\psi\rangle$  que es el producto escalar  $(|\phi\rangle, |\psi\rangle)$ . Este producto escalar es antilineal con respecto al primer vector

$$(\lambda_1|\phi_1\rangle + \lambda_2|\phi_2\rangle, |\psi\rangle) = (\lambda_1^*\langle\phi_1| + \lambda_2^*\langle\phi_2|)|\psi\rangle,$$

#### 4. Notación de Dirac

de donde podemos ver que el bra asociado al ket  $\lambda_1|\phi_1\rangle + \lambda_2|\phi_2\rangle$  es  $\lambda_1^*\langle\phi_1| + \lambda_2^*\langle\phi_2|$ . Las propiedades del producto escalar usando la notación de Dirac se escriben de la siguiente forma

1. conmutatividad,  $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*$ ,
2. distributividad en el ket,  $\langle\phi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\langle\phi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\phi|\psi_2\rangle$ ,
3. distributividad en el bra,  $\langle\lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2|\psi\rangle = \lambda_1^*\langle\phi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\phi_2|\psi\rangle$ ,
4.  $\langle\psi|\psi\rangle$  es real, positivo o cero si y solo si  $|\psi\rangle = 0$ .

Al principio de esta sección dijimos que la función de onda  $\psi(\vec{r})$  era la representación del ket  $|\psi\rangle$  en la base de  $\vec{r}$ . Elegir una representación quiere decir elegir una base ortonormal, discreta o continua, en el espacio de estados  $V$ . La elección de la base puede ser arbitraria, pero se elige en función de problema en particular que se está estudiando.

Un conjunto de kets discretos  $\{|u_i\rangle\}$  son ortonormales si satisfacen la condición  $\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}$ . Además, si cada ket  $|\psi\rangle$  tiene una única expansión en  $|u_i\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle, \quad (4.1)$$

entonces se dice que el conjunto discreto  $\{|u_i\rangle\}$  forma una base donde  $c_i$  representa las componentes en esa base y se obtienen de

$$\langle u_i|\psi\rangle = c_i.$$

Además, esta base cumple con la relación de cierre

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \mathbb{1}, \quad (4.2)$$

También se usa una representación matricial donde las componentes de los kets son dispuestos en columnas y las de los bras en filas (esta equivalencia se muestra usando la propiedad de cierre). Entonces, para una base  $\{|u_i\rangle\}$ , el ket  $|\psi\rangle$  tendrá las componentes  $\langle u_i|\psi\rangle$

$$\begin{pmatrix} \langle u_1|\psi\rangle \\ \langle u_2|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle u_i|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix},$$

Mientras que, para la base  $\{|w_i\rangle\}$ , el bra  $\langle\phi|$  tendrá las componentes  $\langle\phi|w_i\rangle$

$$(\langle\phi|w_1\rangle \quad \langle\phi|w_2\rangle \quad \cdots \quad \langle\phi|w_i\rangle \quad \cdots).$$

Usando la notación de Dirac los operadores se representan con matrices, por ejemplo, dado un operador  $A$  podemos representarlo con una base  $\{|u_i\rangle\}$  usando

$$A_{ij} = \langle u_i|A|u_j\rangle = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1j} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & A_{i2} & \cdots & A_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix},$$

con lo cual podemos aplicar el teorema de descomposición espectral a un operador dado  $A$ ,

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle, \quad (4.3)$$

donde  $\lambda \in \mathbb{C}$  es el autovalor o eigenvalor asociado al eigenvector o eigenket  $|\psi\rangle$ . Al conjunto de autovalores se le llama el *espectro* del operador  $A$ . El espectro puede ser simple o puede tener degeneración que es el caso cuando algunos de los autovalores se repiten en el espectro, esto quiere decir que existe un número  $g$  de autovectores que está asociado a ese mismo autovalor y que por lo tanto tiene un grado u orden de degeneración  $g$ .

Para los operadores hermíticos,  $A = A^\dagger$ , los autovectores y autovalores cumplen ciertas propiedades

1. los autovalores son reales, y
2. dos autovectores no degenerados son ortogonales.

y por definición, un operador hermítico  $A$  es un *observable* si este sistema ortonormal de vectores forma una base en el espacio de estados. Esto se expresa de la siguiente forma

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| = \mathbb{1}, \quad (4.4)$$

donde  $n$  es la dimensión del espectro y  $|\psi_n^i\rangle$  para  $i = 1, 2, \dots, g_n$  es el conjunto de los  $g_n$  kets linealmente independientes.



## 5. Gas libre de Fermi y el modelo de electrón simple

En muchas ocasiones, los sistemas que nos interesa estudiar tienen una dinámica descrita por un hamiltoniano que tiene una forma sencilla

$$H = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\hat{R}_i - \hat{R}_j|}, \quad (5.1)$$

donde  $M_i$  es la masa de un electrón (o un núcleo),  $q_i$  es su carga y  $|\hat{R}_i - \hat{R}_j|$  representa la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ . La suma debe hacerse sobre todos los electrones y núcleos que forman un sólido, que puede ser del orden de  $10^{23}$ , y eso lo convierte en un problema intratable. Las soluciones numéricas pueden tratar hasta unas 20 partículas solamente usando sistemas computacionales potentes.

Una forma de resolver el problema es reemplazar las ecuaciones originales con otras más sencillas pero que puedan describir las características originales. Otra estrategia consiste en resolver *problemas modelo*. Estos modelos hacen simplificaciones drásticas que hacen posible la solución de las ecuaciones resultantes mediante métodos analíticos o numéricos. Claramente la validez de estos modelos puede hacerse de forma experimental.

El modelo más sencillo es el del *gas libre* de Fermi donde se consideran nulas las interacciones de Coulomb electrón-electrón y electrón-núcleos. Entonces el problema se convierte en el estudio de un grupo de electrones moviéndose libremente en una caja pero teniendo en cuenta que debe mantenerse el principio de exclusión de Pauli. Este modelo consigue capturar, analizando los electrones de conducción, las características de algunos metales, especialmente los metales alcalinos como el sodio.

El modelo del electrón simple se define con el hamiltoniano

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right], \quad (5.2)$$

que describe  $N$  electrones de conducción interactuando con un potencial  $U$  pero sin interacción entre ellos. Se puede encontrar un conjunto de autofunciones de un cuerpo,  $\psi_i(\vec{r}_i)$  tal que

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), \quad (5.3)$$

donde  $E_i$  son las autoenergías de un cuerpo. Entonces, las autofunciones que describen el comportamiento del sistema se pueden encontrar en términos de productos de estas autofunciones de un cuerpo. La energía de una autofunción del sistema se puede encontrar como la suma de las autoenergías de un cuerpo que están asociadas a las autofunciones de un cuerpo que se usan para construir la autofunción. A estas autofunciones de un cuerpo también se les llama orbitales y energía orbital a su correspondiente autoenergía.

(EJERCICIO: mostrar que el producto de funciones de onda de un cuerpo que satisfacen la ecuación (5.3)

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}), \quad (5.4)$$

## 5. Gas libre de Fermi y el modelo de electrón simple

satisface  $H\Psi = E\Psi$ , con el hamiltoniano (5.1) y que esta energía  $E$  es el resultado de la suma de las energías de un cuerpo  $E_i$ .)

Sin embargo, se puede demostrar que la función obtenida en la ecuación (5.4) no funciona con sistemas de electrones por la naturaleza fermiónica de éstos. El principio de exclusión de Pauli hace que la función de onda sea antisimétrica ante cualquier cambio de coordenadas. La función de onda del sistema en términos de funciones de onda de un cuerpo que satisface el principio de Pauli es

$$\Psi = \frac{1}{N!} \sum_s (-1)^s \prod_{i=1}^N \psi_{s_i}(\vec{r}), \quad (5.5)$$

donde la suma sobre  $s$  representa una suma sobre todas las permutaciones de  $N$  enteros y  $(-1)^s$  da el signo de la permutación, el subíndice  $s_i$  representa la entrada  $i$  en la permutación.

