



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**Implementación Computacional en Python de
Desarrollos Mecánico-Cuánticos Empleados en el
Curso de Átomos y Moléculas para Estudiar el
Comportamiento de la Materia a Nivel Atómico y
Molecular**

Carlos Andrés Giraldo Hernández

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2020

Implementaciónn Computacional en Python de Desarrollos Mecánico-Cuánticos Empleados en el Curso de Átomos y Moléculas para Estudiar el Comportamiento de la Materia a Nivel Atómico y Molecular

Carlos Andrés Giraldo Hernández

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias Química

Director:
Dr. Andrés Reyes Velasco

Grupo de Investigación:
Química Cuántica y Computacional

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2020

Dedicatoria

A la Familia que el cielo me ha otorgado

Agradecimientos

Estoy muy agradecido con mi director de tesis Andrés Reyes, quien fue paciente en el desarrollo de este trabajo y siempre estuvo dispuesto a atender mis inquietudes. A Félix Moncada por su disposición a colaborarme cada vez que tenía alguna inquietud. A Adriana Huertas quien me oriento con sus conocimientos en educación y a Isidro Gutiérrez por creer en mi capacidad científica.

Resumen

Se desarrolló un paquete de programas en el entorno informático interactivo basado en la web: Jupyter Notebook, con el cual se busca facilitar el manejo de las operaciones matemáticas inherentes a los desarrollos mecánico-cuánticos empleados en el curso de Átomos y Moléculas, impartido en el programa de pregrado en Química de la Universidad Nacional (sede Bogotá). El objetivo principal de este curso es familiarizar al estudiante con los conceptos cuánticos de la estructura atómica y molecular, y relacionarlos con otras áreas de la química. Este objetivo no es fácil de alcanzar por el grado de abstracción de la asignatura y el buen manejo requerido en las herramientas físico-matemáticas asociadas a los fenómenos cuánticos. Teniendo en cuenta estos factores, los programas desarrollados en este trabajo ofrecen una introducción básica a las temáticas del curso, simplifican el manejo de los cálculos numéricos, le permite al usuario variar los parámetros de los sistemas estudiados y ofrecen una visualización de los fenómenos estudiados.

Palabras clave: Química cuántica, software libre, Python.

Abstract

A software package was developed in the web-based interactive computing environment: Jupyter Notebook, through which it is intended to facilitate the handling of the mathematical operations inherent to the mechanical-quantum developments employed in the course: Atoms and Molecules, which is offered in the Chemistry Bachelor's program at the National University of Bogotá. The main objective of this course is to familiarize the student with the quantum concepts of the atomic and molecular structure, as well as to relate these concepts with other areas of chemistry. This objective is not easy to achieve because of the degree of abstraction of the subject and the required manipulation of the physical-mathematical tools associated with quantum phenomena. Taking these factors into account, the computational programs developed in this work offer a basic introduction to the topics of the course, thereby simplifying the management of numerical calculations, and allowing the user to vary the parameters of the studied systems and these also offer a numerical and graphical visualization of the studied phenomena.

Keywords: Quantum chemistry, free software, Python.

Contenido

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
3. Marco teórico	5
3.1. Radiación de un cuerpo negro	5
3.1.1. Solución dada por Planck	8
3.2. Función de onda	9
3.2.1. Interpretación probabilística de la función de onda	10
3.3. Principio de incertidumbre de Heisenberg	12
3.3.1. Partícula libre	14
3.4. Partícula confinada en una caja unidimensional	16
3.5. Barreras de potencial	19
3.5.1. Sistemas perturbados	21
3.5.2. Partícula en una caja unidimensional sometida a una barrera de potencial	23
3.6. Oscilador armónico unidimensional	25
3.6.1. Vibración de moléculas	27
3.7. Partícula en una caja dos dimensional	28
3.7.1. Degeneración	31
3.8. Movimiento rotacional	33
3.8.1. Partícula en un anillo	37
3.8.2. Rotor rígido	40
3.9. Átomo de Hidrógeno	46
3.9.1. Átomo hidrogenoide	48
3.9.2. Funciones radiales	51
3.9.3. Funciones hidrogenoides reales	52
3.10. Método de Hückel	53
3.10.1. Etileno	55
3.10.2. Molécula de butadieno	56

4. Metodología	60
5. Desarrollo de los programas	61
5.1. Notebook desarrollado para una partícula en un anillo	62
6. Conclusiones y recomendaciones	68
6.1. Conclusiones	68
6.2. Recomendaciones	69
A. Anexo: Guía de navegación y uso de los programas computacionales	70
B. Anexo: Funciones programadas en Python	74
Bibliografía	78

1. Introducción

La química cuántica es un área de la química que aplica la mecánica cuántica en la descripción matemática del comportamiento de la materia a escala atómica y molecular. Entre sus aplicaciones más importantes están el estudio de la estructura atómica, de los mecanismos de reacción, de las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y espectroscópicas de la materia. Hoy en día, los métodos de la química cuántica son utilizados rutinariamente como herramientas para la investigación y van de la mano con las técnicas experimentales [13]. Un manejo adecuado de los conceptos de la química cuántica es de vital importancia en la comprensión de los fenómenos físico-químicos que gobiernan la materia a nivel microscópico, por ejemplo, el concepto de función de onda asociada a un sistema de partículas, el método Hartree-Fock y la teoría de funcionales de densidad han permitido mejorar los cálculos energéticos de moléculas y sistemas multi-atómicos complejos [27].

En el programa de pregrado en Química de la Universidad Nacional (sede Bogotá) los conceptos básicos en química cuántica son impartidos en el curso de Átomos y Moléculas. Con el propósito de facilitar el manejo de las operaciones matemáticas inherentes a los desarrollos mecánico-cuánticos empleados en este curso se desarrolló un paquete de programas en el entorno informático interactivo basado en la web: Jupyter Notebook, el cual está alojado en Google Colaboratory. Estos programas permiten visualizar tanto numérica como gráficamente las propiedades de los sistemas estudiados, dándole la oportunidad a los estudiantes de variar parámetros, como por ejemplo, las dimensiones del sistema, su masa o su energía, de tal forma que se puedan estudiar los cambios en su comportamiento.

A la fecha se han desarrollado varias herramientas que permiten llevar a cabo este propósito. Sin embargo, algunas requieren una licencia paga para su uso. Por ello se empleó Google Colaboratory, el cual es un servicio en la nube que hace parte del área de Google Cloud que permite ejecutar y programar en Python por medio de los Notebook de Jupyter [7]. Estos Notebook también están integrados en el proyecto Anaconda, el cual es un instalador de uso libre de Python y R, los cuales se pueden correr en Windows, Linux y MacOS [1]. En cada Notebook de Jupyter se emplea texto que permite exponer brevemente el sistema estudiado, sus propiedades y comportamiento físico. También se incorporan imágenes de apoyo para clarificar el material y a la vez se programan funciones que ayudan a visualizar las propiedades del sistema tanto gráficamente como numéricamente.

En este trabajo se revisan los antecedentes, 2, con el fin de desarrollar cada programa de acuerdo con las necesidades del curso de Átomos y Moléculas. A continuación se realiza la revisión bibliográfica, 3, correspondiente a los contenidos desarrollados en cada programa, con el fin de apoyar y facilitar la comprensión de cada una de las funciones programadas en los Notebook de Jupyter. Posteriormente se presenta la metodología, 4, empleada en la ejecución de este proyecto; seguida de un capítulo, 5, que muestra de forma detallada uno de los programas desarrollados para el curso de Átomos y Moléculas. Finalmente en el Anexo A se presenta una guía que le permitirá a los estudiantes explorar sin dificultad cada uno de los programas.

2. Antecedentes

La malla curricular del pregrado en química está dividida en líneas. El curso de Átomos y Moléculas está planteado para el tercer semestre y es la primera asignatura de la línea Interacciones y Estructura. Esta línea continua con los cursos Fundamentos de espectroscopía y Química estructural (cuarto semestre), para las cuales Átomos y Moléculas es un prerrequisito. La línea finaliza con el Laboratorio de Análisis Químico Instrumental en el sexto semestre [19]. Átomos y Moléculas es un curso introductorio a la química cuántica. En este se busca que los estudiantes aprendan los conceptos básicos de la estructura atómica y molecular de la materia, de tal forma que estos sean empleados en cursos más especializados, tales como química orgánica, inorgánica, analítica y bioquímica, entre otros.

Teniendo en cuenta la importancia de esta asignatura en la formación de los estudiantes de pregrado en química como su grado de abstracción, a causa de los tratamientos mecánico-cuánticos inherentes a las propiedades microscópicas de la materia, es pertinente desarrollar herramientas computacionales que faciliten la comprensión de los fenómenos cuánticos vistos en el curso. Además de facilitar la comprensión de contenidos, el desarrollo y adecuación constante de herramientas computacionales fortalecerá las prácticas que tradicionalmente se llevan a cabo en los entornos virtuales de aprendizaje desarrollados por los docentes de Átomos y Moléculas.

En el año 2017 el profesor Alán Aspuru-Guzik dirigió en la universidad de Harvard el MOOC de distribución gratuita: *The Quantum World*, ofrecido a través de la plataforma edX. Este es un curso formal de Química Cuántica que cubre los temas usuales en mecánica cuántica, como la teoría de perturbaciones, las moléculas poliatómicas, el método de Hartree-Fock y la espectroscopia infrarroja. En el vídeo promocional del curso el profesor Aspuru-Guzik hace la siguiente aclaración [26]:

‘Este no es un curso para principiantes, se necesita saber cálculo y química. Este es un curso difícil. No hay una forma fácil de aprender mecánica cuántica, lo cual no significa que esta deba ser aburrida. Les daré una hermosa mirada de los átomos y las moléculas. Aprenderán Python para programar sus propias simulaciones mecánico-cuánticas. Será duro, pero la verdad es que vale la pena’

Cada una de las secciones de este curso se desarrolla a través de vídeos, lecturas, ejerci-

cios y ejercicios de programación en Python. En este caso Python se emplea para trabajar los desarrollos matemáticos y para crear simulaciones de los fenómenos mecánico-cuánticos. Para este curso la Universidad de Harvard está asociada con la plataforma DataCamp, la cual permite interactuar con los programas en línea, sin necesidad de instalar aplicaciones adicionales.

También desde el año 2017 se distribuye libremente el programa Psi4Numpy (An Interactive Quantum Chemistry Programming Environment for Reference Implementations and Rapid Development), a través de la plataforma de desarrollo colaborativo de software GitHub [22]. Este programa emplea la librería Numpy, de álgebra lineal, de Python para facilitar un rápido desarrollo y comprensión del código implementado en los métodos más recientes de la química cuántica en un tiempo de ejecución bajo. Sus implementaciones son una muestra de la potencia de la programación híbrida C++/Python empleada por el programa Psi4.

Con el programa Psi4Numpy se han creado implementaciones de referencia para diferentes métodos, que incluyen por ejemplo, la teoría de campo autoconsistente, la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, la teoría clústeres acoplados y la teoría de perturbaciones simétrico-adaptadas. También se han integrado diferentes códigos de referencia en los Notebook de Jupyter, con el fin de desarrollar tanto la teoría como información explicativa de las implementaciones.

En el presente trabajo se elige el lenguaje de programación Python porque es un programa libre de licencia que se puede ejecutar desde diferentes sistemas operativos como Windows, Linux o MacOS. Python es un lenguaje de programación ágil y comparativamente sencillo de manejar con respecto a otros lenguajes, ya que no es difícil familiarizarse con su sintaxis [21]. Este lenguaje está integrado en el entorno interactivo Jupyter Notebook, el cual permite integrar texto, bloques de código, gráficas e imágenes [15]. Jupyter está disponible en diferentes plataformas como Google Colaboratory, ANACONDA y CoCalc [1, 6, 7], entre otras.

3. Marco teórico

El avance de la física, la química y la evolución de los computadores han permitido que la química computacional se convierta en una de las áreas con roles predominantes en química. Realizar cálculos que facilitan el estudio de fenómenos físico-químicos sin necesidad de llevarlos a cabo en un laboratorio, representa una ganancia importante a nivel de recursos. Los cálculos químico-cuánticos permiten obtener una amplia variedad de propiedades termoquímicas, espectroscópicas y de respuesta a perturbaciones externas de sistemas atómicos y moleculares en fase gaseosa, sólida y en solución. El cálculo de propiedades superficiales de los sólidos y la comprensión de la forma en que interaccionan las moléculas pequeñas con las superficies de los sólidos es central en la aplicación industrial de los procesos catalíticos, el procesamiento de semiconductores y la conductividad en aplicaciones microelectrónicas. Otras áreas de interés incluyen el modelado de aplicaciones fotoquímicas en las celdas solares, el estudio riguroso de los efectos del confinamiento cuántico en nano-estructuras de carbono y puntos cuánticos semiconductores, y las aplicaciones biológicas, que se han centrado principalmente en el modelado de la catálisis enzimática y sitios químicamente activos [13].

Dada por sentada la importancia de la química cuántica, en este capítulo se presentan los contenidos expuestos en el paquete de programas desarrollados para el curso de Átomos y Moléculas.

3.1. Radiación de un cuerpo negro

Se llama **radiación térmica** a aquella emitida por un cuerpo como consecuencia de su temperatura. Si en un principio el cuerpo está más caliente que sus alrededores, este se enfriará ya que la rapidez con que emite energía excederá la rapidez con la que absorbe energía. La materia condensada (sólidos o líquidos) emite un espectro de radiación continuo que depende de la temperatura. A temperaturas ordinarias la mayoría de los cuerpos son visibles a causa de la luz que reflejan, más no por la luz que emiten, por lo tanto si no se hace incidir luz sobre ellos no es posible verlos. Sin embargo, a muy altas temperaturas los cuerpos son luminosos por sí mismos, en un cuarto oscuro se les puede ver brillar, pero aún a temperaturas de varios miles de grados Kelvin más del 90 % de la radiación térmica emitida es invisible para nosotros.

La forma detallada del espectro de radiación térmica emitida por un cuerpo caliente depende de la composición del mismo, sin embargo hay una clase de cuerpos que emiten un espectro térmico universal. Estos son los llamados **cuerpos negros**, es decir, cuerpos cuyas superficies absorben toda la radiación que incide sobre ellos sin importar el ángulo de incidencia o la frecuencia de la radiación, dichos cuerpos al no reflejar luz se ven negros. Una buena aproximación de un cuerpo negro es un objeto con una cavidad en su interior, la cual se comunica con el exterior a través de un pequeño agujero en las paredes del objeto. Por ejemplo, podemos pensar en un cubo hueco con un pequeño agujero en una de sus paredes. Esencialmente toda la radiación que incide sobre el agujero será absorbida y por lo tanto el agujero tendrá todas las propiedades de la superficie de un cuerpo negro. Si las paredes de la cavidad se calientan a una temperatura T , estas emitirán radiación térmica que llenará la cavidad y una pequeña parte de la radiación térmica emitida pasará por el agujero. Como el agujero tiene las características de la superficie de un cuerpo negro, la radiación que emite ha de tener el espectro de un cuerpo negro. Sin embargo, como el agujero simplemente muestrea la radiación térmica dentro de la cavidad, resulta evidente que la radiación dentro de la cavidad también debe tener el espectro de un cuerpo negro a la temperatura T .

Independientemente de los detalles de su composición todos los cuerpos negros a la misma temperatura emiten el mismo espectro de radiación térmica. Cuando la radiación encerrada dentro de la cavidad alcanza el equilibrio con los átomos de las paredes, la cantidad de energía que emiten los átomos por unidad de tiempo es igual a la que absorben. En consecuencia la densidad de energía (cantidad de energía por unidad de volumen) del campo electromagnético existente en la cavidad es constante. Así, la densidad de energía $\rho_T(\nu)$, en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$, del espectro de un cuerpo negro a una temperatura T , es igual al producto de la energía promedio de cada onda estacionaria por el número de ondas estacionarias en el intervalo de frecuencias, dividido entre el volumen de la cavidad. Aplicando las teorías clásicas del electromagnetismo y la termodinámica se obtiene la ley de Rayleigh-Jeans, formulada en 1900 [5].

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2kT}{c^3}d\nu$$

donde ν es la frecuencia en Hz, c es la velocidad de la luz en m/s, T es la temperatura en K y k es la constante de Boltzmann en J/K [10]. La figura **3-1** muestra el espectro térmico para un cuerpo negro a una temperatura de 2000°K. Como se puede observar a medida que la frecuencia ν tiende a infinito, la densidad de energía $\rho_T(\nu)$ también tiende a infinito, lo cual es contradictorio con los experimentos.

Experimentalmente la densidad de energía tiende a cero cuando la frecuencia tiende a infinito. La figura **3-2** muestra el espectro térmico experimental de un cuerpo negro a 1500°K, junto con el espectro térmico obtenido a través de la ley de Rayleigh-Jeans. Este gráfico

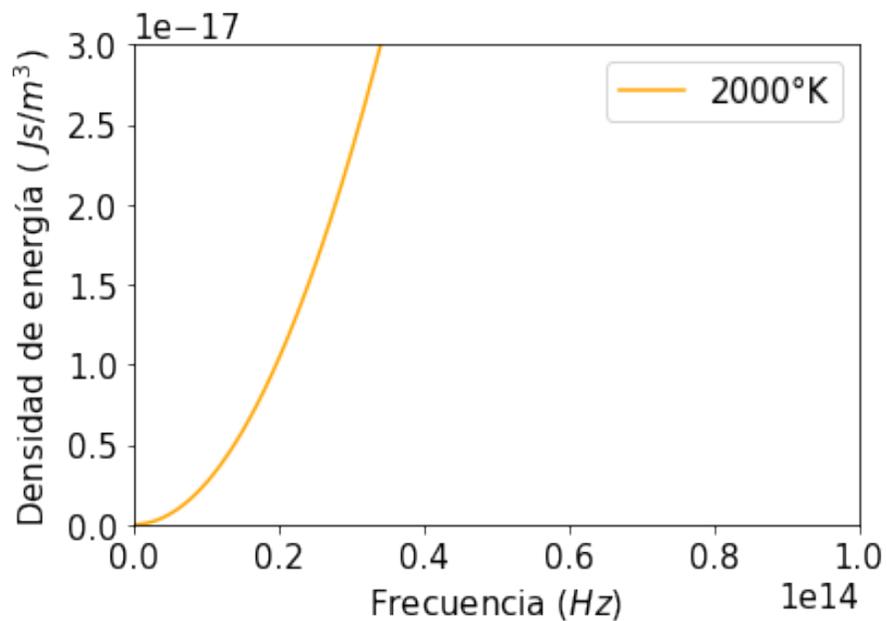


Figura 3-1.: Espectro térmico predicho por la ley de Rayleigh-Jeans para un cuerpo negro a 2000°K.

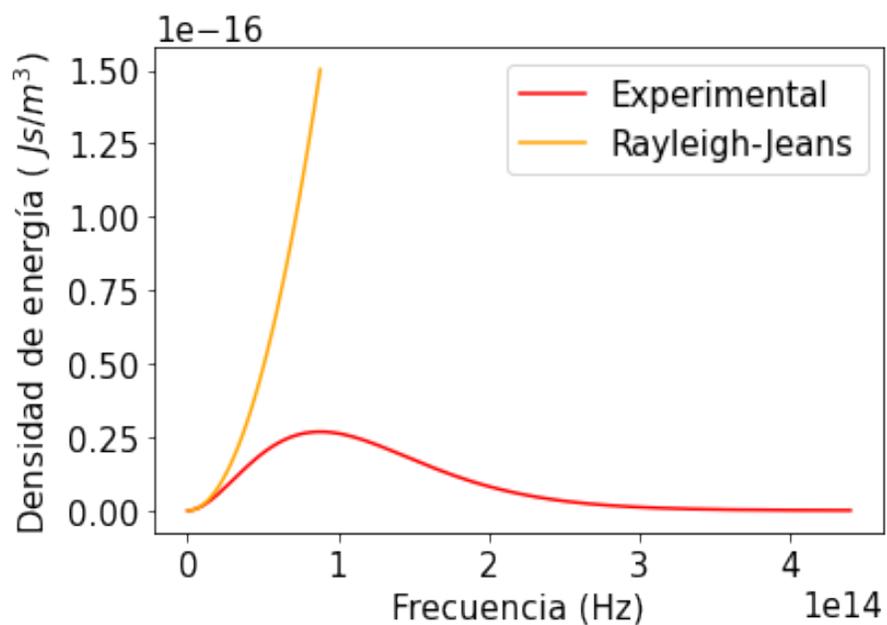


Figura 3-2.: Espectro térmico de un cuerpo negro a 1500°K. La línea roja corresponde al espectro experimental del cuerpo, mientras que la línea naranja es el espectro predicho por la ley de Rayleigh-Jeans.

muestra como la ley de Rayleigh-Jeans es coherente con los resultados experimentales a muy bajas frecuencias. Este comportamiento irreal de la predicción clásica teórica se conoce en física como la **catástrofe ultravioleta** [10, 18].