(EJERCICIO: mostrar que la energía dada por la función antisimétrica en la ecuación 5.5 es la misma que la que se obtiene usando la función (5.4). Nota: esto demuestra que aunque la función simétrica no se puede usar para sistemas fermiónicos, si puede usarse para sistemas de partículas de naturaleza bosónica.)



## 6. El Método Hartree-Fock

En las áreas de Física Cuántica y de Química Cuántica, el método de Hartree-Fock se usa para la determinación de la función de onda y de la energía de un estado estacionario de un sistema cuántico de muchos cuerpos. Por un sistema de muchos cuerpos entendemos un sistema formado por un número grande de partículas que interactúan entre sí.

La descripción completa del estado fundamental del sistema cuántico se hace usando la función de onda, ésta provee información sobre la probabilidad de encontrar al sistema en cierto estado base al momento de realizar una medición. Otras propiedades del sistema se pueden encontrar al estudiar este estado fundamental del sistema.

La función de onda satisface la ecuación de Schrödinger que es la que describe el comportamiento de un sistema físico en el que los efectos cuánticos se deben tomar en cuenta, tal y como se ve en la solución presentada para el átomo de Helio (cf. Sección 3.2).

Born y Oppenheimer [1] propusieron un método que puede resumirse de la siguiente forma:

- cuando se estudia el comportamiento de los electrones, se consideran núcleos estáticos, potenciales clásicos
- cuando se estudia el comportamiento de los núcleos, los electrones se son como una nube de carga que se mueve rápidamente siguiendo a los núcleos y reconfigurándose nuevamente.

Los métodos del gas libre de Fermi y el modelo del electrón simple se basan en esta aproximación. Sin embargo, en el caso en el que no se puede separar el comportamiento de los electrones y de los núcleos la aproximación de Born-Oppenheimer no funciona. Existen muchos ejemplos en donde esto sucede y por lo tanto se debe considerar nuevamente el problema completo, considerando la interacción de Coulomb.

Hartree en 1928 [9, 10, 11] propuso un método variacional para resolver la ecuación de Schrödinger aplicada a sistemas de muchos cuerpos en términos de las funciones de onda de un cuerpo y su correspondiente energía. Usando un potencial efectivo electrón-electrón

$$U_{ee}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' e^2 \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|},$$

donde  $n(\vec{r}')$  es la densidad del número de electrones. Por lo que el hamiltoniano que se debe analizar, incluyendo el término de Hartree es

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + [U_{ee}(\vec{r}_i) + U_{ion}(\vec{r}_i)], \quad (6.1)$$

que representa la primera forma *ab initio* sistemática de enfrentar el problema.

Sin embargo, el resultado del método de Hartree no estaba de acuerdo con el principio de Pauli. La función de onda de un sistema de muchos cuerpos debería anularse cuando dos electrones ocupan la misma posición. La corrección al método fue propuesta por Fock en 1930 [7] (e independientemente por Slater en 1930 [18]) y consistía en trabajar en un espacio de funciones de onda antisimétricas,

## 6. El Método Hartree-Fock

el cual se puede obtener tomando una colección de funciones de onda ortonormales y volviéndolas antisimétricas, aunque esto haga que las partículas del sistema ya no se puedan representar independientemente con los orbitales de un cuerpo [14].

Consideremos una función de onda de un sistema de  $N$  electrones,  $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)$ , donde escribimos explícitamente la dependencia de las coordenadas espaciales ( $\vec{r}_i$  y del espín  $\sigma_i$  del  $i$ -ésimo electrón. La construcción mediante la ecuación (5.5) da

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_s (-1)^s \psi_{s_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \cdots \psi_{s_N}(\vec{r}_N, \sigma_N), \quad (6.2)$$

donde estamos haciendo la suma sobre todas las permutaciones  $s$  de  $1, \dots, N$ . Usando la notación de determinantes de Slater, la ecuación se puede escribir

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \psi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \psi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}, \quad (6.3)$$

donde se puede observar que la función no es un producto simple sino una suma de productos, esto quiere decir que las partículas ya no son independientes. Por ejemplo, variando el índice  $\vec{r}_1$  causa un cambio en todas las partículas a su alrededor, en otras palabras, el principio de exclusión de Pauli parece inducir correlaciones en el sistema. La propiedad de la mecánica cuántica que no permite la descripción de las partículas que han interactuado antes, en términos de funciones de onda de un cuerpo se llama *entrelazamiento cuántico* y representa toda una línea de investigación en el área que se denomina *fundamentos de mecánica cuántica* y que está relacionada por la física de materia condensada al estudio de muchos sistemas, pero también a otras áreas como la Computación Cuántica y la Información cuántica.

Para obtener las ecuaciones de Hartree-Fock, se repite el método variacional que se estudió en el capítulo 3 pero usando la ecuación (6.2). El cálculo es más complicado por lo que para simplificar la notación, en la función del  $j$ -ésimo cuerpo vamos a dejar implícita la dependencia de las  $i$ -ésimas coordenadas espaciales  $\vec{r}_i$  y el  $i$ -ésimo índice del espín  $\sigma_i$ , es decir  $\psi_j(\vec{r}_i, \sigma_i) = \psi_j(i)$ .

El primer paso es tomar el valor esperado del hamiltoniano con la función de onda (6.2) y entonces se requiere que se anule su derivada con respecto a cada  $\psi_i$ . Otra simplificación para el cálculo de este valor esperado se puede obtener usando segunda cuantización.

Dado un conjunto completo de estados  $\psi_j$ , usando la notación de Dirac, un hamiltoniano que use la aproximación de Hartree se puede escribir de la siguiente forma

$$H = \sum_j c_j^\dagger c_j \langle j | \frac{-\hbar^2 k^2}{2m} + U_{ion}(\vec{r}_j) | j' \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j, j', l, l'} c_j^\dagger c_{j'}^\dagger c_l c_{l'} \langle j j' | U_{ee}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | l, l' \rangle, \quad (6.4)$$

donde también hemos usado  $\langle \psi_j(1) | = | j \rangle$  y  $\langle \psi_j(2) | = | j' \rangle$  y los operadores fermiónicos de creación y aniquilación,  $c_j^\dagger$  y  $c_j$  respectivamente, para el  $j$ -ésimo sitio. Otra forma más simple para la función de onda, proveniente de la segunda cuantización

$$|\Psi\rangle = |11 \cdots 10 \cdots 00 \cdots\rangle,$$

donde los unos representan modos u orbitales ocupados y los ceros los orbitales vacíos y están ordenados desde la izquierda en orden ascendente.

Entonces, eligiendo las funciones  $\psi_j$  se debe minimizar el valor  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ . Para el cálculo del valor esperado se usan las propiedades de los operadores de creación y aniquilación. Entonces el primer

término de la ecuación (6.4) es cero a menos que  $j = j'$  por lo que se reduce a

$$\sum_{j \in \Omega} \langle j | -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_{ion}(\vec{r}_j) | j \rangle, \quad (6.5)$$

donde  $\Omega$  es el conjunto de orbitales ocupados.