3.1.1. Solución dada por Planck

Al igual que Rayleigh-Jeans, Planck asumió que la radiación emitida por un cuerpo se debía a las oscilaciones de los electrones en las partículas que forman el cuerpo. A diferencia de Rayleigh-Jeans, los cuales asumieron que las energías de las oscilaciones electrónicas responsables de la emisión de la radiación podían tomar cualquier valor, Planck asumió que la energía de las oscilaciones era una variable discreta en lugar de una variable continua, es decir, supuso que la energía tenía que ser proporcional a un múltiplo entero de la frecuencia, $E = h\nu$, donde h es la constante que lleva su nombre. A partir de esta suposición junto con argumentos de termodinámica estadística concluyó que

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}d\nu$$

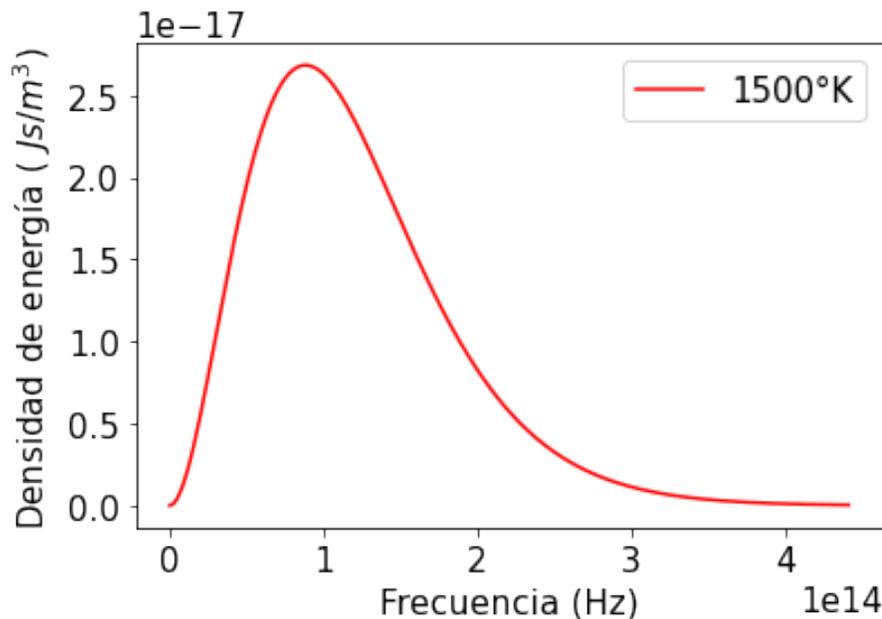


Figura 3-3.: Espectro térmico predicho por la ley de Planck para un cuerpo negro a 1500°K.

La figura **3-3** muestra el espectro térmico predicho por Planck para un cuerpo negro a 1500°K. A diferencia de la predicción dada por la física clásica, a medida que incrementa la frecuencia la densidad de energía radiada por el cuerpo tiende a cero [18, 23].

3.2. Función de onda

La función de onda $\psi(x, t)$ asociada a una partícula contiene toda la información de la partícula, y su cuadrado $|\psi(x, t)|^2 = \psi\psi^*$ es una función de densidad de probabilidad. La función de onda es una función real o compleja que depende de la coordenada x y el tiempo t para movimientos unidimensionales, y depende de un vector (x_1, x_2, x_3) y el tiempo t en el caso 3 dimensional. La función de onda debe ser bien comportada, es decir, debe ser continua, derivable y cuadrado-integrable [16]. Por cuadrado-integrable se entiende que la integral sobre todo el espacio del cuadrado de la norma de la función es un valor finito, es decir

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi^* dx < +\infty$$

En el curso de átomos y moléculas se emplea la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, y se trabaja solamente funciones de onda $\psi(x)$ independientes del tiempo. Por ejemplo, en la figura 3-4 se gráfica el cuadrado de la norma de las funciones $\psi(x) = x^3$ y $\phi(x) = e^{-x^2}$, para $0 \leq x < \infty$.

$$|\psi(x)|^2 = x^3 x^3 = x^6 \text{ y } |\phi(x)|^2 = e^{-x^2} e^{-x^2} = e^{-2x^2}$$

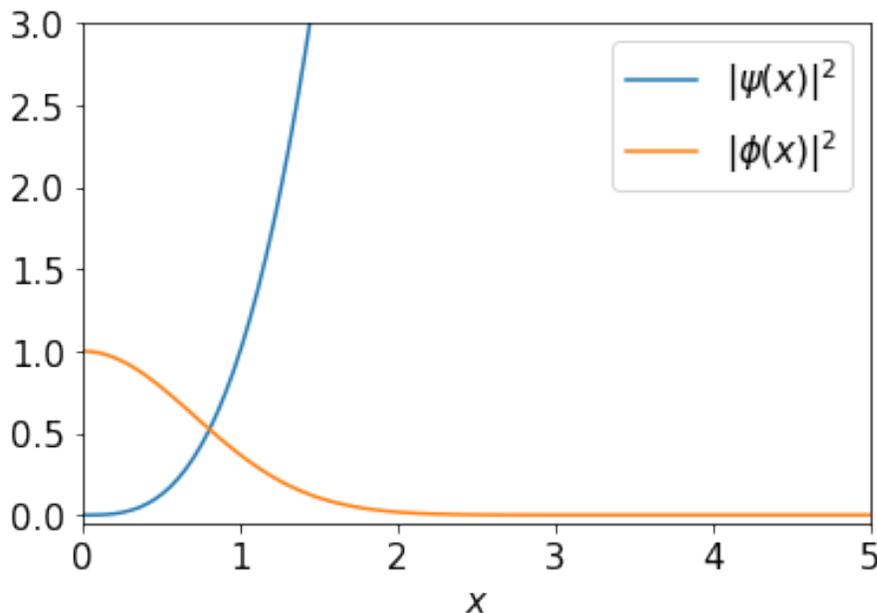


Figura 3-4.: Cuadrado de las normas de las funciones $\psi(x) = x^3$ y $\phi(x) = e^{-x^2}$

Tanto $\psi(x) = x^3$ como $\phi(x) = e^{-x^2}$ son continuas y derivables. Las integrales $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx$ y $\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x)|^2 dx$ muestran que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \infty, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x, t)|^2 dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

mientras que $\psi(x)$ no es cuadrado integrable, la función $\phi(x)$ sí lo es. En este caso $\psi(x)$ no puede ser una función de onda, mientras que $\phi(x)$ sí podría serlo.

3.2.1. Interpretación probabilística de la función de onda

La interpretación de la función de onda en términos de la posición de una partícula fue sugerida por Max Born [4], el cual tomo como punto de partida la teoría ondulatoria de las ondas electromagnéticas. Para una onda electromagnética el cuadrado de su amplitud corresponde a su intensidad (es decir, a la cantidad de energía transmitida por la onda por unidad de área y por unidad de tiempo), la cual puede ser interpretada en términos cuánticos como una medida de la probabilidad de encontrar un fotón en cierta región del espacio. Entonces la interpretación de Born de la función de onda ψ se centra en el cuadrado de su norma (o módulo) $|\psi(x)|^2$, el cual postula que el valor $|\psi(x)|^2$ es proporcional a la probabilidad de encontrar la partícula alrededor del punto x , es decir, la probabilidad de encontrar a la partícula en la región comprendida entre x y $x + dx$ es proporcional a $|\psi(x)|^2 dx$. Así, para una función de onda $\psi(x)$ el cuadrado de su norma $|\psi(x)|^2$ corresponde a una función de densidad de probabilidad, y por lo tanto la integral $\int_a^b |\psi(x)|^2 dx$ representa la probabilidad de encontrar la partícula en la región $a \leq x \leq b$.

La interpretación de Born dista de los valores negativos o complejos que pueda asumir la función de onda $\psi(x) = \phi(x) + \theta(x)i$, puesto que $|\psi(x)|^2 = \phi(x)^2 + \theta(x)^2$ es un número real positivo. Sin embargo, la presencia de valores negativos y positivos en una función de onda tendrá significado cuando se sumen paquetes de ondas, ya que en este caso cabe la posibilidad de que se presente interferencia tanto constructiva como destructiva [10, 17].

De acuerdo con la interpretación de Born, si $\psi(x)$ es la función de onda asociada a una partícula, el cuadrado de su norma $|\psi(x)|^2$ es una función de densidad de probabilidad. Por lo tanto, la probabilidad de encontrar la partícula en el intervalo que va desde a hasta b es igual a $\int_a^b |\psi(x)|^2 dx$. Por ejemplo, si $\phi(x) = \frac{1}{4} x e^{-x/2}$ para $x \geq 0$ y es igual a 0 para $x < 0$, entonces $\phi(x)$ es una función de densidad de probabilidad que tiene el aspecto mostrado en la figura **3-5**.

Si la variable x representa la posición de una partícula, el valor del área bajo su función de densidad, en un intervalo, corresponde a la probabilidad de encontrar la partícula en ese intervalo. En la figura **3-6** se representa la probabilidad de encontrar la partícula entre 2 y 4, la cual toma el valor de 0.33. La figura **3-7** representa la probabilidad de encontrar la partícula entre 6 e infinito, la cual es de 0.19.

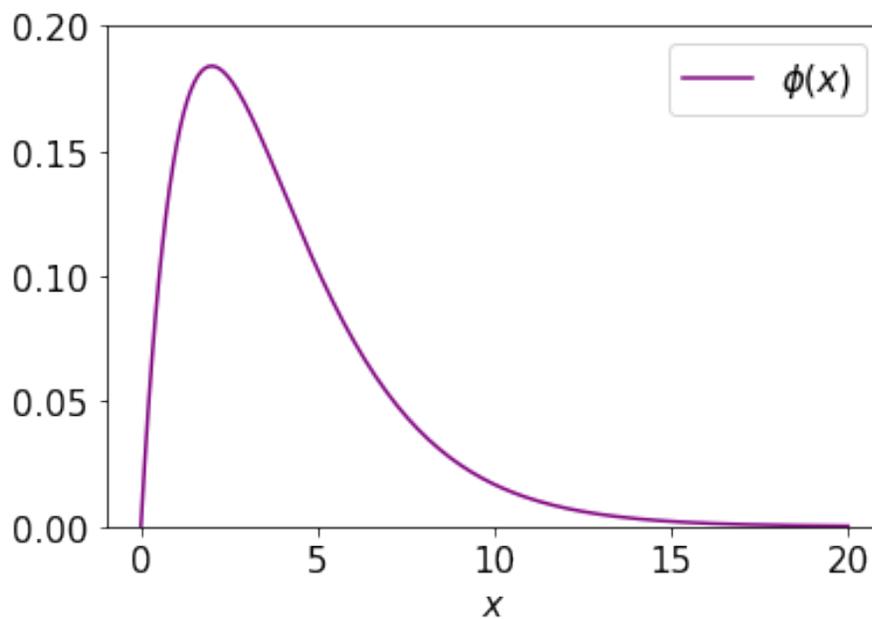


Figura 3-5.: Representación gráfica de la función $\phi(x) = \frac{1}{4}xe^{-x/2}$

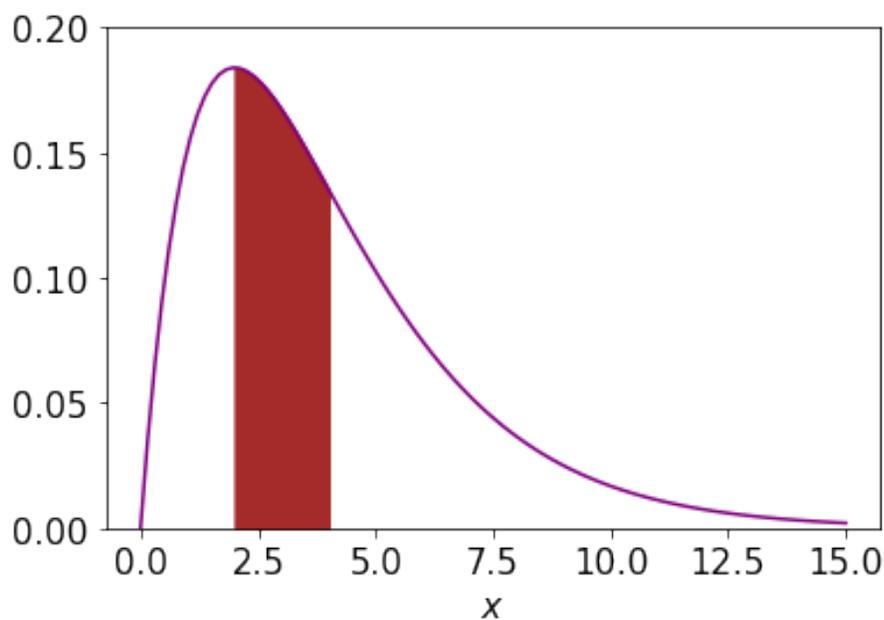


Figura 3-6.: Si x representa la posición de una partícula, el valor del área bajo la curva da la probabilidad de encontrar la partícula entre 2 y 4.

Si una función $\psi(x)$ es una solución de la ecuación de Schrödinger, la integral $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx$ no tiene porque ser igual a 1, es decir, no está obligada a satisfacer la condición de norma-

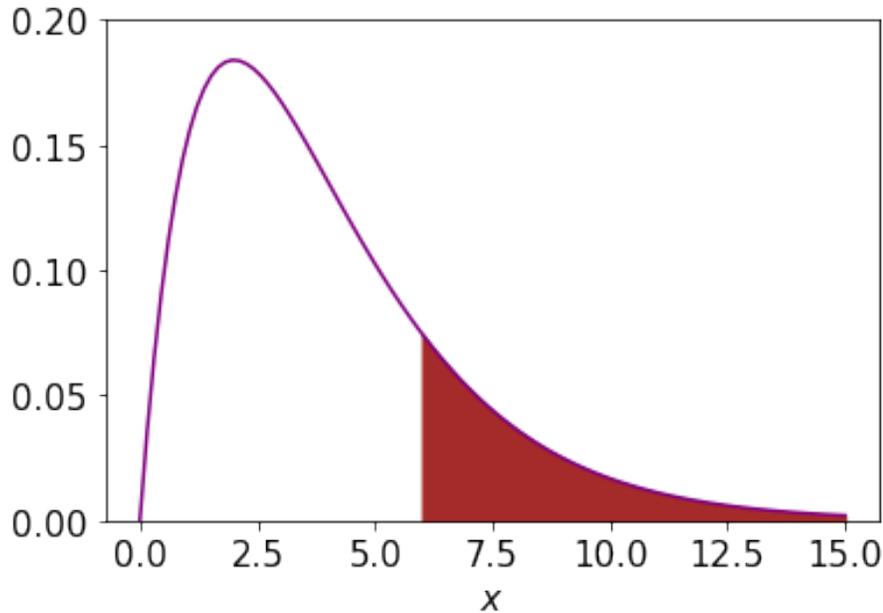


Figura 3-7.: El valor del área bajo la curva representa la probabilidad de que la partícula se encuentre a más de 6 unidades del punto de referencia del sistema.

lización, con lo cual colapsaría la interpretación probabilística de la función de onda. Sin embargo este requerimiento no es un problema, puesto que si $\psi(x)$ es solución a la ecuación de Schrödinger también lo es $A\psi(x)$, donde A es una constante. Por lo tanto lo que debemos hacer es encontrar A de tal forma que $\int_{-\infty}^{+\infty} |A\psi(x)|^2 dx = 1$. Esto se conoce como ‘normalización de la función de onda’ [29].

3.3. Principio de incertidumbre de Heisenberg

La hipótesis ondulatoria de de Broglie recibió confirmación experimental en 1927 por Clinton Davisson y Lester Germer [29]. El descubrimiento de la naturaleza dual de la materia forzó a los físicos a reevaluar el lenguaje cinemático usado para describir la posición y el momento lineal de una partícula. De acuerdo con la mecánica clásica, no hay un límite que impida refinar los aparatos de medida o los procedimientos experimentales para alcanzar cualquier precisión deseada en la medición de los observables, como por ejemplo la posición y momento lineal, de una partícula. La teoría cuántica por el contrario, predice que es imposible realizar mediciones simultáneas de la posición (x) y momento lineal (p_x) de una partícula, de tal forma que la incertidumbre Δx y Δp_x , respectivamente, de las mediciones sean arbitrariamente pequeñas. Este principio lo propuso Werner Heisenberg en 1927 [29], haciendo notar que las incertidumbres inevitables en Δx y Δp_x no se deben a las imperfecciones en los instrumentos de medida, sino a la naturaleza cuántica de la materia. Matemáticamente

el **principio de incertidumbre de Heisenberg** se expresa:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

es decir, si se realiza una medida de la posición de una partícula con incertidumbre Δx y una medida simultánea de su momento lineal con incertidumbre Δp_x , ambas incertidumbres no pueden ser más pequeñas que $\hbar/2$ [2].

Para comprender la naturaleza del problema consideremos un haz de electrones en el vacío, con longitud de onda λ , disparados hacia una rendija de ancho a con $a \gg \lambda$. Como resultado de la naturaleza ondulatoria de la materia se obtiene el patrón de difracción que se ilustra en la figura 3-8. Aproximadamente el 85 % de los electrones llegan a la película dentro del máximo central y el resto llegan a ella dentro de los máximos subsidiarios en ambos lados. En este experimento no se deben considerar los electrones como partículas, sino como ondas, puesto que no todos siguen la misma trayectoria, aunque todos ellos tengan el mismo estado inicial de movimiento. Más aún, no podemos predecir la trayectoria exacta de un electrón aunque conozcamos su estado inicial, solamente podemos saber la probabilidad que un determinado electrón llegue a diversas regiones de la película.

Un electrón que llega a la película en la orilla externa del máximo central, formando el ángulo θ_1 , debe tener una componente de cantidad de movimiento p_y en la dirección vertical p_y , y también una componente p_x en la dirección p_x , aunque el haz de electrones se haya dirigido paralelo al eje x . Como podemos observar en la figura estas dos componentes se relacionan por la expresión $\tan \theta_1 = \frac{p_y}{p_x}$. Como θ_1 es pequeño en comparación con el ancho de la rendija $\tan \theta_1 \approx \theta_1$ y $p_y = p_x \theta_1$, y puesto que un patrón de interferencia presenta una franja oscura siempre que $\sin \theta_1 = \pm \frac{\lambda}{a}$, tenemos que $\theta_1 = \frac{\lambda}{a}$ (puesto que $\sin \theta_1 \approx \theta_1$). Por lo tanto $p_y = \frac{p_x \lambda}{a}$.

Para el 85 % de los electrones que llegan a la película dentro del máximo central (entre los ángulos $-\lambda/a$ y λ/a), la componente y de la cantidad de movimiento se repartirá dentro de los límites $-p_x \lambda/a$ y $p_x \lambda/a$. Si pensamos en todos los electrones que pasan por la rendija $(p_y)_{prom} = 0$ a causa de la simetría del patrón de difracción. Por lo tanto la incertidumbre en la componente y de la cantidad de movimiento será Δp_y será por lo menos $p_x \lambda/a$, es decir

$$\Delta p_y \geq \frac{p_x \lambda}{a}$$

Note que cuanto menor sea el ancho de la rendija (es decir, hay menor incertidumbre en la componente y de la posición de los electrones), más ancha será la figura de la difracción y mayor será la incertidumbre de la componente y de la cantidad de movimiento p_y . Por la

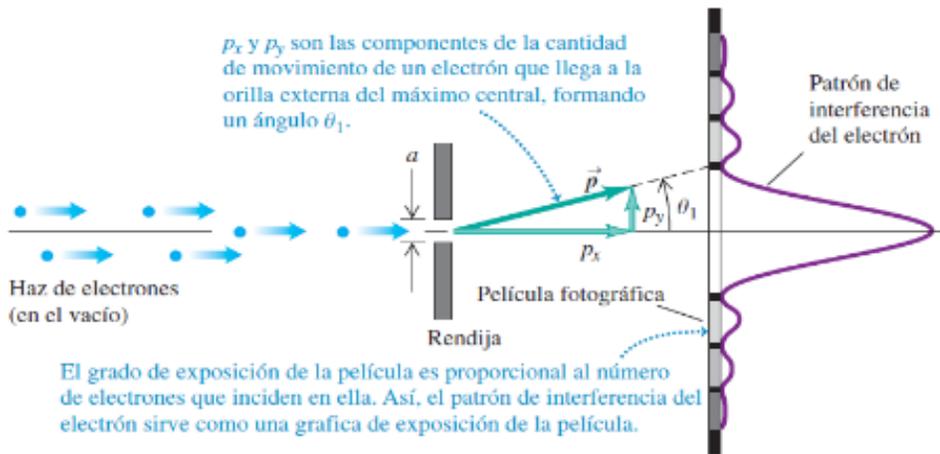


Figura 3-8.: Patrón de difracción de un haz de electrones [29].

relación de de Broglie $\lambda = \frac{h}{p_x}$, tenemos que $\frac{p_x h}{a p_x} = \frac{h}{a}$, es decir $\Delta p_y \geq \frac{h}{a}$, multiplicando esta desigualdad por a se obtiene $\Delta p_y a \geq h$, de donde, $\Delta p_y \Delta y \geq h$ ($a = \Delta y$).