Para el cálculo del término del potencial de Coulomb debemos considerar

$$\langle \Psi | c_j^\dagger c_{j'}^\dagger c_{l'} c_l | \Psi \rangle,$$

que también se anula a menos que  $l, l' \in \Omega$ , es decir, son valores  $l, l' < N$ . Además,  $j$  y  $j'$  deben crear los estados que  $l$  y  $l'$  acaban de destruir así que

$$\langle \Psi | c_j^\dagger c_{j'}^\dagger c_{l'} c_l | \Psi \rangle = \delta_{j'j} \delta_{jj} - \delta_{j'j} \delta_{jj},$$

sujeto a que  $j, j' \in \Omega$ . Esto implica que

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle \Phi | \sum_{j, j', l, l'} c_j^\dagger c_{j'}^\dagger c_{l'} c_l \langle j j' | U_{ee}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | l l' \rangle | \Phi \rangle = \\ \frac{1}{2} \sum_{j j'} \langle j j' | U_{ee}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | j j' \rangle - \langle j j' | U_{ee}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | j' j \rangle. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Así que, sumando las ecuaciones (6.5) y (6.6) se tiene, retomando los índices de los espines

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i, \sigma_1} \int d\vec{r}_1 \psi_i^*(1) \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(1) + U(\vec{r}_1) |\psi_i(1)|^2 \\ + \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \sum_{i, j, \sigma_1, \sigma_2} [|\psi_i(1)|^2 |\psi_j(2)|^2 - \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2) \psi_j(1)]. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Donde los primeros dos términos en la integral doble se conocen como la *integral de Coulomb*. El segundo término se conoce como la integral de intercambio y se puede interpretar como un cambio entre los sitios de las partículas 1 y 2 durante la interacción.

Una vez obtenido el valor esperado  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  la siguiente tarea es variar el funcional en la ecuación (6.7) con respecto a cada función de un cuerpo,  $\psi$ , con la condición de minimizar el valor esperado y que las funciones sean ortonormales. Como las partes real e imaginaria de  $\psi$  son funciones independientes, entonces también se deben variar de forma separada. Usando el método de multiplicadores de Lagrange se puede restringir la búsqueda de las funciones de onda al espacio donde las  $\psi$  son ortonormales con las  $N^2$  condiciones

$$\sum_{\sigma_1} \int d\vec{r}_1 \psi_i^*(1) \psi_j(1) = \delta_{ij},$$

y añadiendo el término

$$\sum_{i, j} E_{ij} \sum_{\sigma_1} \int d\vec{r}_1 \psi_i^*(1) \psi_j(1),$$

## 6. El Método Hartree-Fock

al funcional antes de tomar la derivada funcional. Esto resulta en

$$\begin{aligned} \sum_j E_{ij} \psi_j(1) = & -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi_i(1) + U(\vec{r}_1) \psi_i(1) \\ & + \psi_i(1) \int d\vec{r}_2 \sum_{\sigma_2, j=1}^N \frac{e^2 |\psi_j(2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & - \sum_{j=1}^N \psi_j(1) \sum_{\sigma_2} \int d\vec{r}_2 \frac{e^2 \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Una última simplificación a las ecuaciones de Hartree-Fock se puede hacer usando

$$\tilde{\psi}_i = \sum_j W_{ij} \psi_j,$$

que es equivalente a multiplicar la matriz  $\psi$  por la matriz  $W$  dentro del determinante y por lo tanto se cambia la función de onda  $\Psi$  al multiplicarla por el determinante de  $W$  por lo que se elige que sea una matriz unitaria, por que no se afecta el término cinético

$$\int d\vec{r} \sum_{i,\sigma} \tilde{\psi}_i^*(\vec{r}, \sigma) \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \tilde{\psi}_i(\vec{r}, \sigma) = \int d\vec{r} \sum_{i,\sigma} \psi_i^*(\vec{r}, \sigma) \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(\vec{r}, \sigma), \quad (6.9)$$

y tampoco los otros términos resultan afectados, es decir  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  es invariante para una transformación unitaria de  $\psi$ . Sin embargo, los multiplicadores de Lagrange se cambian a

$$\sum_{ij} \sum_{ll'} \psi_l^* W_{li}^* E_{ij} W_{jl'} \psi_{l'} = \sum_{ll'} \psi_l \tilde{E}_{ll'} \psi_{l'},$$

donde  $E_{ll'} = \sum_{ij} W_{li}^* E_{ij} W_{jl'}$  después del cambio de base. Como  $E$  es hermítica, entonces existe una base donde  $\tilde{E}$  es diagonal, aunque se puede elegir un  $E$  diagonal como Ansatz inicial. Usando esta simplificación y dejando implícitas las sumas sobre los índices de espín se tiene finalmente la ecuación de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} E_i \phi_i(\vec{r}) = & -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \phi_i(\vec{r}) + U(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + \phi_i(\vec{r}) \int d\vec{r}' \sum_{j=1}^N U_{ee}(\vec{r}, \vec{r}') |\phi_j(\vec{r}')|^2 \\ & - \sum_{j=1}^N \delta_{\chi_i, \chi_j} \phi_j(\vec{r}) \int d\vec{r}' U_{ee}(\vec{r}, \vec{r}') \phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}'), \end{aligned} \quad (6.10)$$

donde  $\delta_{\chi_i, \chi_j}$  es 1 si los estados en  $i$  y  $j$  tienen el mismo espín y cero en otro caso.

# Bibliografía

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Annalen der Physik*, 84:457–484, 1927.
- [2] L. Canet. Physique statistique avancée. Lecture Notes at Université Joseph Fourier.
- [3] V.W.D. Cruzeiro, A. Roltberg, and N.C. Polfer. Interactively applying the variational method to the dihydrogen molecule: Exploring bonding and antibonding. *Journal of Chemical Education*, 93:1578–1585, 2016.
- [4] P. A. M. Dirac. A new notation for quantum mechanics. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 35(3):416–418, 1939.
- [5] P.A.M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1981.
- [6] D. Feller. The role of databases in support of computational chemistry calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 17:1571–1586, 1996.
- [7] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1):126–148, Jan 1930.
- [8] D.J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2016.
- [9] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1):89–110, 1928.
- [10] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1):111–132, 1928.
- [11] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(3):426–437, 1928.
- [12] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Number v. 1 in Quantum Chemistry. Allyn and Bacon, 1970.
- [13] J.P. Lowe. *Quantum Chemistry*. Academic Press, 1993.
- [14] M.P. Marder. *Condensed Matter Physics*. Wiley, 2010.
- [15] M.P. Mueller. *Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*. Springer US, 2001.
- [16] L. Piela. *Ideas of Quantum Chemistry*. Elsevier Science, 2006.

- [17] K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, and T.L. Windus. Basis set exchange: A community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47:1045–1052, 2007.
- [18] J. C. Slater. Note on Hartree’s Method. *Phys. Rev.*, 35:210–211, Jan 1930.
- [19] B. Stewart, D.J. Hylton, and N. Ravi. A systematic approach for understanding slater-gaussian functions in computational chemistry. *Journal of Chemical Education*, 90:609–612, 2013.
- [20] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1989.
- [21] S.T. Thornton and J.B. Marion. *Classical Dynamics of Particles and Systems*. Brooks/Cole, 2004.
- [22] S.T. Thornton and A. Rex. *Modern Physics for Scientists and Engineers*. Cengage Learning, 2012.
- [23] D. Tong. Classical dynamics. Lecture Notes at Cambridge University.
- [24] Page T.R, C.A. Boots, and M.A. Freitag. Quantum chemistry: Restricted hartree-fock scf calculations using microsoft excel. *Journal of Chemical Education*, 85:159, 2008.
- [25] T. Truong. Quantum mechanics. Lecture Notes at Université de Cergy-Pontoise.