En conclusión: el ancho a de la rendija representa la incertidumbre en la componente y de la posición de un electrón, al pasar por la rendija, puesto que no conocemos con exactitud dónde atraviesa cada partícula la rendija. En este caso hay incertidumbre tanto en la componente y de la posición como en la componente y de la cantidad de movimiento p_y y las dos incertidumbres se relacionan por la expresión $\Delta p_y a \geq h$, donde $a = \Delta y$. Se puede reducir la incertidumbre Δp_y en la cantidad de movimiento sólo reduciendo el ancho del patrón de difracción para lo cual hay que aumentar el ancho a de la rendija, lo cual aumenta la incertidumbre en la posición. Recíprocamente, cuando se disminuye la incertidumbre en la posición estrechando la rendija, el patrón de difracción se ensancha y aumenta la correspondiente incertidumbre en la cantidad de movimiento.

Nota : Observe que la expresión $\Delta p_y \Delta y \geq h$ no es contradictoria con la formulación original $\Delta p_y \Delta y \geq \hbar/2$ del principio de incertidumbre, puesto que $h \geq \hbar/2$, siendo la $\hbar/2$ la cota mínima para el producto de las incertidumbres.

3.3.1. Partícula libre

La energía y la probabilidad

La energía E y el momento p de una partícula libre con masa m , en una región unidimensional a un potencial constante V , están dados por la onda plana $\psi(x) = A e^{ikx}$, donde A es la amplitud y el número de onda k es igual a: $\frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar}$. Si utilizamos la identidad de

Euler $e^{i\theta} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta$, la función de onda $\psi(x) = Ae^{ikx}$ se puede expresar de la forma $\psi(x) = A(\cos kx + i \operatorname{sen} kx)$. En esta ecuación tanto el coseno como el seno representan ondas con longitud de onda $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, por lo tanto $\frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}$ (usando la relación de de Broglie). Si despejamos la cantidad de movimiento p , tenemos que $p = k\hbar$, lo cual muestra que el momento lineal de la partícula está bien definido.

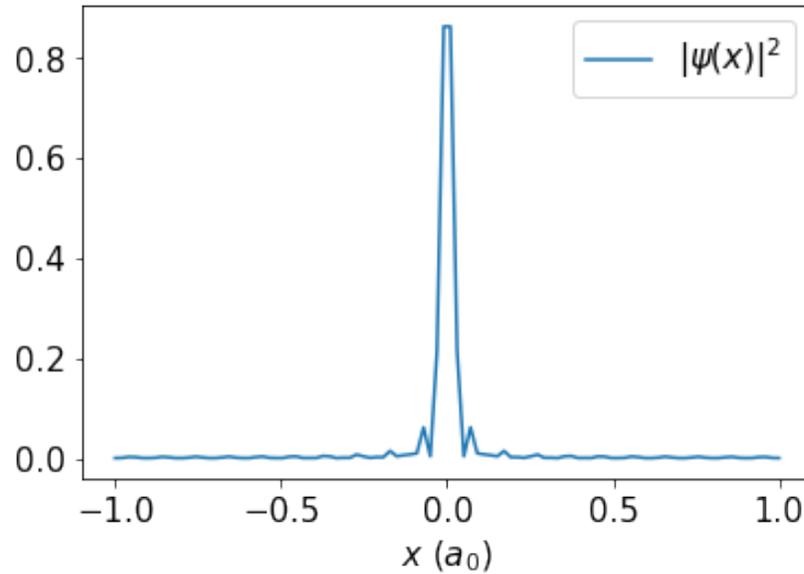


Figura 3-9.: Función de densidad de probabilidad para una partícula cuya probabilidad de ser localizada alrededor de $x = 0$ es cercana a 1.

Aunque es posible conocer el momento lineal de la partícula su posición es totalmente impredecible, para lo cual es suficiente considerar la función de densidad de probabilidad $|\psi(x)|^2 = A^2(\cos^2 kx + \operatorname{sen}^2 kx) = A^2$, la cual es constante y por lo tanto la probabilidad de encontrar la partícula en cualquier porción de la recta es igual para segmentos de la misma longitud. Si una partícula tiene una posición definida su función de onda debería tener el aspecto similar al mostrado en la figura 3-9.

Como se observa en la figura, la partícula tiene una alta probabilidad de estar localizada en la región donde la función de onda presenta un pico, puesto que allí se concentra la densidad de probabilidad para su posición. Estas funciones son el resultado de la superposición de un número grande de ondas planas e^{ikx} . Concluyendo, la función de onda $\psi(x)$ de una partícula bien localizada se puede representar como una sumatoria (superposición) de ondas planas con diferente momento lineal, es decir, $\psi(x) = \sum_{j=1}^n A_j e^{ik_j x}$.

En este caso, aunque la certidumbre en la localización aumenta, la incertidumbre en el

momento lineal se indeterminará a medida que se superpongan cada vez más ondas planas con diferentes momentos lineales [2].

3.4. Partícula confinada en una caja unidimensional

Por partícula en una caja unidimensional se entiende una partícula de masa m_p que se mueve en una dimensión, la cual está sujeta a una función de energía potencial que tiende a infinito en todas partes excepto en una región de longitud l , en donde toma un valor de cero. La figura 3-10 proporciona una imagen de un pozo de potencial con amplitud $l = 2$ Bohr.

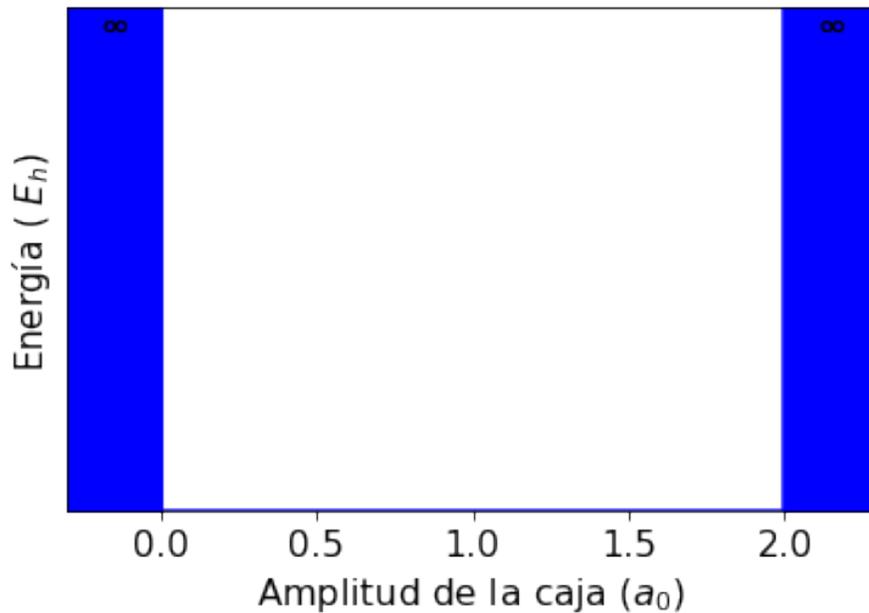


Figura 3-10.: Caja unidimensional de longitud $2 a_0$ con barreras de potencial infinitas en los extremos de la caja.

El Hamiltoniano para este sistema de una partícula con masa m_p está dado por la expresión

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

donde $V(x) = 0$, en la región $0 \leq x \leq l$ y $V(x) = \infty$ fuera de esta. Si ψ es la función de onda para esta partícula, las soluciones a la ecuación de Schrödinger $\mathcal{H}\psi = E\psi$ son

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{l} \right)$$

el número entero n toma cualquier valor mayor o igual 1 y las energías correspondientes son

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_p l^2} = \frac{n^2 h^2}{8m_p l^2}$$

donde $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$. En la figura **3-11** se representan los valores de energía más bajos para el sistema, se puede observar como estos valores incrementan con el incremento del valor de n y adquieren separaciones cada vez mayores. En la figura **3-12** se muestran las funciones de onda del sistema para $n > 0$, se puede ver que la función de onda ψ_n tiene $n - 1$ nodos para $n > 0$ y por lo tanto el número de nodos incrementa a medida que el valor de n incrementa.

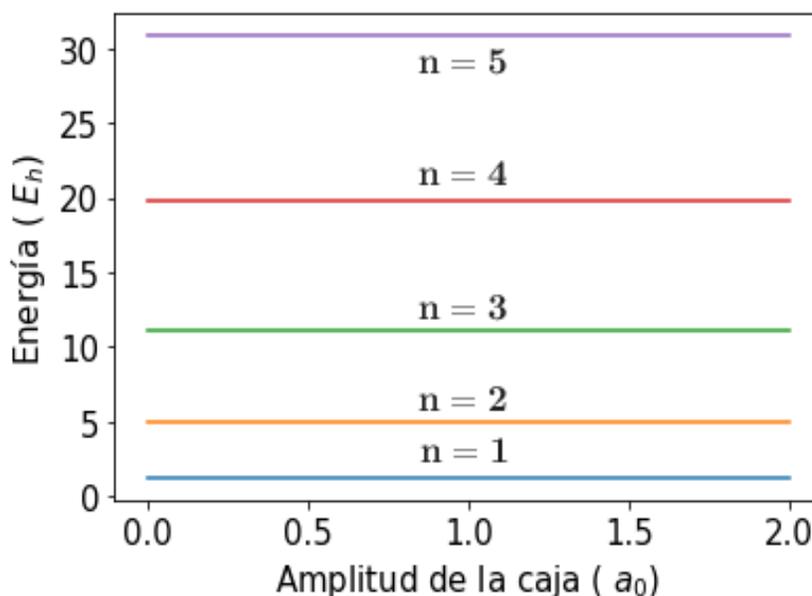


Figura 3-11.: Primeros valores de energía para una partícula confinada en una caja con amplitud de $2 a_0$.

En la gráfica **3-13** se muestran las funciones de densidad de probabilidad para una partícula confinada en una caja con un ancho de $2 a_0$. Se puede ver como la partícula tiende a evitar los muros de la caja en los estados energéticos más bajos, pero a medida que n incrementa la función de densidad de probabilidad tiende a ser uniformemente distribuida a lo largo de la caja.

La distribución para valores de n grandes corresponde al comportamiento clásico de una partícula que permanece en cualquier punto ubicado entre los muros de la caja. Este es un ejemplo del **principio de correspondencia**, el cual establece que la mecánica clásica emerge de la mecánica cuántica cuando los valores de los números cuánticos son muy grandes.

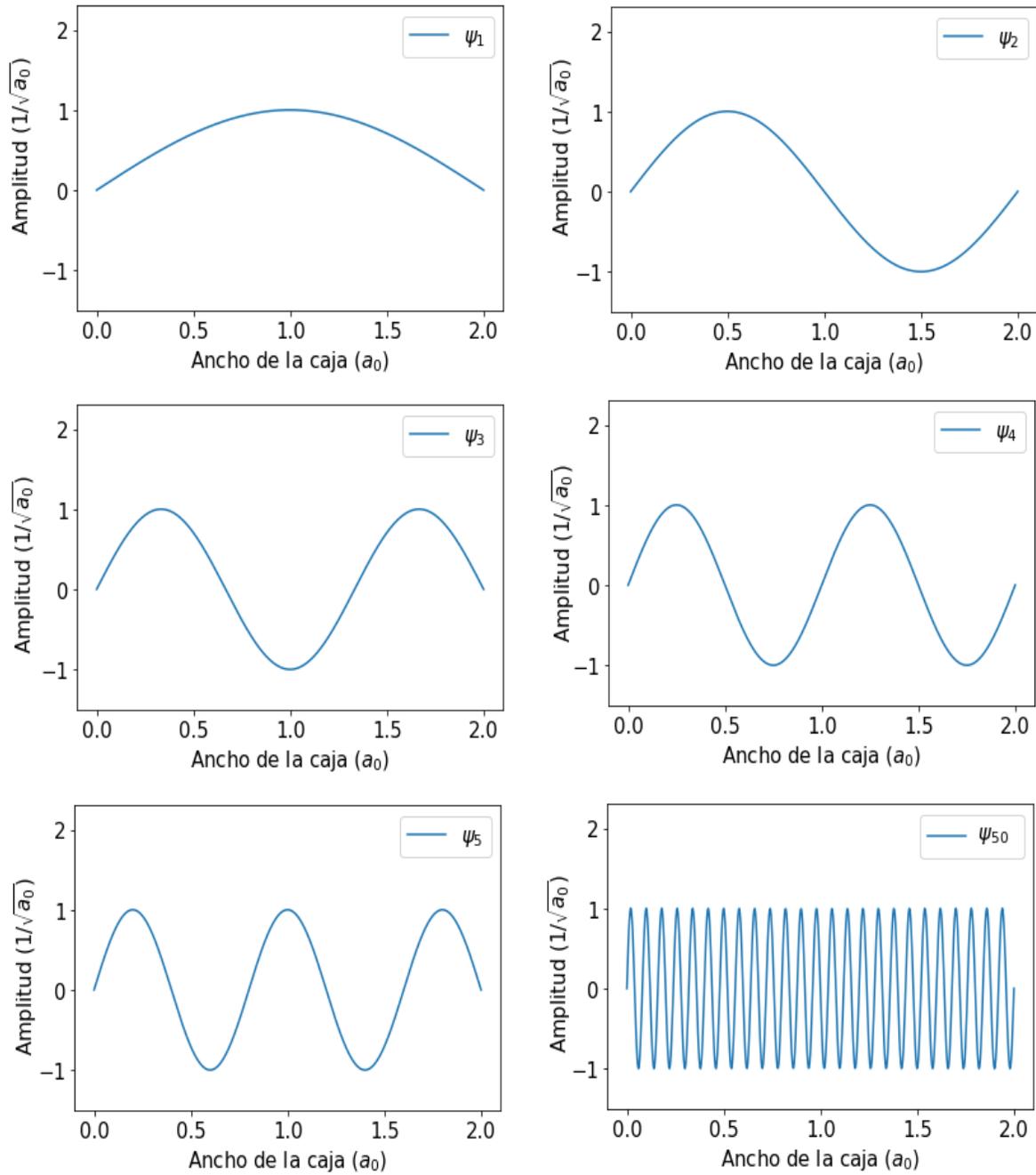


Figura 3-12.: Funciones de onda para los primeros 5 estados de energía y el estado de energía 50. A mayor energía el número de nodos se incrementa para $n > 0$, puesto que el estado fundamental no tiene nodos.

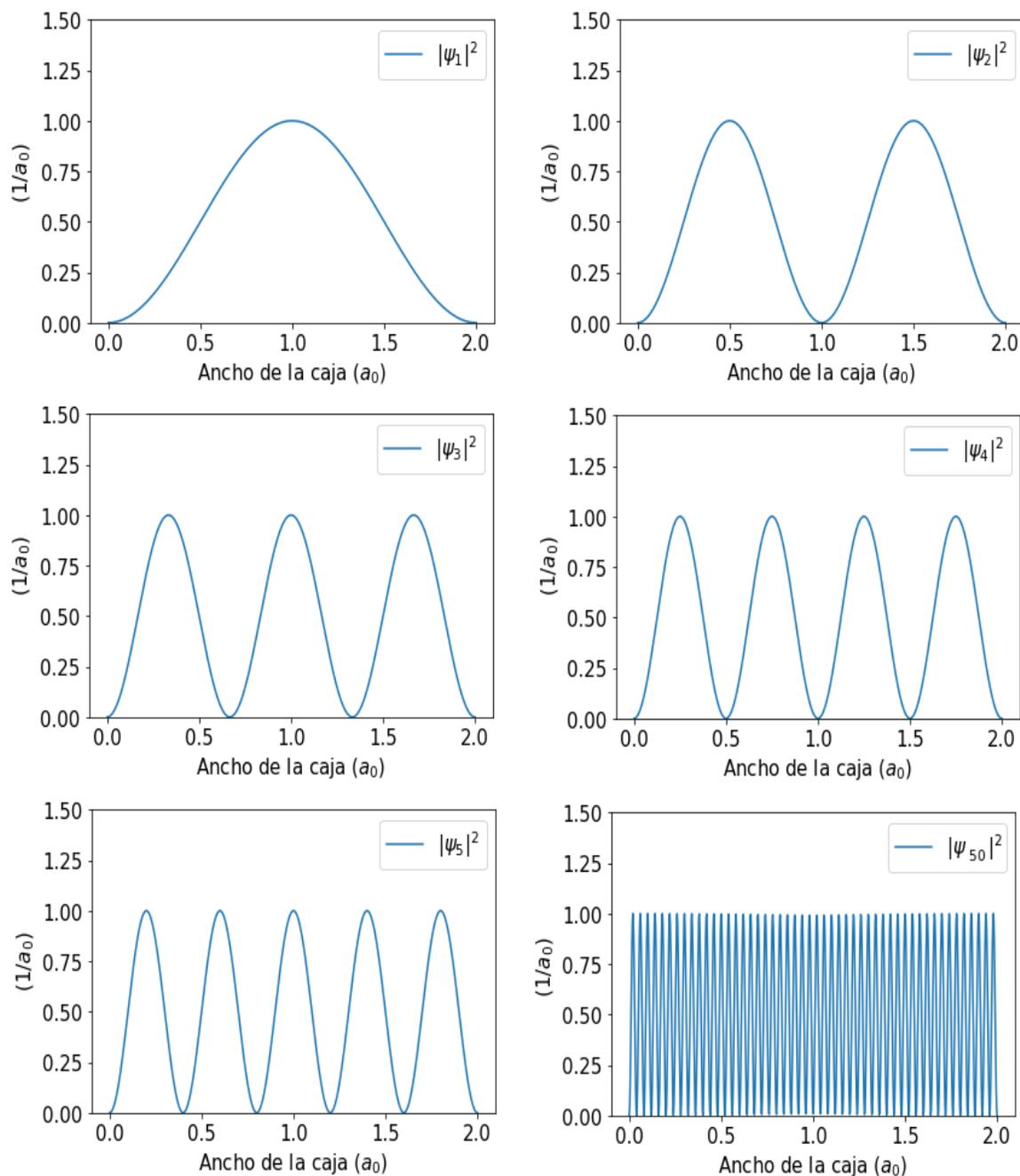


Figura 3-13.: Densidad de probabilidad para los estados más bajos de energía. Para un valor de $n = 50$ la función de densidad de probabilidad se asemeja a una función de distribución uniforme, indicando que es igualmente probable encontrar la partícula en cualquier región de la caja.

3.5. Barreras de potencial

En la figura 3-14 se muestra una barrera rectangular de ancho $L = 0,5$ y altura máxima de $V_0 = 20$ Hartree. De acuerdo con la mecánica clásica si una partícula con energía total E

menor que V_0 choca con la barrera, está no podrá pasar a través de la barrera y estará confinada del lado de la barrera en el que se encuentre inicialmente. En caso de que la partícula cruzase la barrera su energía cinética $K = E - V = \frac{1}{2}mv^2$ sería negativa, lo que implicaría que una masa negativa de la partícula o que su velocidad toma un valor imaginario puro.

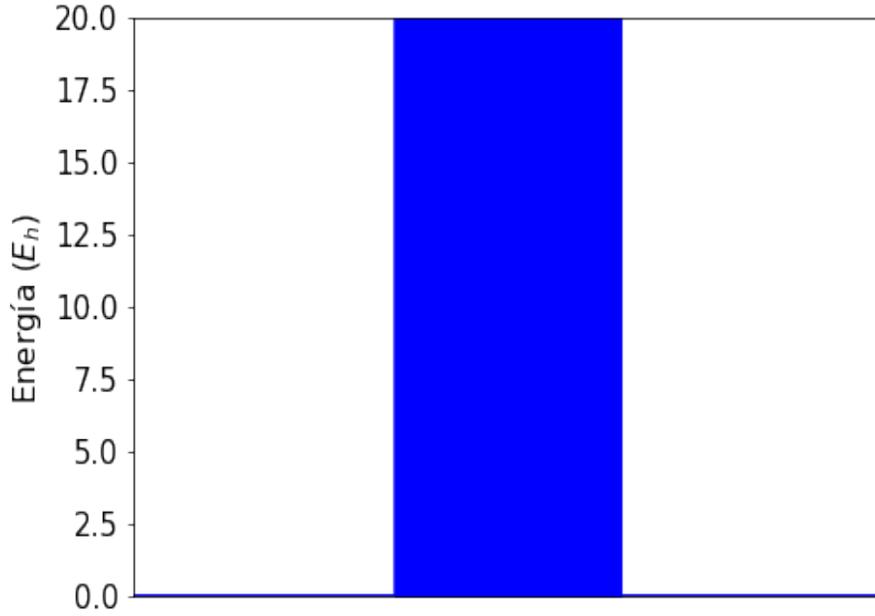


Figura 3-14.: Barrera de potencial de $20 E_h$ y un ancho de $0.5 a_0$

En un sistema cuántico una partícula que se encuentra con una barrera no necesariamente regresa, la probabilidad de que salga por el otro lado es no nula, aún cuando no tenga energía cinética suficiente para remontar la barrera. A este fenómeno se le llama **tunelamiento** [3].

Hoy en día se construyen nanoestructuras semiconductoras en la que los electrones de la banda de conducción experimentan cambios abruptos en el potencial cuando pasan de un material semiconductor a otro. Por ejemplo, si sobre un sustrato de GaAs se aplica una capa de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ con espesor b y sobre esta a su vez una capa de GaAs, se forma la heteroestructura GaAs/ $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ /GaAs en la que los electrones de la banda de conducción experimentan la presencia de una "barrera de potencial". En este sistema la altura de la barrera V está directamente relacionada con la concentración x de aluminio y la brecha energética que separa las bandas de valencia y de conducción. Si la concentración de aluminio es del 30%, la altura de la barrera de potencial en esta heteroestructura es de $V = 8,4523 \times 10^{-3}$ Hartree. En la figura **3-15** se muestra el módulo de la función de onda para $E = 6,6148 \times 10^{-3}$ Hartree (menor que $V = 8,4523 \times 10^{-3}$ Hartree) y un ancho de barrera $b = 20$ Bohr [20].

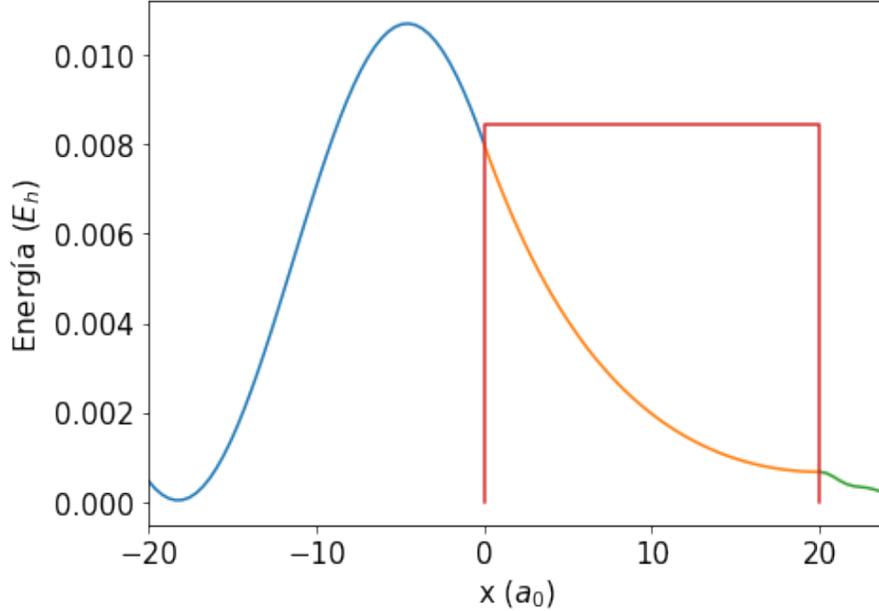


Figura 3-15.: Eigenfunción de una partícula en una barrera de potencial de altura 0.00845 Hartree, entre 0 y 20 Bohr.

En esta clase de sistemas las partículas pueden moverse de $-\infty$ a $+\infty$ o en el sentido inverso y para comprender su movimiento es útil definir los coeficientes de reflexión y transmisión. Si se define la densidad de corriente como el número de partículas que atraviesan una unidad de superficie por unidad de tiempo, el **coeficiente de transmisión** T , se define como la relación entre el flujo o densidad de corriente de la onda transmitida y el flujo o densidad de corriente de la onda incidente, mientras que el coeficiente de reflexión R se define como la relación entre el flujo o densidad de corriente de la onda reflejada y el flujo de la onda incidente. Como el flujo de partículas debe conservarse tenemos que $T + R = 1$ (principio de conservación del flujo). El coeficiente de transmisión se utiliza habitualmente para obtener la probabilidad de que una partícula pase a través de una barrera por efecto túnel [17].

3.5.1. Sistemas perturbados

Suponga que se busca la solución de la ecuación de Schrödinger $H\psi_n = E_n\psi_n$ de un sistema particular, para el cual es difícil o no es posible conocer su solución exacta como, por ejemplo, para el átomo de Helio y el oscilador anarmónico. En estos casos si se asume que el Hamiltoniano H del sistema es ligeramente diferente del Hamiltoniano H^0 de un sistema (con ecuación de Schrödinger $H^0\psi_n^0 = E^0\psi_n^0$), para el cual se conoce la solución, es posible

utilizar estas soluciones para aproximar las soluciones del sistema inicial [16].

Al nombrar el sistema con Hamiltoniano H^0 **sistema sin perturbar** y **sistema perturbado** a aquel con Hamiltoniano H , se puede decir que $H' = H - H^0$ es la **perturbación** introducida al sistema. Asumiendo que la perturbación se aplica gradualmente, es decir

$$H = H^0 + \lambda H'$$

con $0 \leq \lambda \leq 1$, es posible desarrollar ψ_n y E_n en series de Taylor y encontrar aproximaciones sucesivas del λ de interés, es decir, para $\lambda = 1$. En un sistema con niveles de energía no degenerados es posible expresar ψ_n y E_n como sigue:

$$\begin{aligned}\psi_n &= \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots + \lambda^k \psi_n^k + \dots \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots + \lambda^k E_n^k + \dots\end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}\psi_n^k &= \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \\ E_n^k &= \frac{1}{k!} \frac{d^k E_n}{d \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}\end{aligned}$$

para $k \in \{1, 2, 3, \dots\}$.

Las funciones ψ_n^k y los valores E_n^k se llaman **correcciones de orden k** de la función de onda y de la energía. En el caso de la energía la corrección de primer orden se obtiene promediando la perturbación H' sobre las correspondientes funciones de onda sin perturbar, es decir

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

Por lo tanto la aproximación de primer orden a la energía está dada por:

$$E_n \simeq E_n^0 + E_n^1 = E_n^0 + \int \psi_n^{0*} H' \psi_n^0 d\tau$$

En el caso de la función de onda la corrección de primer orden es

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0$$

Así, la aproximación de primer orden para la función de onda ψ_n esta dada por:

$$\psi_n \simeq \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0$$

3.5.2. Partícula en una caja unidimensional sometida a una barrera de potencial

Considere una partícula confinada en una caja unidimensional de longitud l , la cual está perturbada por una barrera de potencial de la forma

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq 0 \\ 0, & 0 < x < a \\ V_0, & a \leq x \leq b \\ 0, & b < x < l \\ \infty, & x \geq l \end{cases}$$

En la figura 3-16 se muestra una barrera de potencial de altura $V_0 = 20 E_h$, donde $a = 0.25$, $b = 0.75$ y $l = 1 a_0$.

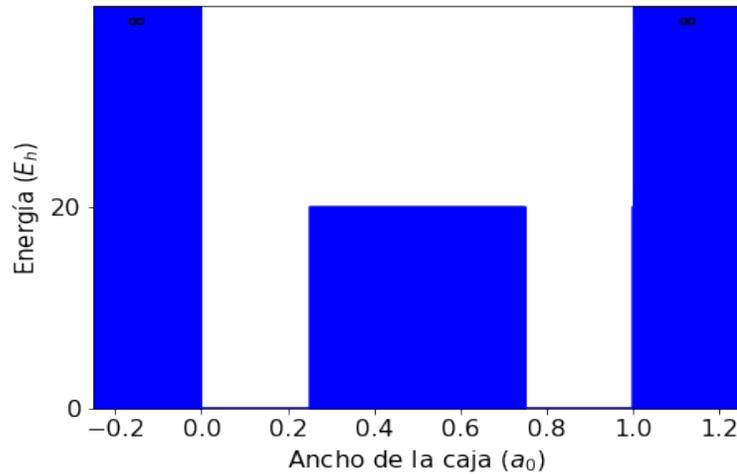


Figura 3-16.: Caja unidimensional de $1 a_0$ de ancho con una barrera de potencial de altura $20 E_h$ entre 0.25 y $0.75 a_0$.

La corrección de primer orden para la energía es

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle = \left\langle \sqrt{\frac{2}{l}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{l} \right) \middle| V(x) \middle| \sqrt{\frac{2}{l}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{l} \right) \right\rangle = \frac{2V_0}{l} \int_a^b \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi x}{l} \right) dx$$

por lo tanto, la aproximación de primer orden para los valores de energía es

$$E_n \simeq E_n^0 + E_n^1 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_p l^2} + \frac{2V_0}{l} \int_a^b \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi x}{l} \right) dx$$

La corrección de primer orden para la función de onda ψ_n es

$$\sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 = \sum_{m \neq n} \frac{2m_p l^2}{\hbar^2 \pi^2 (n-m)(n+m)} \langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right)$$

por lo tanto, la aproximación de primer orden para la función de onda ψ_n es

$$\psi_n \simeq \psi_n^0 + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) + \sum_{m \neq n} \frac{2m_p l^2}{\hbar^2 \pi^2 (n-m)(n+m)} \langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right)$$

En la gráfica **3-17** se comparan las funciones de onda de la partícula confinada en una caja unidimensional con las de la misma partícula bajo un potencial de perturbación en el intervalo de la trayectoria que va desde $a = 0.25$ hasta $b = 0.75$.

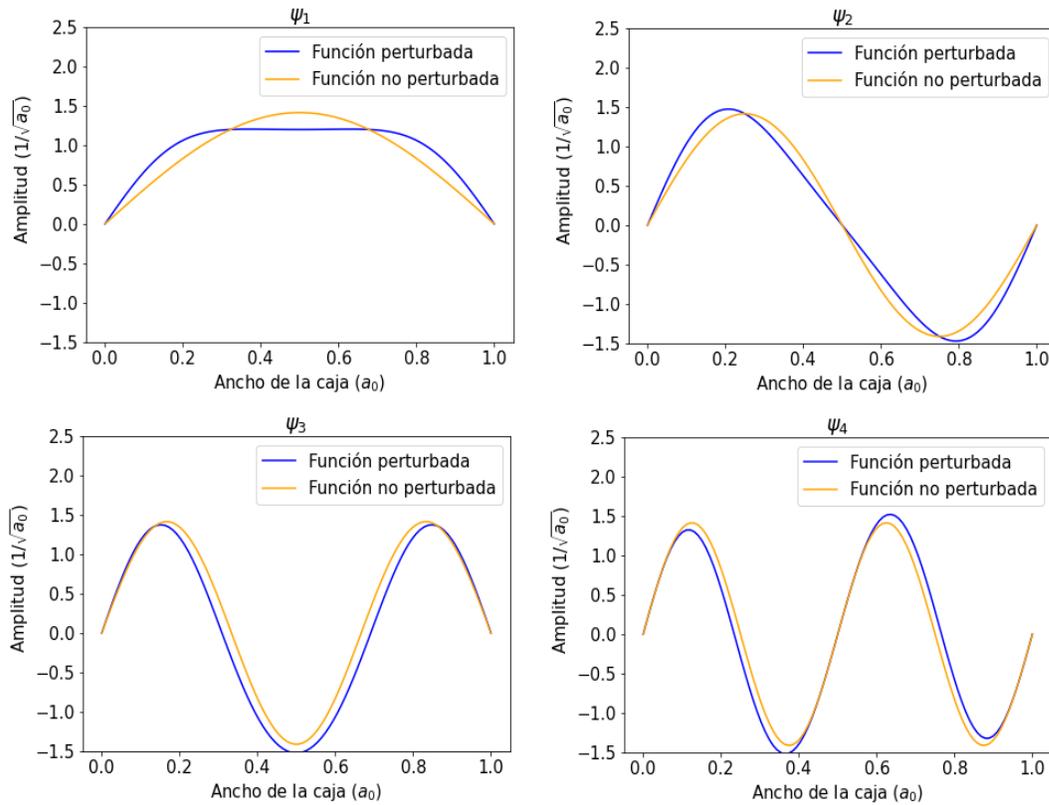


Figura 3-17.: Funciones de onda perturbadas y no perturbadas para un partícula confinada en una caja unidimensional. Para una barrera de altura 20 Hartree la perturbación es más notoria en los estados de energía más bajos.

3.6. Oscilador armónico unidimensional

La energía de una molécula puede aproximarse a través de la suma de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. La energía traslacional es la energía cinética debida al movimiento de la molécula en el espacio en el cual está confinada; por lo tanto los niveles de energía traslacionales pueden representarse por lo de una partícula en una caja tridimensional. Los niveles de energía rotacionales de una molécula diatómica pueden aproximarse mediante los del rotor rígido, los niveles de energía vibracionales más bajos de una molécula diatómica pueden aproximarse mediante los niveles del oscilador armónico [16]. La importancia del oscilador armónico radica también en el álgebra involucrada en su solución, ya que esta aparece nuevamente en diferentes problemas, como por ejemplo, el tratamiento de movimientos rotacionales [3].

La fuerza asociada a un oscilador armónico unidimensional está dada por la ley de Hooke

$$F = -kx$$

donde k es la constante de fuerza. Por lo tanto, la energía potencial del sistema está dada por

$$V = \frac{kx^2}{2}$$

el operador Hamiltoniano para el oscilador armónico asociado a una partícula de masa m_p , tiene el siguiente aspecto

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}$$

definiendo la frecuencia angular ω del oscilador por $\omega^2 = \frac{k}{m_p}$, el Hamiltoniano toma la forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_p \omega^2 x^2}{2}$$

las soluciones a la ecuación de Schrödinger, $H\psi = E\psi$, para este sistema están dadas por

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} H_n(\sqrt{\alpha}x) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}, \quad \alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$$

donde $H_n(z)$ son los **polinomios de Hermite**.

El valor de energía correspondiente para el estado ψ_n es [3]

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \text{ donde } n \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}$$

En la figura **3-18** se muestran las gráficas para un oscilador armónico con frecuencia $\omega = 1$ (es decir, $\alpha = 1$ teniendo en cuenta que $m = 1$ y $\hbar = 1$). En el gráfico **3-19** se muestran los valores de energía del oscilador armónico para los primeros ocho estados.

La observación más notoria para los niveles de energía es que estos se encuentran igualmente espaciados, siendo la energía de separación igual a $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$. De otra parte la energía para el estado fundamental del oscilador armónico es diferente de cero, su valor es $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ y se denomina energía del punto cero. Esta sería la energía vibracional que tendría cada oscilador armónico, en un conjunto de osciladores a la temperatura del cero absoluto.

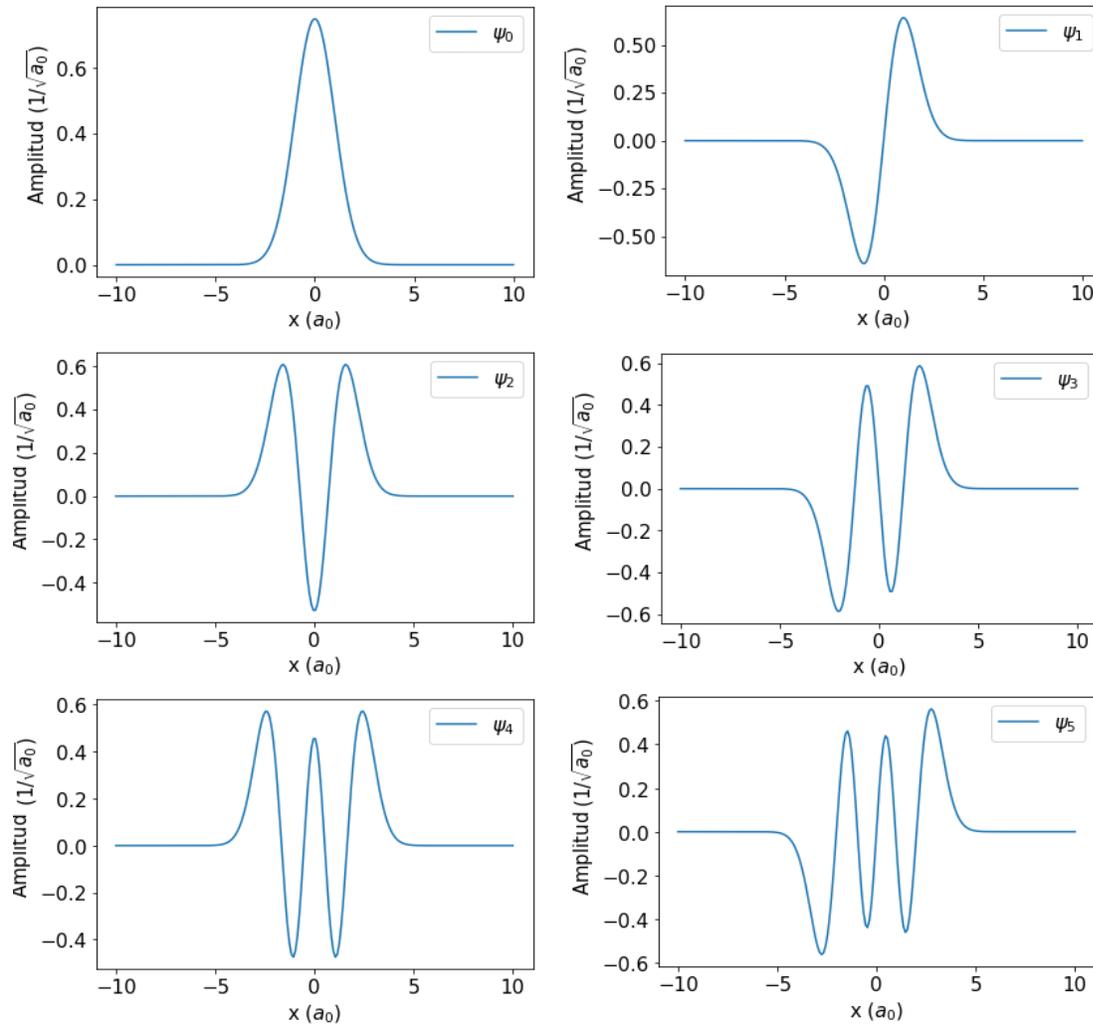


Figura 3-18.: Funciones de onda de los primeros estados de energía del oscilador armónico. El número de nodos incrementa con el valor de n y siempre hay simetría, bien sea con respecto a la vertical o con respecto al origen coordenado.

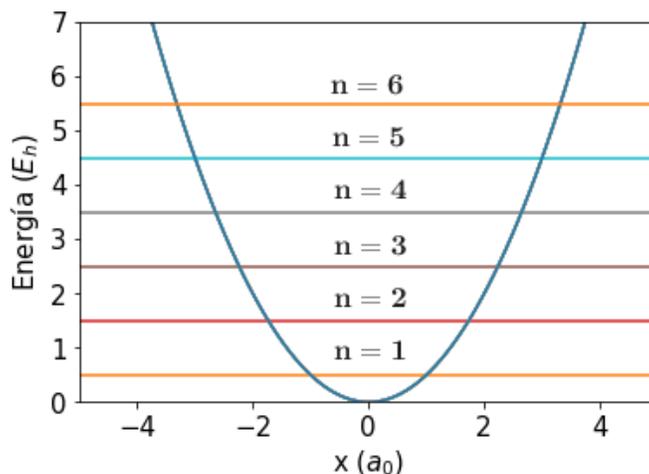


Figura 3-19.: Primeros valores de energía para el oscilador armónico mecánico-cuántico. Estos se encuentran igualmente espaciados.