# A. Implementación del método de Hartree-Fock

## A.1. Código

Este código muestra la solución de la molécula de hidrógeno utilizando el método de Hartree-Fock. El código se desarrolló en lenguaje Python™.

```
1  """
2  Created on Wed Nov 1 14:31:00 2017
3
4  @author: Rony J. Letona
5  @email: zronyj@gmail.com
6
7  Referencias
8  _____
9
10 (1) Cruzeiro, V. W., Roitberg, A., & Polfer, N. C. (2016). Interactively
11 Applying the Variational Method to the Dihydrogen Molecule:
    Exploring
12 Bonding and Antibonding. Journal of Chemical Education, 93(9),
    1578–1585.
13 doi:10.1021/acs.jchemed.6b00017
14
15 (2) EMSL Basis Set Exchange. (n.d.). Recuperado noviembre 08, 2017,
16 de https://bse.pnl.gov/bse/portal
17
18 (3) Feller, D. (1996). The role of databases in support of computational
19 chemistry calculations. Journal of Computational Chemistry, 17(13),
20 1571–1586.
21 doi:10.1002/(sici)1096-987x(199610)17:13<1571::aid-jcc9>3.0.co;2-p
22
23 (4) Page, T. R., Boots, C. A., & Freitag, M. A. (2008). Quantum
    Chemistry:
24 Restricted Hartree-Fock SCF Calculations Using Microsoft Excel.
    Journal of
25 Chemical Education, 85(1), 159. doi:10.1021/ed085p159
26
27 (5) Schuchardt, K. L., Didier, B. T., Elsethagen, T., Sun, L.,
    Gurumoorthi, V.,
28 Chase, J., . . . Windus, T. L. (2007). Basis Set Exchange: A
    Community
```

## A. Implementación del método de Hartree-Fock

```

29      Database for Computational Sciences. Journal of Chemical Information
30      and
31      Modeling, 47(3), 1045–1052. doi:10.1021/ci600510j
32 (6) Stewart, B., Hylton, D. J., & Ravi, N. (2013). A Systematic Approach
33      for
34      Understanding Slater's Gaussian Functions in Computational Chemistry
35      . Journal
36      of Chemical Education, 90(5), 609–612. doi:10.1021/ed300807y
37 (7) Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). Modern quantum chemistry:
38      introduction
39      to advanced electronic structure theory. Mineola, NY: Dover
40      Publications.
41
42 from sympy import *
43 import numpy as np
44 import matplotlib.pyplot as plt
45 import matplotlib.cm as cm
46 # *****
47 # Sets de bases
48 # Referencia (2)
49 # *****
50
51 GTO = {"H": {}, "He": {}}
52
53 # Coeficiente exponencial Alfa para Hidrogeno
54 GTO["H"]["a"] = {2:[1.309756377, 0.233135974],
55                  3:[3.42525091, 0.62391373, 0.16885540],
56                  6:[35.52322122, 6.513143725, 1.822142904,
57                    0.625955266, 0.243076747, 0.100112428]}
58
59 # Coeficiente C para Hidrogeno
60 GTO["H"]["c"] = {2:[0.430128498, 0.678913531],
61                  3:[0.15432897, 0.53532814, 0.44463454],
62                  6:[0.00916359628, 0.04936149294, 0.16853830490,
63                    0.37056279970, 0.41649152980, 0.13033408410]}
64
65 # Coeficiente exponencial Alfa para Helio
66 GTO["He"]["a"] = {2:[2.4328790, 0.4330510],
67                  3:[6.36242139, 1.15892300, 0.31364979],
68                  6:[65.98456824, 12.09819836, 3.384639924,
69                    1.162715163, 0.451516322, 0.185959356]}
70
71 # Coeficiente C para Helio

```



```

72 GTO["He"]["c"] = {2:[0.430128498, 0.678913531],
73                    3:[0.15432897, 0.53532814, 0.44463454],
74                    6:[0.00916359628, 0.04936149294, 0.16853830490,
75                      0.37056279970, 0.41649152980, 0.13033408410]}
76
77 # *****
78 # Funciones de onda (GTOs)
79 # Referencia (7) p. 153 eq. (3.203)
80 # *****
81 a, r, R = symbols("alpha r R")
82
83 phi = (2 * a / pi)**(3./4) * exp(-a * (r - R)**2)
84
85 def Phi (rn, Ru, base = GTO["H"], b = 3):
86     wf = 0
87     for i in range(b):
88         wf += base["c"] [b][i] * \
89             phi.subs([(a, base["a"] [b][i]), (r, rn), (R, Ru)])
90     return wf
91
92 def Psi (r, R, base = GTO["H"], b = 3):
93     wf = 0
94     for i in range(b):
95         a = base["a"] [b][i]
96         wf += base["c"] [b][i] * (2 * a / np.pi)**0.75 * np.exp(-a * (r -
97                               R)**2)
98     return wf
99 # *****
100 # Funcion para graficar los orbitales
101 # con respecto a la distancia
102 # Referencia (1)
103 # Referencia (4)
104 # *****
105 def orbital (c, r = 1.4632, b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], b = 3):
106     dom = np.arange(-3.5, r+3.55, 0.05)
107     psi1 = [c[0,0] * Psi(x, 0, base=b1, b=b) + c[1,0] * \
108             Psi(x, r, base=b2, b=b) for x in dom]
109     psi2 = [c[0,1] * Psi(x, 0, base=b1, b=b) + c[1,1] * \
110             Psi(x, r, base=b2, b=b) for x in dom]
111     psi3 = [y**2 for y in psi1]
112     psi4 = [y**2 for y in psi2]
113     plt.title("Funciones de onda resultantes del calculo HF-SCF")
114     plt.plot(dom, psi1, "r—", label="$\Psi_1$")
115     plt.plot(dom, psi2, "b—", label="$\Psi_2$")
116     plt.plot(dom, psi3, "g—", label="$\Psi_{1}^{\{2\}}$")
117     plt.plot(dom, psi4, "k—", label="$\Psi_{2}^{\{2\}}$")
118     plt.legend(bbox_to_anchor=(1.05, 1), loc=2, borderaxespad=0.)

```

## A. Implementación del método de Hartree-Fock

```

119     plt.grid(True)
120     plt.show()
121
122 def orbital2D (C, X, F, r = 1.4632, b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], b = 3,
    delta=0.02):
123     domx = np.arange(-3.5,r+3.5+delta,delta)
124     domy = np.arange(-1.5-r/2,1.5+r/2+delta,delta)
125     densmap1 = [[0]*len(domx)]*len(domy)
126     densmap2 = [[0]*len(domx)]*len(domy)
127     for y in range(len(domy)):
128         q1 = Psi(domy[y], 0, base=b1, b=b)
129         q2 = Psi(domy[y], 0, base=b2, b=b)
130         for x in range(len(domx)):
131             p1 = Psi(domx[x], 0, base=b1, b=b)
132             p2 = Psi(domx[x], r, base=b2, b=b)
133             densmap1[y][x] = (C[0,0]*p1*q1 + C[1,0]*p2*q2)**2
134             densmap2[y][x] = (C[0,1]*p1*q1 + C[1,1]*p2*q2)**2
135         densmap1[y] = tuple(densmap1[y])
136         densmap2[y] = tuple(densmap2[y])
137     dm1 = np.array(densmap1, dtype=np.float32)
138     dm2 = np.array(densmap2, dtype=np.float32)
139     energias = ener_orbs(X, F)
140     fig = plt.figure()
141     e1 = energias[0]
142     a1 = fig.add_subplot(221)
143     a1.title.set_text("Orbital 1\nE = " + str(e1))
144     a1.imshow(dm1,cmap=cm.hot)
145     e2 = energias[1]
146     a2 = fig.add_subplot(224)
147     a2.title.set_text("Orbital 2\nE = " + str(e2))
148     a2.imshow(dm2,cmap=cm.hot)
149     plt.show()
150
151 # *****
152 # Funcion para diagonalizar matrices
153 # Referencia (7) p. 144 eq. (3.169)
154 # *****
155 def diagon(m=np.matrix([[1,-0.5],[-2,1.5]])):
156     m_eigenval, m_eigenvec = np.linalg.eig(m)
157     mvp = np.matrix(np.diag([1/i**0.5 for i in m_eigenval.tolist()]),
158                     dtype=np.float64)
159     return (m_eigenvec * mvp)[:,-1]
160
161 # *****
162 # Funcion para diagonalizar la matriz F'
163 # Referencia (7) p. 427
164 # *****
165 def diagon2(m=np.matrix([[1,-0.5],[-2,1.5]])):