3.6.1. Vibración de moléculas

El movimiento interno de una molécula diatómica se compone del movimiento de vibración, correspondiente al cambio de la distancia entre los dos núcleos, y el movimiento de rotación, correspondiente al cambio de la orientación espacial del eje que une los núcleos. Usualmente es posible tratar por separado los movimientos vibracional y rotacional. En la figura 3-20 se muestra la forma de la función de energía potencial internuclear para una molécula diatómica.

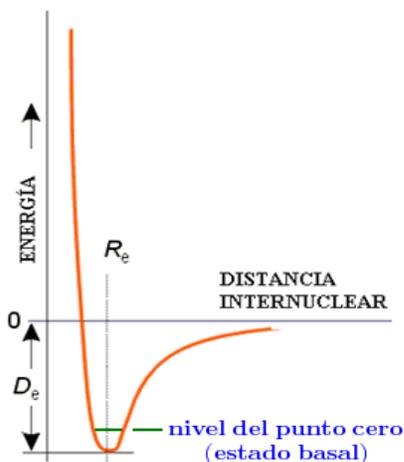


Figura 3-20.: Energía potencial versus distancia internuclear para una molécula diatómica. La energía potencial se toma igual a cero cuando los dos átomos están separados [9].

Note que esta curva es asimétrica, el valor mínimo D_e que toma la curva es la energía de disociación y la distancia internuclear R_e en el valor mínimo de la curva se conoce como distancia de equilibrio internuclear. A la izquierda de R_e la curva crece rápidamente, mostrando la dificultad de acercar lo dos núcleos. Al lado derecho de R_e la curva crece inicialmente, pero después de cierto punto se estabiliza mostrando un comportamiento asintótico. El nivel de punto cero corresponde al estado vibracional de mínima energía de la molécula.

Si se hace coincidir el origen de coordenadas con el mínimo de la curva de potencial de la figura **3-20**, entonces la parte inferior de esta curva coincide con la curva de energía potencial de un oscilador armónico, con una constante de fuerza k apropiada. Cabe esperar entonces que los niveles de energía vibracionales E_{vib} de una molécula diatómica puedan aproximarse mediante los niveles de energía vibracionales del oscilador armónico. En este caso se considera que la ecuación de Schrödinger para el movimiento vibracional de la molécula contiene el operador de energía cinética para una partícula hipotética de masa $\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$ [18].

$$E_{vib} \simeq \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (n + 1/2), \text{ donde } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ y } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Esta aproximación es mejor para los niveles vibracionales más bajos. Conforme aumenta n , los núcleos pasan más tiempo en las regiones alejadas del punto de equilibrio; en dichas regiones la energía potencial se desvía apreciablemente de la del oscilador armónico y la aproximación empeora [16].

3.7. Partícula en una caja dos dimensional

Una partícula confinada en una caja 2-dimensional es cualquier partícula de masa m_p que se mueve en una región rectangular del espacio 2-dimensional. Esta se encuentra sujeta a una función de energía potencial que tiende a infinito en todas partes excepto en la región rectangular de ancho l_1 y largo l_2 , en donde la energía potencial toma el valor de cero. El Hamiltoniano para este sistema es

$$H = -\frac{\hbar}{2m_p} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y)$$

donde

$$V(x, y) = \begin{cases} 0 & , \quad 0 \leq x \leq l_1 \text{ y } 0 \leq y \leq l_2 \\ \infty & , \quad x > l_1 \text{ o } y > l_2 \end{cases}$$

Si ψ es la función de onda para esta partícula, las soluciones a la ecuación de Schrödinger están dadas por

$$\psi_{n,m}(x,y) = \frac{2}{\sqrt{l_1 l_2}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l_1}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi y}{l_2}\right)$$

en donde n y m toman valores enteros mayores o iguales 1 [3]. Los valores de energía correspondientes son

$$E_{n,m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p} \left(\frac{n^2}{l_1^2} + \frac{m^2}{l_2^2} \right)$$

para $n, m \in \{1, 2, 3, \dots\}$.

Los valores de energía para estos estados se representan en la gráfica **3-21**, en la cual podemos ver que la energía del punto cero (energía más baja) corresponde al estado ψ_{11} y las separaciones energéticas son menores a medida que los muros de potencial se alejan y la energía de la partícula incrementa.

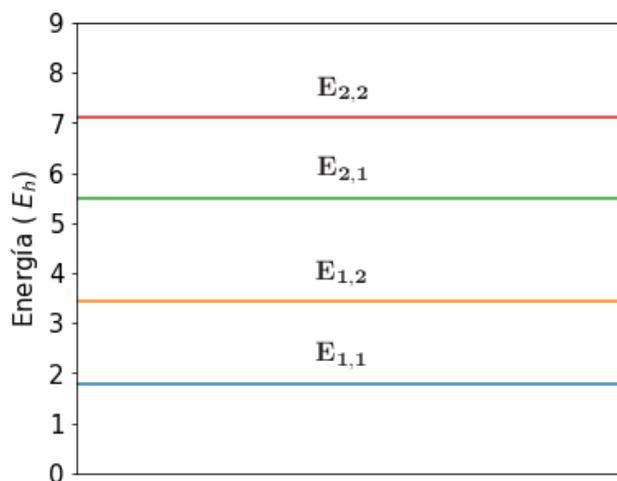


Figura 3-21.: Diagrama de energías para los estados energéticos más bajos de una partícula confinada en una caja 2-dimensional.

En la gráfica **3-22** se representan las funciones de onda para los estados más bajos de energía. Al igual que en una dimensión, en donde la función de onda se ve como una cuerda en vibración que está atada en los extremos, en el caso dos dimensional la función de onda se asemeja a la vibración de la superficie de un tambor, el cual está sujeto en los bordes.

En la figura **3-23** se pueden ver las funciones de densidad de probabilidad $|\psi_{nm}|^2$ para los estados de energía más bajos. Al igual que en el caso unidimensional la partícula tiende a

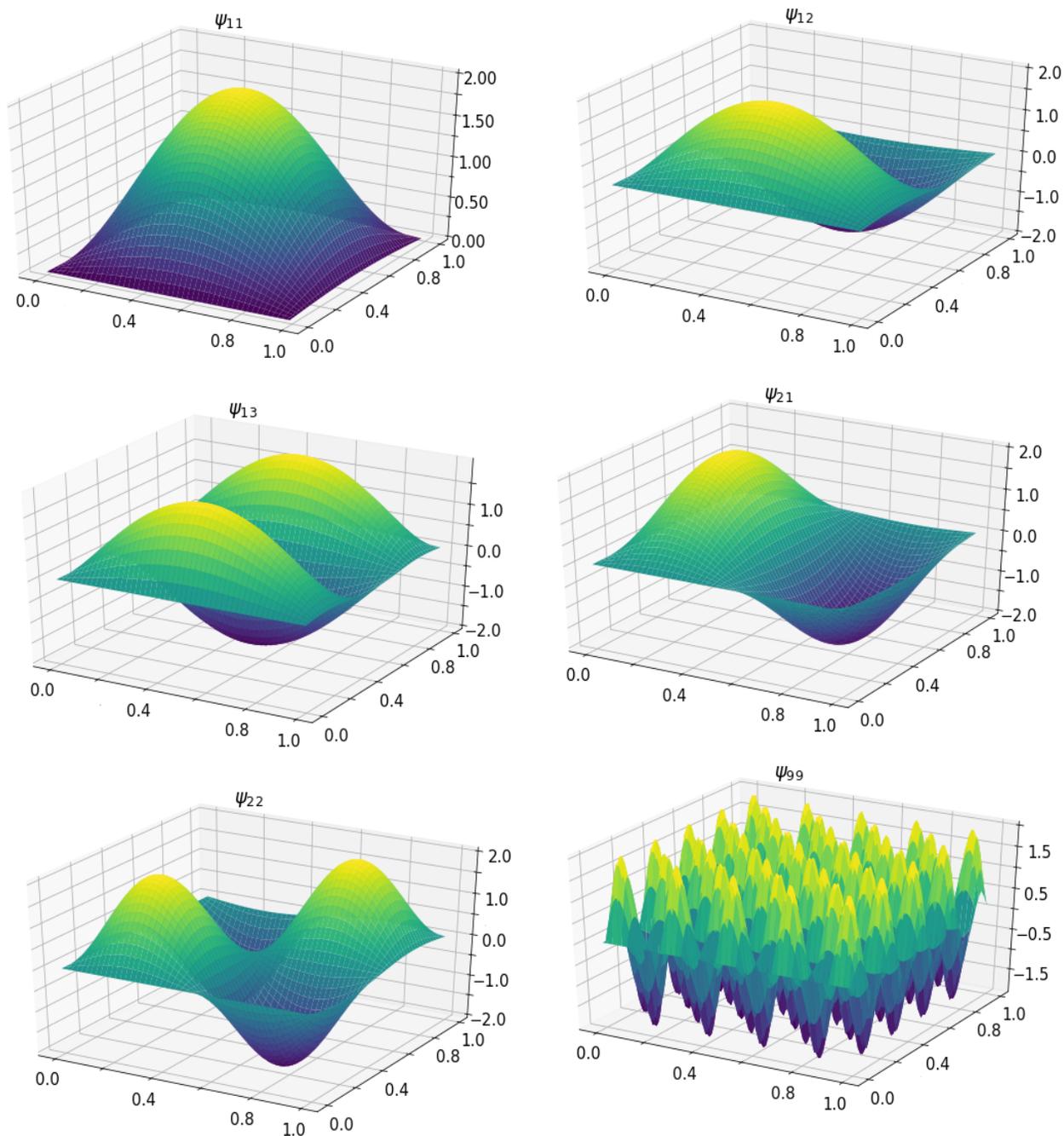


Figura 3-22.: Funciones de onda para los estados de energía más bajos de una partícula confinada en una caja 2-dimensional. Las longitudes de la caja y la amplitud de las funciones de onda están dadas en *u.a.*

evitar los muros en los estados energéticos más bajos, pero a medida que n y m incrementan la función de densidad tiende a distribuirse uniformemente.

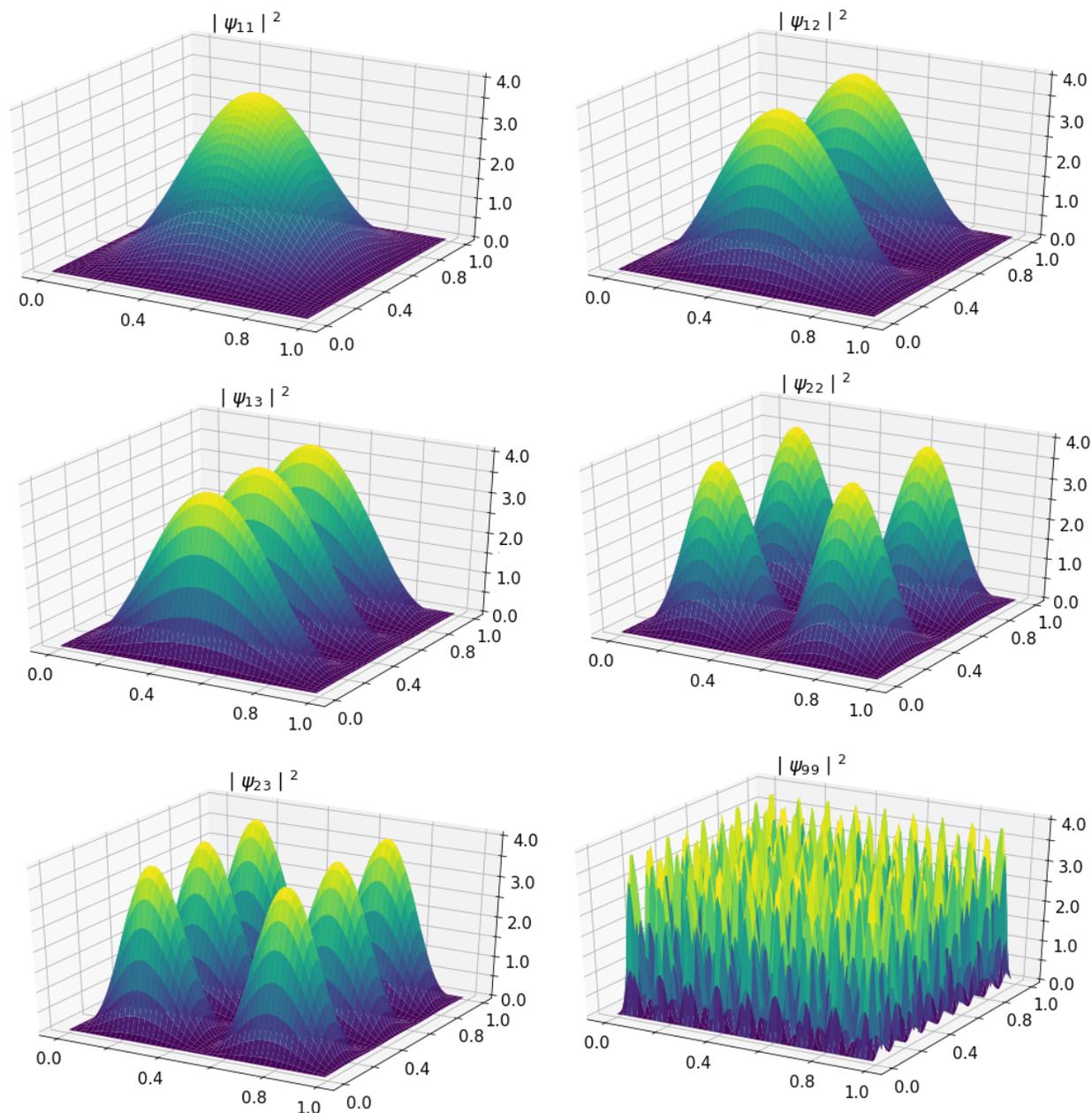


Figura 3-23.: Funciones de densidad de probabilidad para una partícula en una caja dos dimensional. A medida que n y m incrementan estas funciones toman la forma de funciones de densidad de probabilidad uniformes en toda la extensión de la caja. Las longitudes de la caja están dadas en *u.a.*

3.7.1. Degeneración

A diferencia del caso unidimensional, en el caso 2-dimensional se presentan estados degenerados cuando la caja es cuadrada, es decir, hay funciones propias diferentes que tienen

el mismo valor de energía. Cuando $l_1 = l_2 = l$, los valores de energía están dados por la expresión $E_{n,m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p l^2} (n^2 + m^2)$, para $n, m \in \{1, 2, 3, \dots\}$. Por ejemplo, aunque los estados $\psi_{2,3}$ y $\psi_{3,2}$ son diferentes sus valores de energía son iguales, puesto que:

$$E_{2,3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p l^2} (2^2 + 3^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p l^2} (3^2 + 2^2) = E_{3,2}$$

En cada caso las funciones de onda están dadas por las ecuaciones:

$$\psi_{2,3}(x, y) = \frac{2}{l} \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi x}{l} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{3\pi y}{l} \right) \quad \text{y} \quad \psi_{3,2}(x, y) = \frac{2}{l} \operatorname{sen} \left(\frac{3\pi x}{l} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi y}{l} \right)$$

Este tipo de degeneraciones estarán presentes en cualquier sistema que tenga un alto grado de simetría. Concretamente $\psi_{2,3}$ puede transformarse en $\psi_{3,2}$ a través de una rotación de 90 grados, como se puede observar en la figura 3-24 [3, 16].

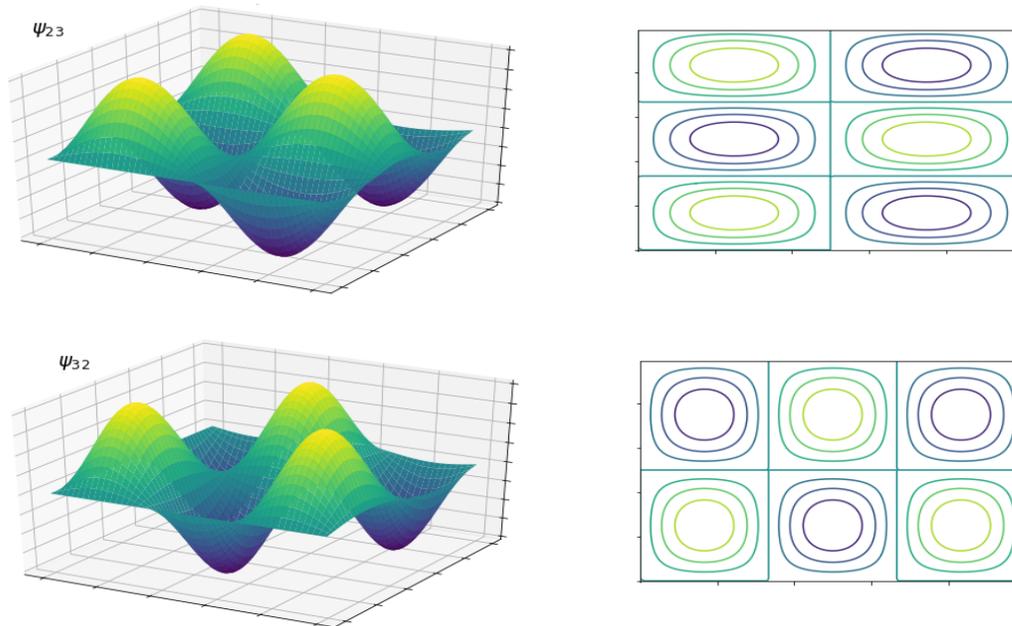


Figura 3-24.: Estados degenerados para una partícula confinada en una caja cuadrada de largo y ancho $1 a_0$. Arriba está $\psi_{2,3}$ y abajo $\psi_{3,2}$. Si se hace una rotación de 90° en la dirección contraria de las manecillas del reloj la función de onda $\psi_{2,3}$ puede transformarse en $\psi_{3,2}$.

Cuando la caja es rectangular y no cuadrada, la simetría se rompe y aparentemente las degeneraciones de los estados del sistema se pierden. En muchas situaciones se encuentran degeneraciones, aún cuando no es posible transformar un estado del sistema en otro por medio de rotaciones, es decir, se presentan **degeneraciones accidentales**. Las degeneraciones de

un sistema se conocerán en su totalidad solamente cuando se tenga clara la simetría global del sistema; por ejemplo, considere la situación en la que $l_1 = 3l_2$:

$$E_{n,m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p} \left(\frac{n^2}{9l_2^2} + \frac{m^2}{l_2^2} \right)$$

Para los estados $\psi_{9,1}$ y $\psi_{3,3}$ los valores de energía son $E_{9,1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p} \left(\frac{9}{l_2^2} + \frac{1}{l_2^2} \right) = \frac{10\pi^2 \hbar^2}{2m_p l_2^2} = E_{3,3}$.

Como puede verse estos dos estados son degenerados. En la gráfica **3-25** es posible visualizar esta situación [3].

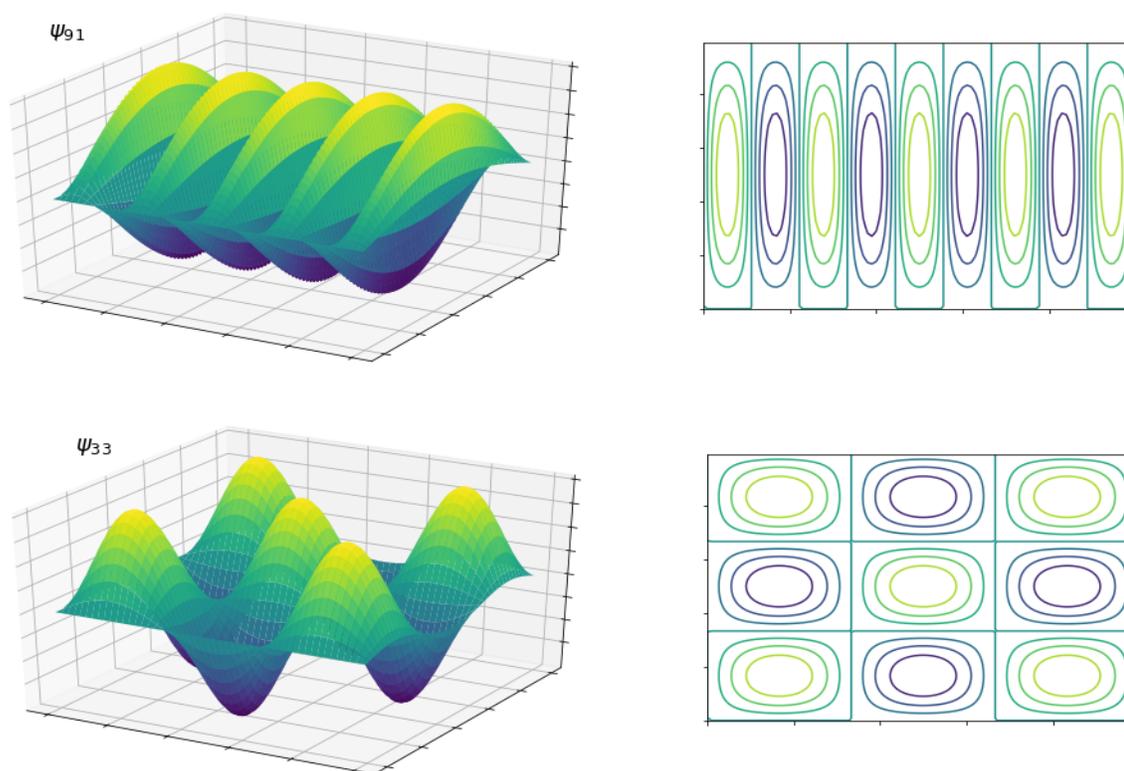


Figura 3-25.: Estados degenerados para una partícula confinada en una caja cuadrada de largo y ancho 1 Bohr. La imagen superior corresponde a $\psi_{9,1}$ junto con sus curvas de nivel y la inferior a $\psi_{3,3}$.

3.8. Movimiento rotacional

Si se considera un objeto rígido girando alrededor de un eje fijo, cada punto de este objeto se moverá en una circunferencia con centro el eje de rotación y radio la distancia del punto

al eje. Si se toma cualquier par de puntos del objeto y dibujamos sus radios, estos radios barrerán ángulos iguales en tiempos iguales sin importar que tan distantes estén del eje de rotación. Esta situación se ilustra en la figura 3-26, en la que un disco está rotando alrededor de su eje de simetría [25].

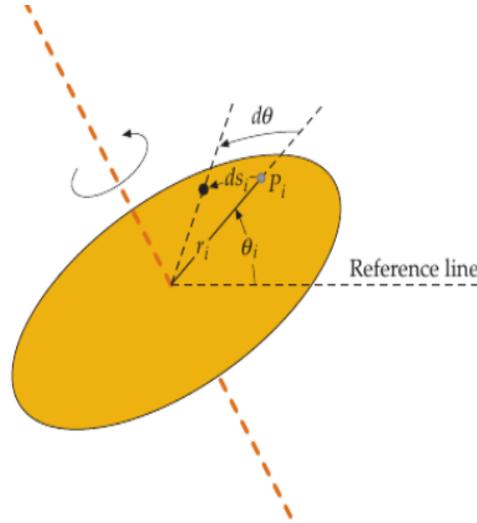


Figura 3-26.: Disco en rotación alrededor de su eje de simetría [25].

En esta figura r_i es la distancia desde el eje de rotación al punto del disco P_i y θ_i es el ángulo inicial que forma la línea radial que pasa por r_i con respecto a una línea de referencia (medido en la dirección contraria de las manecillas del reloj). Si el disco rota un ángulo $d\theta$, la partícula P_i se desplaza a lo largo de un arco circular de longitud ds_i , de tal forma que $d\theta = ds_i/r_i$. El ángulo inicial θ_i , la longitud ds_i y el radio r_i varían de partícula en partícula, pero el valor $d\theta = ds_i/r_i$, llamado **desplazamiento angular**, es el mismo para todas las partículas del disco. Por ejemplo, para una revolución es posible hacer la siguiente cuenta:

$$\text{Variación del ángulo } \theta: \Delta\theta = \frac{\Delta s_i}{r_i} = \frac{2\pi r_i}{r_i} = 2\pi$$

En general, la tasa de cambio del ángulo de rotación con respecto al tiempo es la misma para cualquier partícula sobre el disco. Esta tasa de cambio se denota por $\omega = d\theta/dt$ y se llama **velocidad angular**. Si la dirección de rotación es contraria a las manecillas del reloj se designa como positiva, entonces $d\theta$ es una cantidad positiva y por lo tanto ω . Bajo las mismas condiciones, si el disco gira en la dirección de la manecillas del reloj ω es negativa. En el sistema internacional de medidas las unidades de ω son rad/s.

Para el movimiento rotacional la **aceleración angular** α se define como la tasa de cambio de la velocidad angular, es decir

$$\alpha = \frac{d\omega}{dt} = \frac{d^2\theta}{dt^2}$$

La aceleración angular es positiva si ω incrementa y negativa si ω disminuye. En el movimiento rotacional: el desplazamiento angular θ , la velocidad angular ω y la aceleración angular α , son los análogos al desplazamiento lineal x , la velocidad lineal v y la aceleración lineal a , del movimiento uni-dimensional.

Para un objeto rígido en rotación su energía cinética estará dada por la sumatoria de las energías cinéticas de cada una de las partículas de masa m_i que lo conforman. Si $\frac{1}{2}m_iv_i^2$ es la energía cinética de la partícula i -ésima, la energía cinética del objeto será $K = \sum_i \frac{1}{2}m_iv_i^2$.

Como la velocidad lineal la partícula i -ésima es $v_i = \frac{ds_i}{dt} = \frac{r_id\theta}{dt} = r_i\omega$, la energía cinética se puede expresar como

$$K = \sum_i \frac{1}{2}m_iv_i^2 = \sum_i \frac{1}{2}m_ir_i^2\omega^2 = \frac{1}{2} \left(\sum_i m_ir_i^2 \right) \omega^2 = \frac{1}{2}I\omega^2$$

donde $I = \left(\sum_i m_ir_i^2 \right)$ es el **momento de inercia** con respecto al eje de rotación. En el movimiento rotacional el momento de inercia I desempeña un papel análogo al de la masa inercial m en el caso del movimiento rectilíneo. Este puede pensarse como la medida de la resistencia que opone un cuerpo a los cambios en su movimiento rotacional alrededor de un eje. Entre más lejos se encuentre una masa del eje de rotación es más grande su contribución al momento de inercia alrededor del eje, por ello el momento de inercia depende tanto de la localización del eje de rotación como de la masa. Como vemos en el movimiento rotacional el momento de inercia I es el análogo a la masa inercial m del movimiento rectilíneo. De acuerdo a esta correspondencia se define el **momento angular** L como $L = I\omega$, el análogo del momento lineal $p = mv$. En ambas situaciones la energía cinética se puede escribir en términos del momento, como sigue

$$\text{Momento lineal: } K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\text{Momento angular: } K = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

La correspondencia entre estas cantidades se muestra en la tabla **3-1**.

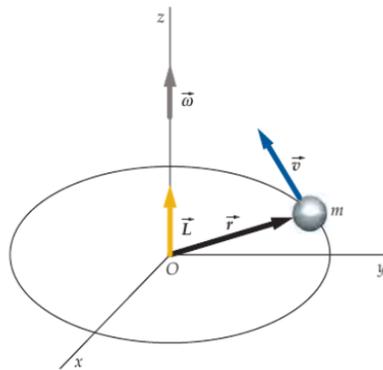
En la tabla**3-1** todas las cantidades son vectoriales, excepto la masa y la energía que son cantidades escalares. El momento angular se define en general por $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, el cual tiene como componentes:

Tabla 3-1.: Analogía entre los movimientos lineal y angular [18].

Movimiento lineal		Movimiento angular	
Desplazamiento	x	Desplazamiento angular	θ
Velocidad	$v = \dot{x} = \frac{dx}{dt}$	Velocidad angular	$\omega = \dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt}$
Aceleración	$a = \ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2}$	Aceleración angular	$\alpha = \ddot{\theta} = \frac{d^2\theta}{dt^2}$
Masa	m	Momento de inercia	I
Momento	$p = mv$	Momento angular	$L = \omega I$
Fuerza	$F = ma = \frac{dp}{dt}$	Torque	$\tau = I\alpha = \frac{dL}{dt}$
Energía cinética	$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	Energía cinética	$K = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$

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

Como $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, entonces $\mathbf{L} = m\mathbf{r} \times \mathbf{v}$. En general, el ángulo que forman los vectores posición y velocidad es de $\frac{\pi}{2}$ y por ello $\mathbf{L} = mrv \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right)\hat{l} = mrv\hat{l}$, donde \hat{l} es un vector unitario ortogonal a $\mathbf{r} \times \mathbf{v}$. En la figura 3-27 una masa m gira en un disco circular cuyo plano contiene al vector posición \mathbf{r} .

**Figura 3-27.:** Movimiento circular de una partícula con masa m [25].

En este caso $\hat{l} = \hat{k}$ y por lo tanto $\mathbf{L} = mrv\hat{k} = mr^2\omega\hat{k} = mr^2\omega = I\omega$, es decir, el vector velocidad angular se dirige en la dirección del vector velocidad angular ω . Este hecho se tiene en general para cualquier configuración de partículas que giran alrededor de un eje de simetría.

Tabla 3-2.: Observables mecánico-cuánticos [18].

Observable	Símbolo	Operación
posición	\hat{x}	multiplicar por x
momento lineal	\hat{p}	$-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$
energía cinética	\hat{K}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$
energía potencial	$U(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$	multiplicar por $U(x, y, z)$
energía total	\hat{H}	$\hat{K} + U(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$
momento angular	\hat{L}_x	$-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$
	\hat{L}_y	$-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$
	\hat{L}_z	$-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$

De acuerdo con el segundo postulado de la mecánica cuántica: **a cada observable de la mecánica clásica le corresponde un operador mecánico-cuántico**. Esta correspondencia se ejemplifica en la tabla **3-2**.

3.8.1. Partícula en un anillo

Considere la partícula de masa m , de la figura **3-27**, viajando en un anillo circular de radio r sobre el plano x - y . Si su energía potencial es constante (e igual a cero), su Hamiltoniano \hat{H} dependerá solamente de la energía cinética y de acuerdo con la tabla anterior será igual a

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

Como la partícula está confinada en un anillo circular, el sistema tiene un centro de simetría y por ello el empleo de coordenadas polares puede facilitar el manejo de las ecuaciones.

En coordenadas polares se usa un punto de referencia llamado polo y una semirecta de referencia que nace en el polo, llamada eje polar, para especificar la posición de un punto P . Esta posición está dada por la distancia o radio r del punto al polo y el ángulo θ que forman el eje polar con el radio que une al polo y al punto P , como se puede observar en la figura **3-28**.

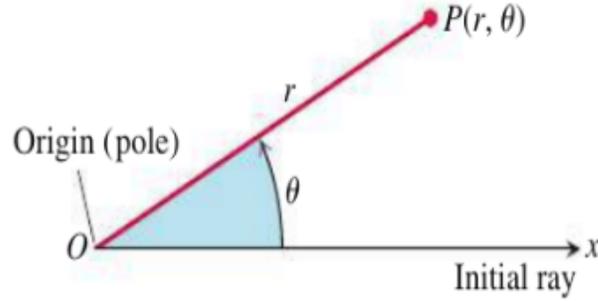


Figura 3-28.: Plano polar [25].

En coordenadas polares es estándar denotar el ángulo por θ , pero en sistemas tres dimensionales con un centro de simetría θ se denotará por ϕ (cuando se utilicen coordenadas esféricas). En este sistema de coordenadas la especificación de un punto P en el sistema de coordenadas cartesianas está dada por las ecuaciones $x = r \cos\theta$ y $y = r \sin\theta$, donde $0 \leq \theta < 2\pi$. Al transformar el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

del sistema a coordenadas polares se tiene

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

Como el radio del anillo es constante las derivadas parciales con respecto a el radio son cero y el Hamiltoniano del sistema se reduce a

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

Se puede observar la función de onda Θ de la partícula depende sólo de θ , así $\Theta(\theta)$ debe satisfacer la ecuación diferencial

$$\hat{H}\Theta(\theta) = E\Theta(\theta)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} = E\Theta$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \Theta$$

Como la partícula se mueve en un anillo circular, la función de onda Θ debe ser periódica, es decir, $\Theta(\theta) = \Theta(\theta + 2\pi)$. Con esta condición inicial la función de onda estará expresada en términos del número entero $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, el cual especificará los posibles estados del sistema. La función de onda del sistema y su correspondiente valor de energía son

$$\Theta_m(\theta) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} [\cos(m\theta) + i \operatorname{sen}(m\theta)] \quad y \quad E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}$$

En la gráfica **3-29** se observan los valores de energía desde 0 hasta ± 6 .

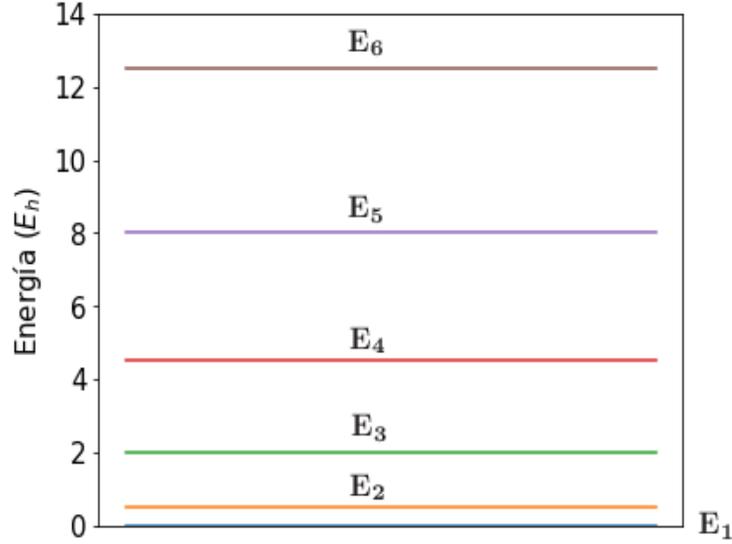


Figura 3-29.: Valores de energía para la partícula en un anillo. El sistema presenta estados degenerados para cada valor del número cuántico m ($E_m = E_{-m}$), excepto para el estado basal $m = 0$.

Para este sistema el operador de momento angular \hat{L} está dado por

$$\hat{L} = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}, x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Como la partícula está confinada al anillo: $z = 0$ y $\frac{\partial}{\partial z} = 0$, por lo tanto el momento angular es $\hat{L} = \hat{L}_z = (0, 0, -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}))$ y está dirigido en la dirección del eje z . En coordenadas polares $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$, para este sistema:

$$\hat{L}_z \Theta_m(\theta) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} [\cos(m\theta) + i \operatorname{sen}(m\theta)] \right) = m\hbar \Theta_m(\theta)$$

Como el momento angular toma los valores $m\hbar$, este es negativo si $m > 0$ y es positivo si $m < 0$. Para $m = 0$ la partícula es estacionaria, mientras que para $m \neq 0$ la partícula puede viajar en dos direcciones diferentes como lo muestra la figura **3-30**. En cualquiera de los estados el momento angular está totalmente definido y la partícula se encuentra uniformemente distribuida a lo largo del anillo, puesto que su función de densidad de probabilidad

es uniforme ($|\Theta_m(\theta)|^2 = 1/2\pi$): la certeza en el momento angular de la partícula implica la incertidumbre total en la localización de la partícula. Es importante notar también que a medida que la energía de la partícula incrementa también incrementan el número de nodos tanto de la parte real como de la parte compleja de la función de onda.

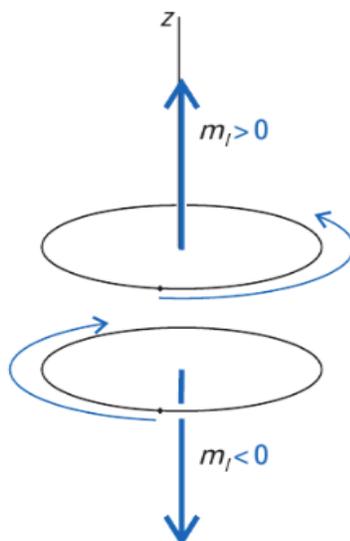


Figura 3-30.: Direcciones en las que puede viajar una partícula en un anillo [3].

En la gráfica **3-31** se muestra la función de onda en el perímetro del anillo circular para $m = 8$, junto con la función de densidad de probabilidad de la partícula [11]. El trazo verde de la función de densidad de probabilidad muestra que es igualmente probable encontrar la partícula en cualquier punto del anillo.

3.8.2. Rotor rígido

La rotación de una molécula diatómica puede describirse por medio del rotor rígido. El rotor consiste de dos masas puntuales m_1 y m_2 cuyas distancias fijas a su centro de masas son l_1 y l_2 , como se muestra en la figura **3-32**.

Aunque una molécula diatómica vibre y rote, considerar un modelo en el que la longitud de enlace es fija proporciona un aproximación razonable al movimiento rotacional de la molécula, puesto que la amplitud vibracional es pequeña con respecto a la longitud de enlace. Si ν es la frecuencia rotacional de la molécula alrededor de su centro de masas, las velocidades v_1 y v_2 alrededor del centro de masas son $v_1 = 2\pi\nu l_1 = l_1\omega$ y $v_2 = 2\pi\nu l_2 = l_2\omega$. Por lo tanto la energía cinética del rotor rígido esta dada por:

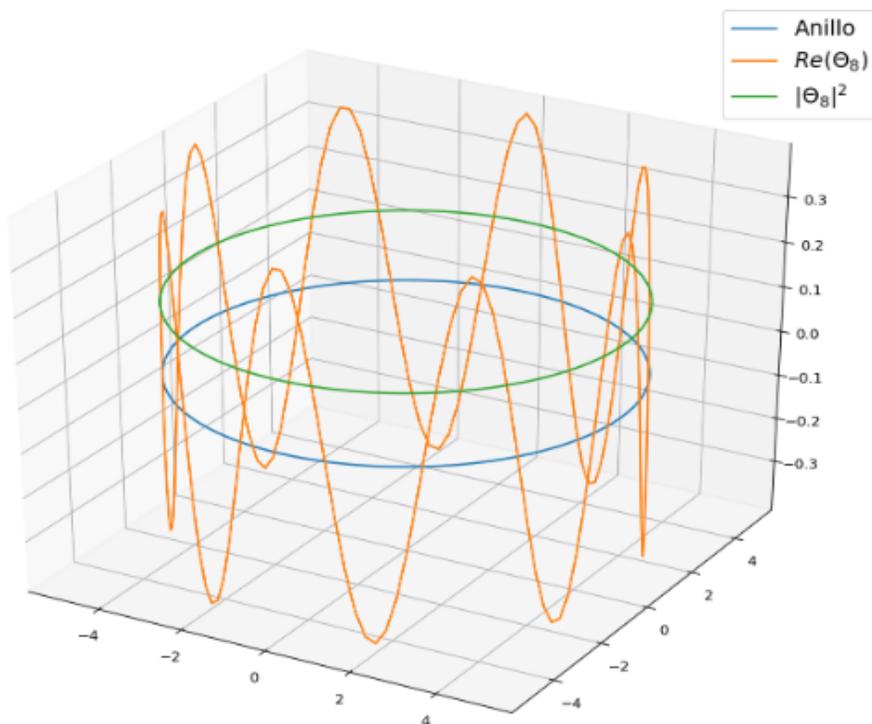


Figura 3-31.: Función de onda y de densidad de probabilidad para una partícula en un anillo. Las dimensiones de los ejes están dadas en *u.a.*

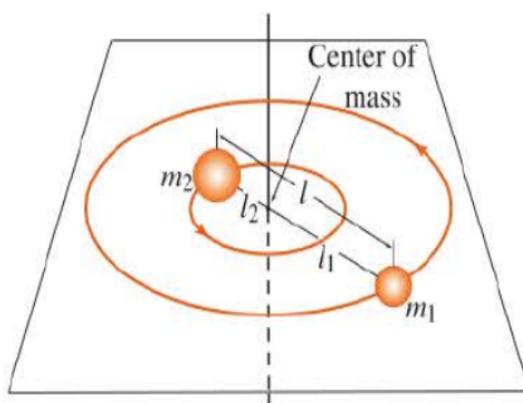


Figura 3-32.: Modelo para el rotor rígido [18].

$$K = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}m_1l_1^2\omega^2 + \frac{1}{2}m_2l_2^2\omega^2 = \frac{1}{2}(m_1l_1^2 + m_2l_2^2)\omega^2 = \frac{1}{2}I\omega^2$$

donde $I = m_1l_1^2 + m_2l_2^2$ es el momento de inercia de la molécula. Teniendo en cuenta que el centro de masas de la molécula satisface la ecuación $m_1l_1 = m_2l_2$, el momento de inercia

del sistema se puede escribir de la forma $I = \mu l^2$, donde $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (masa reducida) y $l = l_1 + l_2$ [18]. Note que esta ecuación es similar a la ecuación del momento de inercia de una masa puntual m que gira alrededor de un centro fijo del cual dista l unidades, es decir $I = ml^2$. Por lo tanto es posible describir el movimiento rotacional de una molécula a través del movimiento rotacional de un objeto puntual de masa μ que gira alrededor de un centro fijo del cual dista l unidades, y para el cual su momento de inercia, momento angular y energía cinética están dados respectivamente por

$$I = \mu l^2, \quad L = I\omega \quad y \quad K = \frac{L^2}{2I}$$

Para este sistema el operador de energía total (el Hamiltoniano) depende solamente de la energía cinética, ya que en ausencia de fuerzas externas la energía de la molécula no depende de su orientación en el espacio.

$$\hat{H} = \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

Teniendo en cuenta que el sistema tiene un centro de simetría a distancia constante el Hamiltoniano se escribirá en coordenadas esféricas

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right]$$

Como la distancia al centro de simetría es fija la dirección del rotor rígido esta completamente especificado por los ángulos θ y ϕ . Donde ϕ es el ángulo medido desde el eje x sobre el plano xy en la dirección contraria a las manecillas del reloj ($0 \leq \phi \leq 2\pi$) y θ es el ángulo medido de norte a sur desde la parte positiva del eje z ($0 \leq \theta \leq \pi$). En la siguiente figura **3-33** se observan estas orientaciones y se define el sistema de coordenadas esféricas. En la gráfica r denota la distancia del centro de referencia y el punto en cuestión, en el caso del rotor rígido el valor de r es constante.