```

```

166     if abs(m[0,0] - m[1,1]) < 1E-8:
167         temp = np.pi/4
168     elif (abs(m[0,1]) < 1E-8) or (abs(m[1,0]) < 1E-8):
169         temp = np.pi/4
170     else:
171         temp = 0.5 * np.arctan( 2*m[0,1] / (m[0,0] - m[1,1]) )
172     ed = np.cos(temp)
173     ec = np.sin(temp)
174     return np.matrix( [[ed,ec],[ec,-ed]] )
175
176 # *****
177 # Matriz de traslape S
178 # Referencia (4)
179 # Referencia (7) p. 412 eq. (A.9)
180 # *****
181 def s (b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], r = 0, b = 3):
182     suv = 0
183     for i in range(b-1,-1,-1):
184         for j in range(b-1,-1,-1):
185             du = (2*b1["a"])[b][i]/np.pi)**0.75 * b1["c"])[b][i]
186             dv = (2*b2["a"])[b][j]/np.pi)**0.75 * b2["c"])[b][j]
187             Sa = b1["a"])[b][i] + b2["a"])[b][j]
188             suv += du * dv * (np.pi/Sa)**1.5 * \
189                 np.exp( -((b1["a"])[b][i] * b2["a"])[b][j])/Sa) * r**2 )
190     return suv
191
192 def S(R = [0,1.4632], b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], b = 3):
193     MS = [[R[0]-R[0],R[1]-R[0]],
194           [R[0]-R[1],R[1]-R[1]]]
195     for i in range(2):
196         for j in range(2):
197             MS[i][j] = s(b1=b1, b2=b2, r=MS[i][j], b=b)
198     return np.matrix(MS, dtype=np.float64)
199
200 # *****
201 # Matriz de energia cinetica T
202 # Referencia (7) p. 412 eq. (A.11)
203 # *****
204 def t(b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], r = 0, b = 3):
205     tuv = 0
206     for i in range(b-1,-1,-1):
207         for j in range(b-1,-1,-1):
208             du = (2*b1["a"])[b][i]/np.pi)**0.75 * b1["c"])[b][i]
209             dv = (2*b2["a"])[b][j]/np.pi)**0.75 * b2["c"])[b][j]
210             Sa = b1["a"])[b][i] + b2["a"])[b][j]
211             Ma = b1["a"])[b][i] * b2["a"])[b][j]
212             tuv += du * dv * (Ma/Sa) * (3 - 2*Ma/Sa * r**2) * \
213                 (np.pi/Sa)**1.5 * np.exp( -((Ma/Sa) * r**2) )

```

```

214     return tuv
215
216 def T(R=[0,1.4632], b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], b = 3):
217     MT = [[R[0]-R[0],R[1]-R[0]],
218           [R[0]-R[1],R[1]-R[1]]]
219     for i in range(2):
220         for j in range(2):
221             MT[i][j] = t(b1=b1, b2=b2, r=MT[i][j], b=b)
222     return np.matrix(MT, dtype=np.float64)
223
224 # *****
225 # Matriz de energia potencial V
226 # Referencia (7) p. 415 eq. (A.33)
227 # *****
228 def v (b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], r=1.4632, Rp=[0,0,1,1], Z=[1,1], b
    = 3):
229     vuv = 0
230     for k in range(len(Z)):
231         R = [l*r for l in Rp[2*k:2*k+2]]
232         for i in range(b-1,-1,-1):
233             for j in range(b-1,-1,-1):
234                 du = (2*b1["a"]|b| i)/np.pi)**0.75 * b1["c"]|b| i|
235                 dv = (2*b2["a"]|b| j)/np.pi)**0.75 * b2["c"]|b| j|
236                 Sa = b1["a"]|b| i| + b2["a"]|b| j|
237                 Rr = (b1["a"]|b| i| * R[0] + b2["a"]|b| j| * R[1]) / Sa
238                 Ruv = abs(R[1]-R[0])
239                 Rur = (Rr - Ruv)**2
240                 t = Sa*Rur
241                 if t < 1E-5:
242                     F = 1 - t
243                 else:
244                     F = 0.5*(np.pi/t)**0.5 * erf(t**0.5)
245                 temp = (-2*du*dv*np.pi*Z[k]/Sa) * F * \
246                 np.exp( -((b1["a"]|b| i| * b2["a"]|b| j|)/Sa * Ruv**2 ))
247                 vuv += N(temp)
248     return vuv
249
250 def V (r = 1.4632, Z=[1,1], b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], b = 3):
251     MV = [[[0,0,1,1],[0,1,1,0]],
252            [[1,0,0,1],[1,1,0,0]]]
253     for i in range(2):
254         for j in range(2):
255             MV[i][j] = v(b1=b1, b2=b2, r=r, Rp=MV[i][j], Z=Z, b=b)
256     return np.matrix(MV, dtype=np.float64)
257
258 # *****
259 # Matriz de Hamiltonano H
260 # Referencia (7) p. 141 eq. (3.153)

```

```

261 # *****
262 def H (R=[0,1.4632], Z=[1,1], b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], b = 3):
263     th = T(R = R, b1 = b1, b2 = b2, b = 3)
264     vh = V(r = R[1] - R[0], Z = Z, b1 = b1, b2 = b2, b = b)
265     h = th + vh
266     return h
267
268 # *****
269 # Integral de dos electrones <uv/l>
270 # Referencia (4)
271 # Referencia (7) p. 416 eq. (A.41)
272 # *****
273 def ide (o = [0,0,0,0], R=[0,1], b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], b = 3):
274     res = 0
275     base = [b1,b2]
276     for i in range(b-1,-1,-1):
277         for j in range(b-1,-1,-1):
278             for k in range(b-1,-1,-1):
279                 for l in range(b-1,-1,-1):
280                     s1 = base[o[0]][ "a" ][b][i] + base[o[1]][ "a" ][b][j]
281                     s2 = base[o[2]][ "a" ][b][k] + base[o[3]][ "a" ][b][l]
282                     s3 = s1 + s2
283                     m1 = base[o[0]][ "a" ][b][i] * base[o[1]][ "a" ][b][j]
284                     m2 = base[o[2]][ "a" ][b][k] * base[o[3]][ "a" ][b][l]
285                     index = [i,j,k,l]
286                     d = [(2*base[o[m]][ "a" ][b][index[m]]/np.pi)**0.75 *
287                         \
288                         base[o[m]][ "c" ][b][index[m]] for m in range(4)]
289                     contrac = np.prod(d)
290                     R1 = R[o[1]] - R[o[0]]
291                     R2 = R[o[3]] - R[o[2]]
292                     Rr = (base[o[0]][ "a" ][b][i] * R[o[0]] + \
293                         base[o[1]][ "a" ][b][j] * R[o[1]]) / s1
294                     Rs = (base[o[2]][ "a" ][b][k] * R[o[2]] + \
295                         base[o[3]][ "a" ][b][l] * R[o[3]]) / s2
296                     Rsr = (Rs - Rr)**2
297                     piterm = 2*np.pi**2.5 / (s1*s2*s3**0.5)
298                     expterm = np.exp(-m1/s1 * R1**2 - m2/s2 * R2**2)
299                     t = s1 * s2 / s3 * Rsr
300                     if t < 1E-5:
301                         F = 1 - t
302                     else:
303                         F = 0.5 * (np.pi/t)**0.5 * erf(t**0.5)
304                     res += contrac * piterm * expterm * F
305
306     return N(res)
307
308 # *****
309 # Matriz de dos electrones G

```

## A. Implementación del método de Hartree-Fock

```

308 # Referencia (7) p. 141 eq. (3.154)
309 # Referencia (7) p. 427
310 # *****
311 def G (r=1.4632, p=np.matrix([[0,0],[0,0]], dtype=np.float64), b1=GTO["H
    "],
312     b2=GTO["H"], b=3):
313     g = [[0,0],[0,0]]
314     for u in range(2):
315         for v in range(2):
316             for w in range(2):
317                 for x in range(2):
318                     j = ide(o=[u,v,w,x], R=[0,r], b1=b1, b2=b2, b=b)
319                     k = ide(o=[u,x,w,v], R=[0,r], b1=b1, b2=b2, b=b)
320                     g[u][v] += p[w,x] * ( j - 0.5 * k )
321     return np.matrix(g, dtype=np.float64)
322
323 # *****
324 # Matriz de densidad electronica P
325 # Referencia (7) p. 139 eq. (3.145)
326 # *****
327 def P (C=np.matrix([[0,0],[0,0]], dtype=np.float64)):
328     p = [[C[0,0]*C[0,0], C[0,0]*C[1,0]],
329          [C[1,0]*C[0,0], C[1,0]*C[1,0]]]
330     return 2*np.matrix(p, dtype=np.float64)
331
332 # *****
333 # Metodo de Campo Autoconsistente (SCF)
334 # Referencia (7) p. 145
335 # *****
336 def SCF (r = 1.4632, Z=[1,1], b1 = GTO["H"], b2 = GTO["H"], b = 3, vbs=
    False):
337     R = [0, r]
338     if vbs: print("*) Generando matriz de traslape S.")
339     s_scf = S(R=R, b1=b1, b2=b2, b=b) # Referencia (7) p. 412 eq.
        (A.9)
340     if vbs: print("\n*) Generando hamiltoniano H.")
341     h_scf = H(R=R, Z=Z, b1=b1, b2=b2, b=b) # Referencia (7) p. 141 eq.
        (3.153)
342
343     # Diagonalizar matriz S y hallar matriz X
344     if vbs: print("\n*) Diagonalizando matriz S y hallando matriz
        diagonal X.")
345     X = diagon(m=s_scf)
346     Xa = X.getH()
347
348     # Estimar matriz de densidad P
349     if vbs: print("\n*) Creando matriz de densidad P.")

```

```

350     p_scf = np.matrix([[0,0],[0,0]], dtype=np.float64) # Referencia (7)
351         p. 148
352     # Comenzar proceso iterativo
353     if vbs: print("\n*) Comenzando con el SCF.")
354     for iteracion in range(50):
355         # Construir matriz de Fock F
356         #  $F = H + G$ 
357         if vbs: print("\n**) Generando la matriz de Fock: calculando \
358 integrales de dos electrones.")
359         g_scf = G(r=r, p=p_scf, b1=b1, b2=b2, b=b)
360         f_scf = h_scf + g_scf # Referencia (7) p. 141 eq. (3.154)
361
362         # Construir matriz  $F'$ 
363         #  $F' = X_{adj} * F * X$ 
364         if vbs: print("**) Cambiando la base de F.")
365         f_tra = Xa * f_scf * X
366
367         # Diagonalizar matriz  $F$  y construir matriz  $C'$ 
368         if vbs: print("**) Diagonalizando  $F'$  y generando  $C'$ .")
369         c_tra = diagen2(m=f_tra)
370
371         # Construir matriz  $C$ 
372         #  $C = X * C'$ 
373         if vbs: print("**) Construyendo matriz de coeficientes C.")
374         c_scf = X * c_tra
375
376         # Construir matriz  $P$  a partir de matriz  $C$ 
377         if vbs: print("**) Recalculando matriz de densidad P.")
378         p_temp = P(C=c_scf)
379
380         print("\nConcluida la " + str(iteracion + 1) + ". iteracion.\n")
381
382         # Revisar convergencia
383         if np.linalg.norm(p_temp - p_scf) < 1E-4: # Referencia (7) p.
384             148
385             print("\n\n—>El campo autoconsistente SI ha convergido!")
386             return {"S":s_scf,"H":h_scf,"X": X,"F":f_scf,"C":c_scf,"P":
387                 p_temp}
388         else:
389             p_scf = p_temp
390             print("\n\n—>El campo autoconsistente NO ha convergido!\nRevisar
391                 supuestos.")
392             return {"S":s_scf,"H":h_scf,"X": X,"F":f_scf,"C":c_scf,"P":p_temp}
393
394     # *****
395     # Calculo de energia de cada orbital
396     # Referencia (4)

```

## A. Implementación del método de Hartree-Fock

```
394 # *****
395 def ener_orbs(x, f):
396     return np.diag(x.getH() * f * x)
397
398 # *****
399 # Calculo de energia electronica
400 # Referencia (7) p. 150 eq. (3.184)
401 # *****
402 def ener_elec(p, h, f):
403     m = 0.5 * p.reshape(1,4) * (h + f).reshape(1,4).T
404     return m[0,0]
405
406 # *****
407 # Calculo de energia total
408 # Referencia (7) p. 150 eq. (3.185)
409 # *****
410 def ener_tot(r=1.4632, Z=[1,1], elec=0):
411     nuc = Z[0] * Z[1] / r
412     return nuc + elec
```

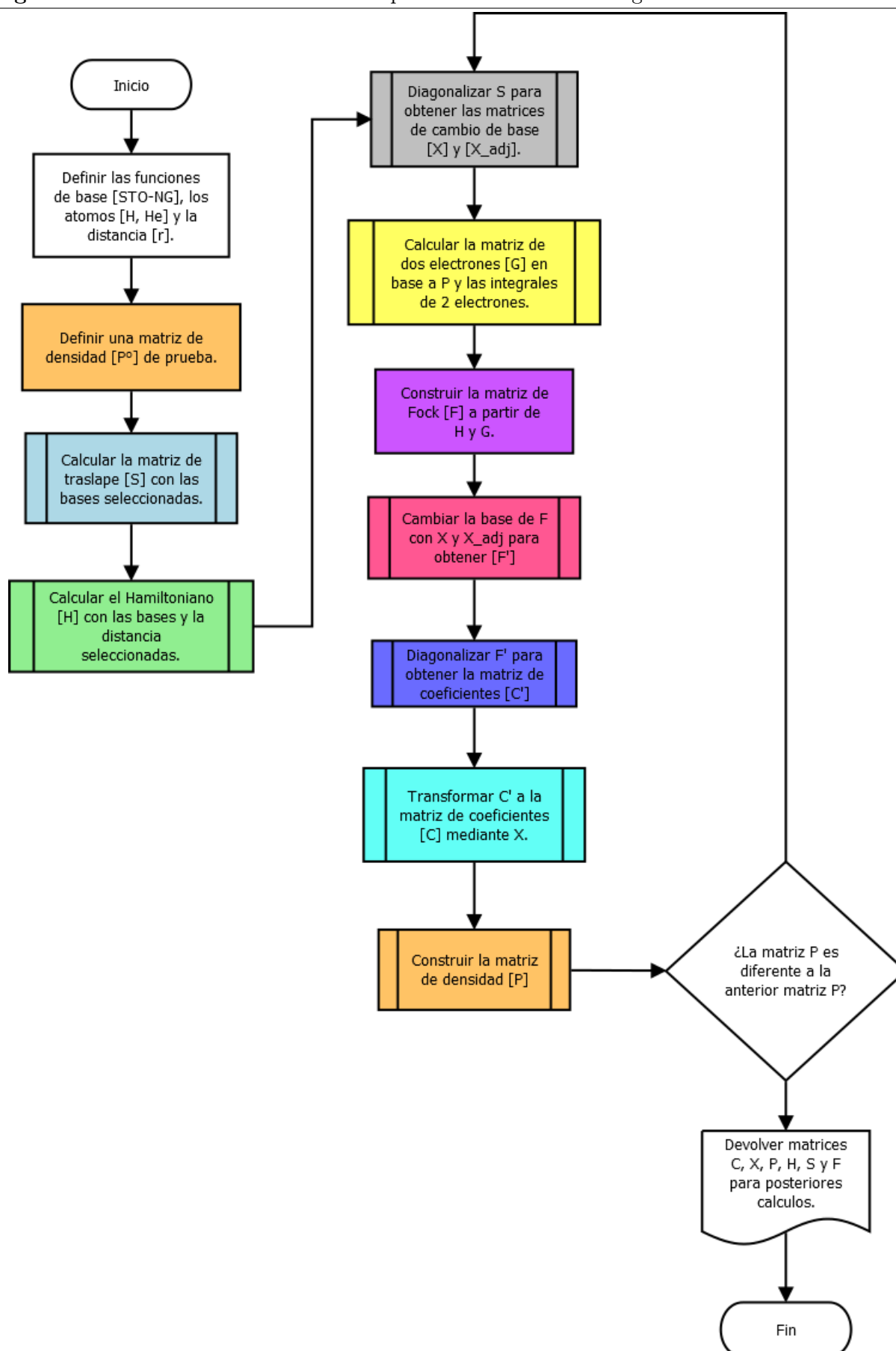
[3, 6, 24, 17, 19, 20]