Las funciones de onda del rotor rígido se suelen denotar por $Y(\theta, \phi)$ y por lo tanto la ecuación de Schrödinger para este sistema es $\hat{H}Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi)$. Su solución se especifica a continuación

$$\hat{H}Y(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)Y(\theta, \phi)$$

donde $Y(\theta, \phi) = Y_{l, m_l}(\theta, \phi)$ es

$$Y_{l, m_l}(\theta, \phi) = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) e^{im_l \phi}$$

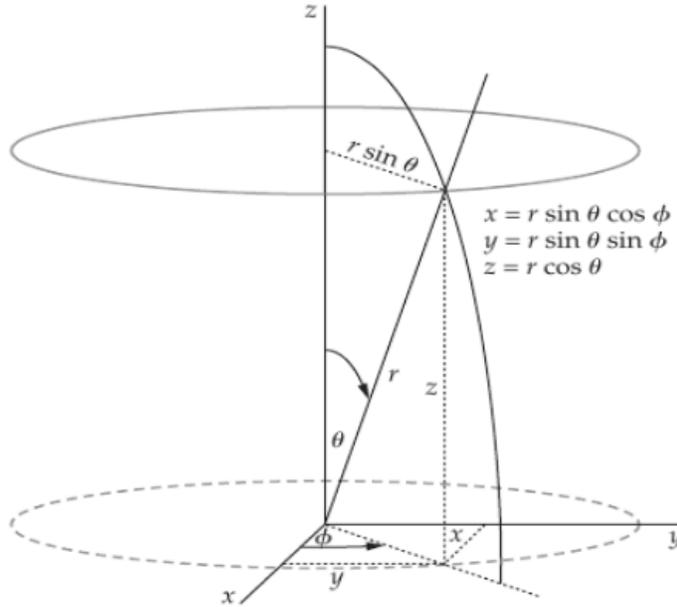


Figura 3-33.: Definición gráfica de las coordenadas esféricas [25].

donde $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ y $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$. En la última expresión $P_l^{|m_l|}(x)$ representa las funciones de Legendre asociadas evaluadas en $x = \cos \theta$, las cuales están dadas por la expresión

$$P_l^{|m_l|}(x) = (1 - x^2)^{|m_l|/2} \frac{d^{|m_l|}}{dx^{|m_l|}} P_l(x)$$

donde $P_l(x)$ simboliza los polinomios de Legendre, los cuales están definidos por

$$P_l(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n]$$

Las funciones $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ se conocen como **armónicos esféricos**. Los valores de energía total del rotor rígido dependen del **número cuántico de momento angular** l y están confinados a los valores

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

La forma algebraica de los armónicos esféricos se muestra en la tabla **3-3**.

Como estas son funciones complejas, para su representación se utiliza su módulo $|Y_{l,m_l}(\theta, \phi)|$ que es una función real. La figura **3-34** muestra el módulo de esta función para $l = 2$ y $m = 0$.

Los armónicos esféricos $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ también son funciones propias de los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z :

Tabla 3-3.: Armónicos esféricos [3].

l	m_l	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
0	0	$\frac{1}{2}\pi^{1/2}$
1	0	$\frac{1}{2}(3\pi)^{1/2} \cos \theta$
	± 1	$\mp(\frac{3}{2}\pi)^{1/2} \text{sen } \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\frac{1}{4}(5/\pi)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	$\mp(15/2\pi)^{1/2} \cos \theta \text{sen } \theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\frac{1}{4}(15/2\pi)^{1/2} \text{sen}^2\theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\frac{1}{4}(7/\pi)^{1/2} (2 - 5\text{sen}^2\theta) \cos \theta$
	± 1	$\mp\frac{1}{8}(21/\pi)^{1/2} (5\cos^2\theta - 1) \text{sen}\theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\frac{1}{4}(105/2\pi)^{1/2} \cos \theta \text{sen}^2\theta e^{\pm 2i\phi}$
	± 3	$\mp\frac{1}{8}(35/\pi)^{1/2} \text{sen}^3\theta e^{\pm 3i\phi}$

$$\hat{L}^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m_l}(\theta, \phi), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = m_l \hbar Y_{l,m_l}(\theta, \phi), \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$$

La segunda ecuación muestra que el número cuántico m_l especifica la componente del momento angular a lo largo del eje z . Sin embargo los valores de m_l están restringidos a ciertos valores, la componente z del momento angular está restringida a $2l+1$ valores discretos. Esta restricción se conoce como la **cuantización de espacio**. El nombre viene de la representación vectorial del momento angular, en la que el módulo del momento angular es $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ y su proyección sobre el eje z es $m_l\hbar$. Por lo tanto, el ángulo del vector momento angular con respecto al eje z estará dado por

$$\cos \theta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

Este vector puede adoptar $2l+1$ orientaciones, como se puede ver en la figura **3-35** (para

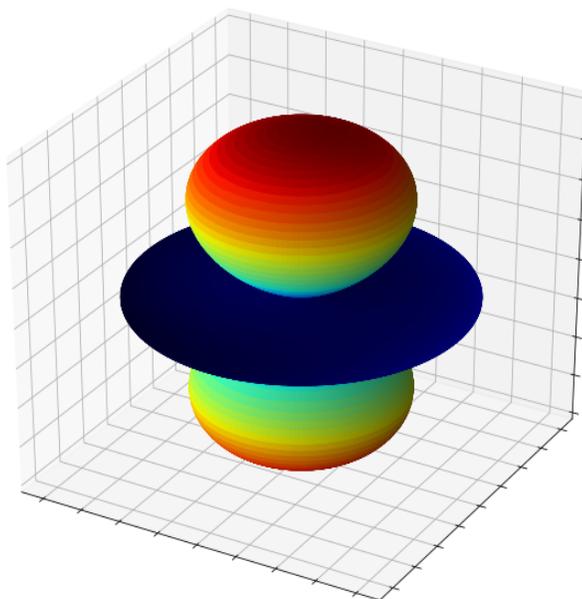


Figura 3-34.: Representación gráfica del módulo del armónico esférico $Y_{2,0}(\theta, \phi)$.

$l = 2$), en contraste con la descripción clásica en la que la orientación de un cuerpo en rotación varía continuamente en el espacio.

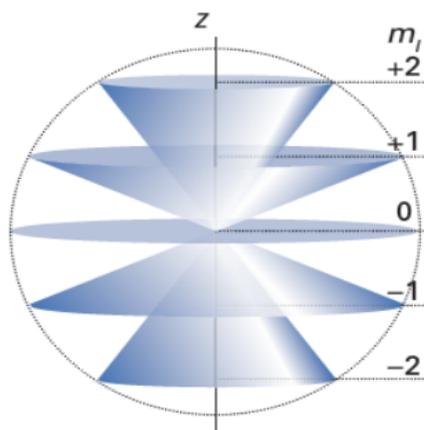


Figura 3-35.: Posibles orientaciones del momento angular para $l = 2$ [3].

Como los armónicos esféricos son funciones complejas, excepto para $m_l = 0$, es costumbre utilizar combinaciones lineales de estos para obtener funciones de onda reales que generen un conjunto ortonormal. Este conjunto de funciones reales se muestra en la tabla **3-4**, donde se especifica la forma en que se combinan los armónicos esféricos para obtener funciones de

onda reales. En la gráfica **3-36** se representa el orbital $d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2})$.

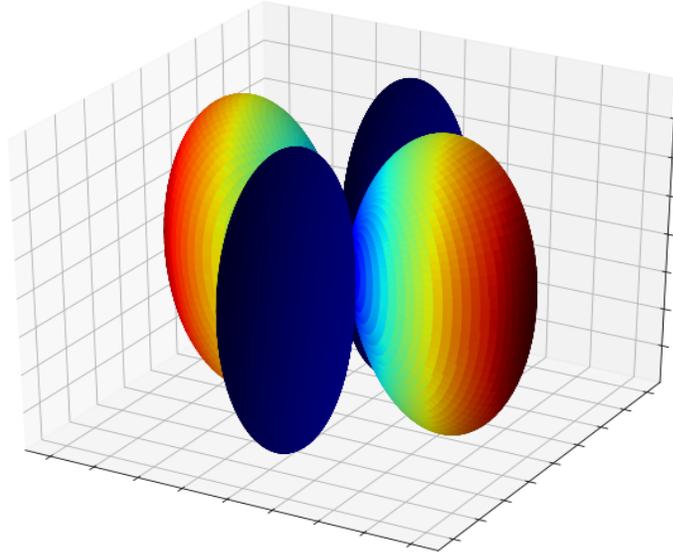


Figura 3-36.: Perspectiva 3D de la parte angular del orbital $d_{x^2-y^2}$.

3.9. Átomo de Hidrógeno

El átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón. Si e representa la carga del protón, entonces $-e$ representa la carga del electrón. En este sistema se supone que el electrón y el protón son masas puntuales que interactúan mediante la ley de Coulomb. Para estudiar el átomo de hidrógeno resulta útil considerar primero el problema de una partícula sometida a una fuerza central

Fuerza central sobre una partícula

Una fuerza central se origina a causa de una función de energía potencial con simetría esférica. En este caso la función de energía potencial depende solamente de la distancia r de la partícula al centro de simetría del sistema, con lo cual se tiene un Hamiltoniano para una partícula de masa m tiene la siguiente forma

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$$

donde, el operador de energía cinética \hat{K} es igual a $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ y el de energía potencial \hat{V} es igual a $V(r)$. Utilizando la simetría del sistema, el Hamiltoniano \hat{H} se puede escribir en coordenadas esféricas como

Tabla 3-4.: Armónicos esféricos reales [11].

Orbital	Dedución	Forma algebraica
p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^1 + Y_1^{-1})$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \text{sen } \theta \cos \phi$
p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_1^1 - Y_1^{-1})$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \text{sen } \theta \text{sen } \phi$
p_z	Y_1^0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
d_{z^2}	Y_2^0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
d_{xz}	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^{-1})$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \text{sen } \theta \cos \theta \cos \phi$
d_{yz}	$\frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_2^1 - Y_2^{-1})$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \text{sen } \theta \cos \theta \text{sen } \phi$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2})$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \text{sen}^2 \theta \cos 2\phi$
d_{xy}	$\frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_2^2 - Y_2^{-2})$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \text{sen}^2 \theta \text{sen } 2\phi$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + V(r)$$

donde

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

es el cuadrado del operador momento angular. Es posible verificar que $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$, siempre que la energía potencial sea independiente de θ y ϕ , el cual es el caso de un potencial $V(r)$ con simetría esférica. La conmutatividad de estos dos operadores nos dice que la energía total del sistema y su momento angular están definidos de forma simultánea, más aún, es posible tener un conjunto de funciones propias simultáneo para \hat{H} , \hat{L}^2 y \hat{L}_z .

Las funciones propias de \hat{L}^2 y \hat{L}_z son los armónicos esféricos $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ y puesto que \hat{L}^2 es independiente de r , al multiplicar Y_{l,m_l} por una función $R(r)$ que depende de r se seguirá teniendo una función propia de \hat{L}^2 y \hat{L}_z . Por lo tanto, las funciones propias de \hat{H} son de la forma $R(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$, así:

$$\hat{H}R(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = ER(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 R(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 R(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) + V(r) R(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \\
& \qquad = ER(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \\
& -\frac{\hbar^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi)}{2m} \left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) + V(r) R(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \\
& \qquad = ER(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \\
& -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R(r) + V(r) R(r) = ER(r)
\end{aligned}$$

En conclusión se tiene que cualquier problema de una partícula con una función de energía potencial de simetría esférica $V(r)$ tiene como funciones de onda estacionarias $R(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$, donde el valor radial satisface la última ecuación diferencial de la secuencia anterior. Empleando una forma específica para $V(r)$ se resuelve esta ecuación y consecuentemente se soluciona el operador Hamiltoniano para este problema particular [16].

3.9.1. Átomo hidrogenoide

El problema del átomo de hidrogenoide consiste en la descripción del comportamiento de un único electrón sometido a la atracción del núcleo con carga Ze . Para átomos de más de un electrón no es posible obtener una solución exacta de la ecuación de Schrödinger, debido a las repulsiones interelectrónicas. El operador de energía potencial del electrón de carga $-e$ sometido a la interacción de un núcleo con Z protones, tiene la forma

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Ze^2}{r}$$

donde, $\epsilon = 8,8541878 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ es la constante de permitividad del vacío. En este sistema de dos partículas con masas m_N y m_e la energía cinética es la suma de la energía cinética debida a la traslación del sistema de masa total $M = m_N + m_e$ localizada en el centro de masas y la energía cinética del movimiento relativo (interno) de las dos partículas.

Como la energía potencial de este sistema de partículas depende solamente de las coordenadas relativas de las partículas, se puede reducir este problema a uno de una partícula de masa $\mu = \frac{m_N m_e}{m_N + m_e}$ sujeta a la función de energía potencial $V(r)$, para el que sus coordenadas (r, θ, ϕ) son las coordenadas polares esféricas de una partícula con respecto a la otra. El movimiento traslacional del átomo como un todo añade simplemente una constante a la energía total del sistema.

Como el potencial V depende solamente de r , este es un problema de fuerza central de una partícula y por lo tanto las funciones propias del Hamiltoniano tienen la forma

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

donde $\psi(r, \theta, \phi)$ satisface la ecuación diferencial

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r)$$

reemplazando

$$m = \mu, \quad ' = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon}} \text{ y } a = \frac{\hbar^2}{\mu e'^2}$$

esta ecuación toma la forma

$$R'' - \frac{2}{r}R' + \left[\frac{2E}{ae'^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

Esta ecuación es la **ecuación radial para el átomo de hidrógeno** y es la única ecuación nueva que se obtiene para encontrar las soluciones completas al Hamiltoniano del átomo de hidrógeno. De la forma de esta ecuación se deduce que la energía total E es igual a la suma de la energía cinética radial, la energía cinética angular y la energía potencial.

En la búsqueda de las soluciones se obtiene que la energía debe estar cuantizada de acuerdo con

$$E_n = -\frac{Z^2\mu e'^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{Z^2e^2}{8\pi\epsilon a n^2}$$

para $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. En la solución de la ecuación radial no solamente el entero n ocurre de forma natural, este también debe satisfacer la condición

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Las soluciones de la ecuación radial dependen de los números cuánticos n y l y están dadas por

$$R_{nl}(r) = \left[\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{1/2} \left(\frac{2}{na} \right)^{l+3/2} r^l e^{-r/na} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right)$$

donde,

$$L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right)$$

son las funciones asociadas de Laguerre. El factor combinatorio de $R_{nl}(r)$ no asegura que estas funciones están normalizadas, es decir

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2dr = 1$$

como se esta trabajando en coordenadas esféricas el elemento de volumen $r^2\text{sen}\theta dr d\theta d\phi$ es igual a $r^2 dr$ [18].

En la siguiente figura se pueden observar los valores de energía para los primeros seis estados del átomo de hidrógeno.

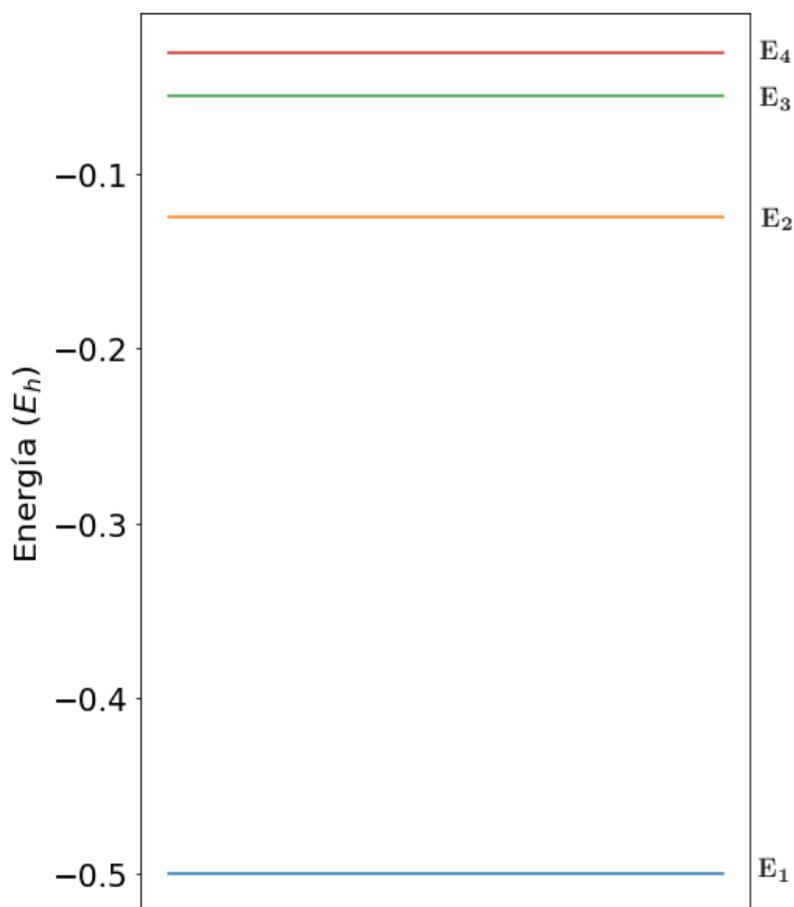


Figura 3-37.: Primeros niveles de energía para el átomo de hidrógeno. El valor de la energía depende solamente del número cuántico principal n y los niveles de energía están menos espaciados a medida que n incrementa.

3.9.2. Funciones radiales

Las funciones de onda del átomo de hidrógeno $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ dependen de tres números cuánticos: n , l y m_l , que satisfacen

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad 0 \leq l \leq n - 1 \quad \text{y} \quad |m_l| \leq l$$

El número cuántico n se llama **número cuántico principal** y la energía

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a n^2}$$

depende solamente de este número cuántico. El número cuántico l se llama **número cuántico azimutal o de momento angular**. El momento angular del electrón con respecto al protón está determinado completamente por l a través de la expresión $|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$. Note que la forma de las funciones radiales depende solamente de n y l . Se acostumbra a denotar el valor de l con una letra, $l = 0$ se denota por s , $l = 1$ por p , $l = 2$ por d , $l = 3$ por f y los valores siguientes de l se siguen denotando por la secuencia del alfabeto que le sigue a f , es decir, por g , h , i , etc. El origen de las letras s , p , d y f es histórico y se relaciona con la designación de las líneas espectrales del átomo de sodio. Estas significan: sharp, principal, diffuse y fundamental. Una función de onda con $n = 1$ y $l = 0$ se denota por $1s$, una con $n = 2$ y $l = 0$ por $2s$ y así sucesivamente. El número cuántico m_l se llama **número cuántico magnético** y toma los $2l + 1$ valores $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. La componente z del momento angular está completamente determinada por m_l , a través de la expresión $|L_z| = m_l \hbar$. El número cuántico m_l se llama magnético por la energía del átomo de hidrógeno en un campo magnético depende de m_l . Las $2l + 1$ degeneraciones en la ausencia de un campo magnético se descomponen en $2l + 1$ energías diferentes en la presencia de un campo magnético, y esta descomposición depende de los $2l + 1$ valores que puede tomar m_l .