Descargar los códigos en el sitio [github.com/zronyj/metodosqm](https://github.com/zronyj/metodosqm)

## A.2. Diagrama de flujo

Se presenta a continuación el diagrama de flujo que muestra el funcionamiento del programa.



**Algoritmo A.1** Método de Hartree-Fock para la molécula de hidrógeno.



## B. Ejercicios de complemento

Se muestran a continuación tres códigos de ejercicios de complemento. El código se desarrolló en lenguaje Python™.

### B.1. La partícula en una caja

```
1  """
2  Created on Fri Nov 17 11:17:34 2017
3
4  @author: Rony J. Letona
5  @email: zronyj@gmail.com
6
7  Referencias
8  _____
9
10 (1) Mueller, M. (2002). Fundamentals of Quantum Chemistry (1ra ed). New
    York:
11     Kluwer Academic Publishers.
12
13 (2) Piela, L. (2007). Ideas of Quantum Chemistry (1ra ed). Oxford:
    Elsevier.
14
15 """
16
17 import numpy as np
18 import scipy.constants as cnts
19 import matplotlib.pyplot as plt
20 import matplotlib.cm as cm
21
22 # *****
23 # Funcion de onda de la partícula en una caja
24 # Referencia (2) p. 146 eq. (4.6)
25 # *****
26 def psi(x, n = 1, L = 1, m = cnts.m_e):
27     N = (2 / L)**0.5
28     f = np.sin(n * np.pi * x / L)
29     return N * f
30
31 # *****
32 # Energia del oscilador armonico para n
33 # Referencia (2) p. 146 eq. (4.5)
```

```

34 # *****
35 def energia(n = 1, L = 1, m = cnts.m_e):
36     return n**2 * cnts.h**2 / (8 * m * L**2)
37
38 # *****
39 # Funcion para graficar la funcion de onda
40 # de la particula en una caja
41 # *****
42 def orbital(n = 1, L = 1, m = cnts.m_e):
43     x = np.arange(0, L, 0.001)
44     vf = np.vectorize(psi)
45     y = vf(x, n=n, L=L, m=m)
46     y2 = vf(x, n=n, L=L, m=m)**2
47     plt.title("Funcion de onda de la particula en una caja")
48     plt.plot(x, y, "r—", label="$\Psi$")
49     plt.plot(x, y2, "b-", label="$\Psi^2$")
50     plt.legend(bbox_to_anchor=(1.05, 1), loc=2, borderaxespad=0.)
51     plt.grid(True)
52     plt.show()
53
54 # *****
55 # Funcion para graficar la funcion de onda
56 # del oscilador armonico cuantico en 2
57 # dimensiones nx, ny = 0, 1, ... 10
58 # *****
59 def orbital2D(nx = 2, ny = 2, Lx = 1, Ly = 1, mx = cnts.m_e,
60             my = cnts.m_e):
61     vf = np.vectorize(psi)
62     x = np.arange(0, Lx, 0.005)
63     y = np.arange(0, Ly, 0.005)
64     X, Y = np.meshgrid(x, y)
65     Z = vf(X, n=nx, L=Lx, m=mx) * vf(Y, n=ny, L=Ly, m=my)
66     plt.contourf(x, y, Z, 50, cmap=cm.bone)
67     plt.show()

```

[15, 16]

Descargar los códigos en el sitio [github.com/zronyj/metodosqm](https://github.com/zronyj/metodosqm)

## B.2. El oscilador armónico

```

1  """
2  Created on Wed Nov 15 20:38:52 2017
3
4  @author: Rony J. Letona
5  @email: zronyj@gmail.com
6
7  Referencias
8  _____
9

```

```

10  (1) Lowe, J. P., Peterson, K. A. (2006). Quantum Chemistry (3ra ed).
    London:
11      Elsevier.
12
13  (2) Piela, L. (2007). Ideas of Quantum Chemistry (1ra ed). Oxford:
    Elsevier.
14
15  """
16  import numpy as np
17  import scipy.special as spe
18  import scipy.constants as cnts
19  import matplotlib.pyplot as plt
20  import matplotlib.cm as cm
21
22  # Funcion para calcular factorial n!
23  factorial = lambda n: np.prod( np.array( [i for i in range(1,n)] ) )
24
25  # *****
26  # Funcion de onda del oscilador armonico
27  # Referencia (2) p. 165 eq. (4.16)
28  # *****
29  def psi(x, n = 1, f = 0.015, m = cnts.m_e):
30      omega = 2 * np.pi * f
31      a = m * omega / cnts.hbar
32      y = a**0.5 * x
33      cts = (a / np.pi)**0.25 * 1 / (2**n * factorial(n))**0.5
34      poly_herm = spe.eval_hermite(n, y)
35      return cts * poly_herm * np.exp(-y**2 / 2)
36
37  # *****
38  # Energia del oscilador armonico para n
39  # Referencia (2) p. 165 eq. (4.17)
40  # *****
41  def energia(n = 1, f = 0.015):
42      omega = 2 * np.pi * f
43      return cnts.hbar * omega * (n + 0.5)
44
45  # *****
46  # Funcion para graficar la funcion de onda
47  # del oscilador armonico cuantico n = 0-10
48  # *****
49  def orbital(n = 0, f = 0.015, m = cnts.m_e, d = [-0.2, 0.2, 0.0001]):
50      x = np.arange(d[0], d[1], d[2])
51      vf = np.vectorize(psi)
52      y = vf(x, n=n, f=f, m=m)
53      y2 = vf(x, n=n, f=f, m=m)**2
54      plt.title("Funcion de onda del oscilador armonico")
55      plt.plot(x, y, "r—", label="$\Psi$")

```

## B. Ejercicios de complemento

```
56     plt.plot(x, y2, "b-", label="$\Psi^2$")
57     plt.legend(bbox_to_anchor=(1.05, 1), loc=2, borderaxespad=0.)
58     plt.grid(True)
59     plt.show()
60
61 # *****
62 # Funcion para graficar la funcion de onda
63 # del oscilador armonico cuantico en 2
64 # dimensiones nx, ny = 0, 1, ... 10
65 # *****
66 def orbital2D(nx = 1, ny=1, fx = 0.015, fy = 0.015, mx = cnts.m_e,
67             my = cnts.m_e, d = [-0.15, 0.15, 0.005]):
68     vf = np.vectorize(psi)
69     x = np.arange(d[0], d[1], d[2])
70     y = np.arange(d[0], d[1], d[2])
71     X, Y = np.meshgrid(x, y)
72     Z = vf(X, n=nx, f=fx, m=mx) * vf(Y, n=ny, f=fy, m=my)
73     plt.contourf(x, y, Z, 50, cmap=cm.bone)
74     plt.show()
75
76 # *****
77 # Funcion para graficar la funcion de onda
78 # del oscilador armonico cuantico en varios
79 # niveles n = 3, 4, ... 11
80 # *****
81 def orbitalN(n_max = 6, f = 0.015, m = cnts.m_e, d = [-0.2, 0.2,
82               0.0005]):
83     vf = np.vectorize(psi)
84     niveles = [0] * n_max
85     for i in range(n_max):
86         x = np.arange(d[0], d[1], d[2])
87         niveles[i] = vf(x, n=i, f=f, m=m)**2
88     niveles = np.array(niveles[:-1])
89     plt.imshow(niveles, cmap=cm.bone)
90     plt.axis("auto")
91     plt.axis("off")
92     plt.show()
```

[13, 16]

Descargar los códigos en el sitio [github.com/zronyj/metodosqm](https://github.com/zronyj/metodosqm)

## B.3. El átomo de hidrógeno

```
1  """
2  Created on Mon Nov 13 10:20:15 2017
3
4  @author: Rony J. Letona
5  @email: zronyj@gmail.com
6
```

```

7  Referencias
8  

---


9  (1) Haber, H. (2012). The Spherical Harmonics. Recuperado
10     noviembre 16, 2017, de
11     http://scipp.ucsc.edu/~haber/ph116C/SphericalHarmonics\_12.pdf
12
13  (2) Levine, I. N. (2001). Química Cuántica (5ta ed.). Madrid:
14     Prentice Hall.
15
16  (3) The SciPy Community. (2017, June 21). Scipy.special.sph_harm.
17     Recuperado
18     noviembre 16, 2017, de https://docs.scipy.org/doc/scipy-0.19.1/
19     reference/
20     generated/scipy.special.sph\_harm.html
21
22  """
23
24  import numpy as np
25  import scipy.special as spe
26  import scipy.constants as cnts
27  import matplotlib.pyplot as plt
28  import matplotlib.cm as cm
29
30  # Cambio de coordenadas de cartesianas a esfericas
31  rho = lambda x, y, z: (x**2 + y**2 + z**2)**0.5
32  theta = lambda x, y: np.arctan(y/x)
33  phi = lambda x, y, z: np.arctan((x**2 + y**2)**0.5 / z)
34
35  # Funcion para calcular factorial n!
36  factorial = lambda n: np.prod( np.array( [i for i in range(1,n)] ) )
37
38  # *****
39  # Funcion de coordenadas radiales
40  # Referencia (2) p. 141 eq. (6.100)
41  # *****
42  def Rho(n, l, r, Z=1):
43      rho = 2 * Z * r / n
44      el = rho**l
45      N_ln = (Z**3 * factorial(n - l - 1) / (n**4 * factorial(l + n)))
46      **0.5
47      L_nl = spe.assoc_laguerre(rho, l, n) # Polinomio asociado de
48      Laguerre
49      return 2 * el * N_ln * np.exp(-rho/2) * L_nl
50
51  # *****
52  # Funcion de coordenadas azimutales
53  # Referencia (3)
54  # *****

```

## B. Ejercicios de complemento

```

50 def Theta(x, y, m):
51     t = theta(x, y)
52     return np.exp(m*t*1j) / (2*np.pi)**0.5
53
54 # *****
55 # Funcion de coordenadas polares
56 # Referencia (3)
57 # *****
58 def Phi(x, y, z, l, m):
59     N_lm = ( (2*l+1)/2 * factorial(l - m)/factorial(l + m))**0.5
60     p = phi(x, y, z)
61     P_lm = spe.lpmv(m, l, np.cos(p)) # Polinomio asociado de Legendre
62     return N_lm * P_lm
63
64 # *****
65 # Armonicos Esfericos
66 # Referencia (1) p. 3 eq. (9)
67 # Referencia (3)
68 # *****
69 def Y_ae(x, y, z, l, m):
70     ytp = Theta(x, y, m) * Phi(x, y, z, l, m)
71     #ytp = spe.sph_harm(m, l, phi(x, y, z), theta(x, y))
72     return np.real(ytp)
73
74 # *****
75 # Funcion de onda del atomo de hidrogeno
76 # Referencia (2) p. 136 eq. (6.61)
77 # *****
78 def Psi2(x, y, z, n, l, m, Z=1):
79     r = rho(x, y, z)
80     return (Rho(n, l, r, Z) * Y_ae(x, y, z, l, m))**2
81
82 # *****
83 # Energia del atomo de hidrogeno para n
84 # Referencia (2) p. 140 eq. (6.94)
85 # *****
86 def E_h(n, Z=1):
87     a = -Z**2 * cnts.m_e**4 * np.exp(4)
88     d = ( 8 * cnts.h**2 * cnts.epsilon_0**2 * n**2)
89     return a / d
90
91
92 # *****
93 # Funcion para graficar el orbital radial
94 # en 2 dimensiones
95 # *****
96 def orbital_r(n, l, Z=1, d=[-1,5,0.1]):
97     x = np.arange(d[0], d[1], d[2])

```



```

98     vr = np.vectorize(Rho)
99     y = vr(n, l, x, Z)
100    y2 = vr(n, l, x, Z)**2
101    plt.title("Funcion de onda del atomo de hidrogeno  $H \cdot$ ")
102    plt.plot(x, y, "r—", label=" $\Psi$ ")
103    plt.plot(x, y2, "b—", label=" $\Psi^2$ ")
104    plt.legend(bbox_to_anchor=(1.05, 1), loc=2, borderaxespad=0.)
105    axes = plt.gca()
106    axes.set_ylim([-0.2, 1])
107    axes.set_xlim([-0.5, d[1] - 0.5])
108    plt.grid(True)
109    plt.show()
110
111    # *****
112    # Funcion para graficar los orbitales del
113    # atomo de hidrogeno en 3 diferentes planos
114    # *****
115    def orbital2D(n=1, l=0, m=0, Z=1, d=[-4,4,40]):
116        x = np.linspace(d[0], d[1], d[2])
117        y = np.linspace(d[0], d[1], d[2])
118        z = np.linspace(d[0], d[1], d[2])
119        Xi, Yi, Zi = np.meshgrid(x, y, z)
120        vf = np.vectorize(Psi2)
121        orb = vf(x=Xi, y=Yi, z=Zi, n=n, l=l, m=m, Z=Z)
122        plano_xz = orb[:, :, int(d[2]/2)]
123        plano_yz = orb[:, int(d[2]/2), :]
124        plano_xy = orb[int(d[2]/2), :, :]
125        fig = plt.figure()
126
127        ax = fig.add_subplot(221)
128        ax.title.set_text("Eje X - plano yz")
129        plt.contourf(y, z, plano_yz, 20, cmap=cm.bone)
130        plt.colorbar()
131
132        ay = fig.add_subplot(222)
133        ay.title.set_text("Eje Y - plano xz")
134        plt.contourf(x, z, plano_xz, 20, cmap=cm.bone)
135        plt.colorbar()
136
137        az = fig.add_subplot(223)
138        az.title.set_text("Eje Z - plano xy")
139        plt.contourf(x, y, plano_xy, 20, cmap=cm.bone)
140        plt.colorbar()
141
142        fig.tight_layout()
143        fig.set_size_inches(w=5.4, h=4.4)

```

[12]

## *B. Ejercicios de complemento*

Descargar los códigos en el sitio [github.com/zronyj/metodosqm](https://github.com/zronyj/metodosqm)