Como la función de onda $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)$ del átomo de hidrógeno depende de tres variables no es posible visualizarla en el espacio 3-dimensional, ya que el grafo de ψ_{nlm_l} vive en el espacio 4-dimensional R^4 . Por ello es usual considerar las partes radial y angular por separado. Como se menciono antes las funciones radiales están normalizadas y por lo tanto

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2 dr = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1$$

esto nos indica que la probabilidad de que el electrón se encuentre en la región comprendida entre r y $r + dr$ es $[R_{nl}(r)]^2 r^2 dr$ [16]. En la figura **3-38** se pueden observar algunas funciones radiales $R_{nl}(r)$ y de distribución de probabilidad radial $r^2|R_{nl}(r)|^2$ para el átomo de hidrógeno. Aunque $R_{nl}(r)$ no se anule en el núcleo atómico, su función de densidad si se anula ya que el cuadrado de la función radial se multiplica por r^2 .

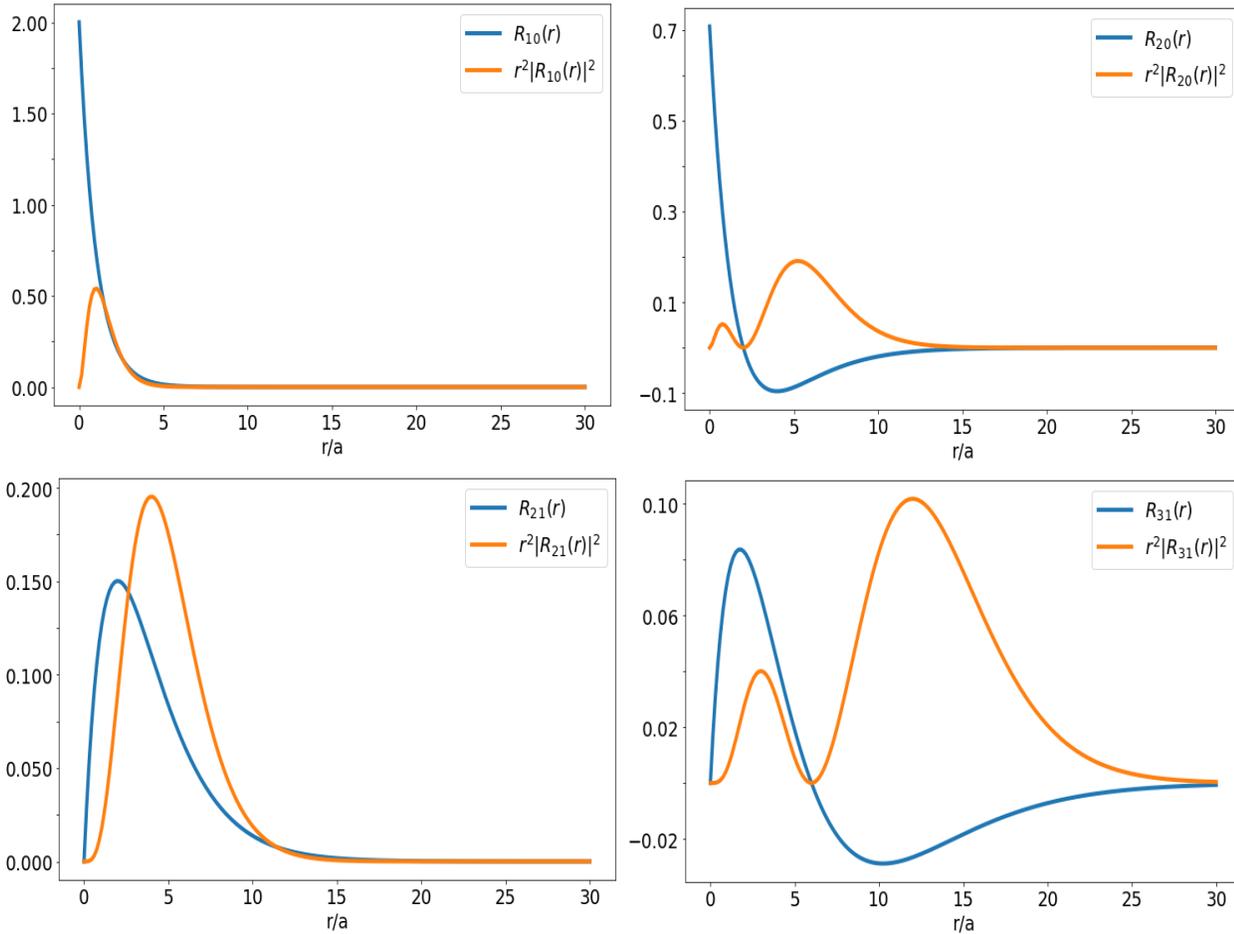


Figura 3-38.: Funciones radiales $R_{nl}(r)$ y de densidad de probabilidad $r^2[R_{nl}(r)]^2$ para el átomo de hidrógeno. El trazo azul corresponde a la función radial y el naranja a la función de distribución de probabilidad. Los valores de los ejes están dados en *u.a.*

3.9.3. Funciones hidrogenoides reales

Los armónicos esféricos $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ son complejos excepto para $m = 0$. Para no emplear funciones imaginarias se utilizan a menudo funciones de onda hidrogenoides reales, formadas mediante combinaciones lineales de las funciones complejas.

Esta elección es válida ya que cualquier combinación lineal de funciones propias de un nivel de energía degenerado es una función propia del Hamiltoniano con el mismo valor propio. Como la energía del átomo de hidrógeno no depende de m , los estados $2p_1$ y $2p_{-1}$ pertenecen a un nivel de energía degenerado, y cualquier combinación lineal de estos es una función propia del Hamiltoniano con el mismo valor propio de la energía [11]. Una forma de combinar estas

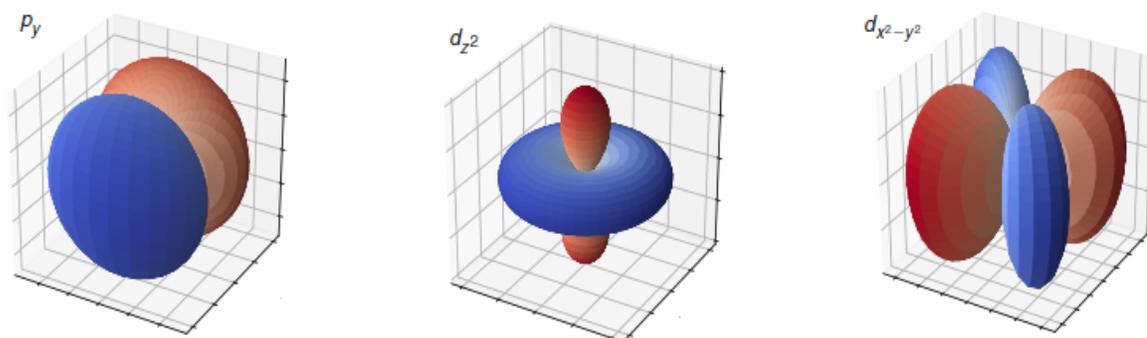


Figura 3-39.: Gráfica 3D de la parte angular de las funciones de onda para el átomo de hidrógeno

funciones para obtener una función real es la siguiente:

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_{-1}} + \psi_{2p_1}) = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \phi$$

En la tabla **3-4** se puede observar la combinación de armónicos esféricos utilizada para obtener orbitales hidrogenoides reales. La representación gráfica de la parte angular de los orbitales hidrogenoides reales se puede ver en la figura **3-39**. Estas gráficas muestran el carácter direccional de los orbitales, pero no son una buena representación de la forma de los orbitales, ya que no está incluida su parte radial.

3.10. Método de Hückel

Una clase especial de moléculas poliatómicas consiste en aquellas que tienen enlaces de tipo π , como por ejemplo los arenos y los polienos conjugados. Para estudiar estas moléculas se puede emplear el **método de los orbitales moleculares de Hückel**, desarrollado en 1930 [28]. Una de las hipótesis principales del método de Hückel es que los electrones π se mueven en un campo electrostático fijo originado por los núcleos de la molécula y los electrones que hacen parte de los enlaces σ . Los electrones σ se describen en términos de orbitales híbridos sp^2 localizados y los electrones π se describen en términos de funciones de onda que se extienden sobre cada uno de los átomos que contribuyen con un electrón π . Así, los electrones π están deslocalizados [18].

A esta aproximación se le conoce como la **aproximación del electrón π** . Las principales hipótesis del método de Hückel en la formulación del determinante secular $\det(H_{ij} - S_{ij}E) = 0$, para el caso de hidrocarburos conjugados, son las siguientes [3]:

1. Aproximación del electrón π .

Los electrones σ se describen en términos de los orbitales híbridos localizados y los electrones π se describen a través de funciones de onda moleculares que se extienden sobre cada uno de los átomos que aportan un electrón π (los electrones π están deslocalizados).

2. Las integrales de solapamiento son de la forma $S_{ij} = \delta_{ij}$.

Partiendo de orbitales atómicos normalizados es claro que $S_{ii} = 1$ y para orbitales ϕ_i y ϕ_j suficientemente separados es razonable asumir que $S_{ij} = 0$. En general las integrales de solapamiento pueden alcanzar valores de hasta 0.25, lo cual dista considerablemente de cero. Sin embargo, al relajar esta condición las energías se desplazan y sus ordenes relativos no se perturban de forma considerable, adicionalmente se simplifican los cálculos matemáticos.

3. Todas las integrales de Coulomb son iguales, es decir, $H_{ii} = \alpha$, donde $\alpha < 0$.

Esta aproximación es razonable para especies moleculares que no contienen heteroátomos. Parte de la justificación se tiene del **teorema de Coulson-Rushbrooke**, el cual establece que la densidad de carga es igual en todos los átomos de hidrocarburos alternantes [8].

4. Las integrales de enlace H_{ij} son iguales a cero, excepto para átomos adyacentes en los que $H_{ij} = \beta$, donde $\beta < 0$.

Cuando dos átomos no comparten un enlace σ la energía de interacción es muy pequeña, lo cual permite asumir que $H_{i,j} = 0$. El parámetro β es un parámetro característico de la teoría de Hückel que gobierna el espaciamiento relativo de los niveles de energía moleculares.

En la aproximación de Hückel, las integrales α y β no se evalúan. A la cantidad β se le asigna valores empíricos que permitan acercarse tanto como sea posible la teoría con los valores experimentales. Usualmente a α se le asigna el valor de energía cero.

Considere la molécula de benceno numerada como se muestra en la figura **3-40**.

De acuerdo con las hipótesis anteriores el determinante secular para la molécula de benceno tiene la siguiente forma.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

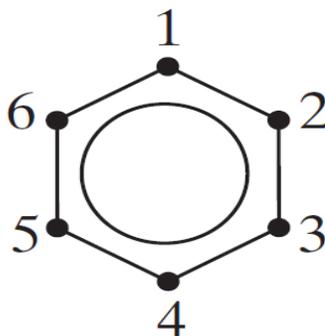


Figura 3-40.: Molécula de benceno numerada [16].

Si en el determinante anterior se hace el reemplazo $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, es posible sustituirlo por el siguiente determinante.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Al resolver este determinante se obtiene una ecuación polinomial de grado 6, lo cual arroja 6 valores de energía para los 6 orbitales moleculares, es decir, $E_i = \alpha - x_i\beta$ para $1 \leq i \leq 6$, donde los x_i son los ceros de la ecuación polinomial. Estos niveles de energía permitidos se comparan con respecto a α . Los orbitales moleculares ψ para los cuales $E_\psi < \alpha$ se denominan **orbitales moleculares enlazantes** y los orbitales moleculares ψ para los cuales $E_\psi > \alpha$ se denominan **orbitales moleculares antienlazantes**. Los orbitales moleculares para los que $E = \alpha$, se llaman **orbitales de no enlace** [16].

3.10.1. Etileno

Como hay dos átomos de carbono, las funciones de onda de los orbitales moleculares están dadas por: $\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2$, donde $1 \leq i \leq 2$. Por lo tanto, el determinante secular es de tamaño 2×2 y la ecuación polinomial son:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad y \quad x^2 - 1 = 0$$

Para esta molécula $E_{\psi_1} = \alpha + \beta$ y como tanto α como β son negativos $\alpha + \beta < \alpha$, por lo tanto ψ_1 es enlazante, mientras que ψ_2 es antienlazante puesto que $E_{\psi_2} = \alpha - \beta > \alpha$. Siguiendo el principio de aufbau y el principio de exclusión de Pauli los dos electrones π disponibles ocupan el orbital molecular ψ_1 con espines antiparalelos, y por lo tanto la energía total de los electrones π es $E_{\pi} = 2(\alpha + \beta)$. Como la energía de un electrón en un orbital p_z es α , la energía del enlace π es $2(\alpha + \beta) - 2\alpha = 2\beta$. El etileno cuenta con dos orbitales de la forma $\psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2$ y $\psi_2 = c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2$, los valores de las constantes aparecen en la siguiente matriz

$$\begin{pmatrix} 0,70711 & -0,70711 \\ 0,70711 & 0,70711 \end{pmatrix}$$

Estos valores aparecen para cada orbital molecular por filas y en orden descendente de energía (es decir, la primera fila corresponde a los coeficientes de ψ_2 y la siguiente a los de ψ_1) [18]. La figura 3-41 ubica el espaciamiento energético relativo de los orbitales moleculares para el etileno, de acuerdo con las energías predichas por el método de Hückel.

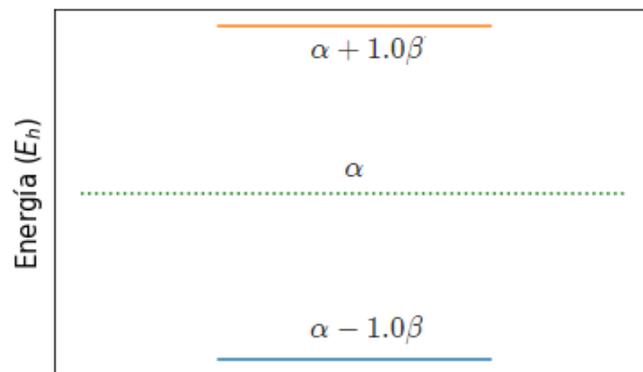


Figura 3-41.: Posición relativa de los valores de energía correspondientes a los orbitales moleculares del etileno, las líneas sólidas representan los valores de energía en orden ascendente de abajo hacia arriba y la línea verde punteada simboliza el valor de referencia α .

3.10.2. Molécula de butadieno

Aunque la molécula de butadieno tiene configuraciones cis y trans, para el método de Hückel no habrá diferencias energéticas entre estas moléculas ya que las interacciones entre los átomos vecinos son despreciadas a menos que estén enlazados. Para los cálculos iniciales se considerará esta molécula de forma lineal. Los cuatro orbitales moleculares de esta molécula serán de la forma $\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + c_{i3}\phi_3 + c_{i4}\phi_4$, donde $1 \leq i \leq 4$. Su determinante secular es

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

y los valores de energía de los cuatro orbitales moleculares son: $\alpha - 1,61803\beta$, $\alpha - 0,61803\beta$, $\alpha + 0,61803\beta$ y $\alpha + 1,61803\beta$. En su estado basal los 4 electrones π del butadieno ocupan los dos orbitales moleculares con menor energía (2 en cada orbital). La energía electrónica total debida a los electrones π será $E_\pi = 2(\alpha + 1,6180\beta) + 2(\alpha + 0,6180\beta) = 4\alpha + 4,472\beta$.

Es interesante comparar esta energía con la energía de la estructura localizada, es decir, la molécula de butadieno en la que los dos dobles enlaces están entre los carbonos 1 y 2, y los carbonos 3 y 4. En la teoría de Hückel la estructura localizada es equivalente a dos moléculas de etileno independientes, como cada molécula de etileno tiene una energía π -electrónica de $2(\alpha + \beta)$, la **energía de deslocalización** se define como $DE = E_\pi(\text{butadieno}) - E_\pi(\text{etileno}) = 4\alpha + 4,472\beta - 2[2(\alpha + \beta)] = 0,472\beta$. Esta energía es una medida de la estabilización adicional que obtiene la molécula de butadieno al considerar que los electrones π están deslocalizados sobre la parte conjugada de la molécula.

$$\psi_4 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2 + c_{13}\phi_3 + c_{14}\phi_4$$

$$\psi_3 = c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + c_{23}\phi_3 + c_{24}\phi_4$$

$$\psi_2 = c_{31}\phi_1 + c_{32}\phi_2 + c_{33}\phi_3 + c_{34}\phi_4$$

$$\psi_1 = c_{41}\phi_1 + c_{42}\phi_2 + c_{43}\phi_3 + c_{44}\phi_4$$

Los valores de los coeficientes c_{ij} se muestran en la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} 0,37175 & -0,6015 & 0,6015 & -0,37175 \\ 0,6015 & -0,37175 & -0,37175 & 0,6015 \\ 0,6015 & 0,37175 & -0,37175 & -0,6015 \\ 0,37175 & 0,6015 & 0,6015 & 0,37175 \end{pmatrix}$$

Los niveles de energía para los orbitales moleculares del butadieno se muestran en la figura **3-42**.

A partir de los coeficientes de los orbitales atómicos es posible definir cantidades adicionales que se relacionan con la distribución de los electrones π a lo largo de la molécula. Como cada orbital molecular está normalizado, es decir $\sum_{i=1}^n c_{in}^2 = 1$, podemos interpretar c_{in}^2 como la fracción de carga (debida a los electrones π) sobre el n -ésimo átomo de carbono, como consecuencia debida a la presencia de un electrón en el i -ésimo orbital molecular. Así, la

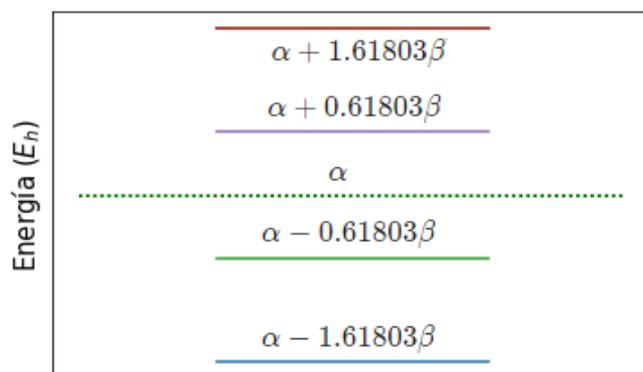


Figura 3-42.: Posición relativa de los valores de energía correspondientes a los orbitales moleculares del butadieno, las líneas sólidas representan los valores de energía en orden ascendente de abajo hacia arriba y la línea verde punteada simboliza el valor de referencia α .

población electrónica total sobre el n -ésimo átomo de carbono, q_n , debida a los electrones π es

$$q_n = \sum_{i=1}^n n_i c_{in}^2$$

donde n_i es el número de electrones en el i -ésimo orbital molecular. Para el butadieno el siguiente vector columna $[a_1, a_2, a_3, a_4]$ muestra las densidad electrónica sobre los carbonos 1, 2, 3 y 4, respectivamente.

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

En este caso la densidad electrónica es igual a 1 para cada átomo de carbono, lo cual indica que los electrones π en el butadieno están uniformemente distribuidos a lo largo de la molécula. Como es de esperarse la población q_n para toda la molécula es 4. Si se considera la molécula de etileno antes de la formación del enlace π , en esta situación cada átomo de carbono tiene asociado un electrón π que esta disponible para la formación de un enlace. Por o tanto, un átomo de carbono neutro debe tener una densidad electrónica de 1, de acuerdo con esto se define la **densidad de carga** Q_n en el n -ésimo átomo de carbono como 1 menos la densidad electrónica en este átomo, es decir $Q_n = 1 - q_n$. En el caso del butadieno se obtiene el vector columna:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

es decir, la carga neta, debida a los electrones π , para cada átomo de carbono del butadieno es de cero.

Otra cantidad interesante que se puede definir en términos de los coeficientes de los orbitales moleculares es el **orden de enlace** π . El producto $c_{ir}c_{is}$ se puede interpretar como la carga electrónica (a causa de los electrones π), en el i -ésimo orbital molecular entre dos átomos de carbono adyacentes r y s . Si n_i es el número de electrones π en el i -ésimo orbital molecular, se define el orden de enlace entre dos átomos adyacentes r y s por

$$P_{rs}^{\pi} = \sum_{i=1}^n n_i c_{ir} c_{is}$$

Esta cantidad es una medida del carácter múltiple de un enlace (se ha correlacionado con las longitudes de enlace y las constantes de fuerza vibracionales). Estos valores para las molécula de etileno y butadieno se muestran en las siguientes matrices:

$$\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix} \text{ y } \begin{bmatrix} 0,89443 \\ 0,44721 \\ 0,89443 \end{bmatrix}$$

Para el etileno el orden de enlace entre los carbonos 1 y 2 es de 1,0, lo que indica que los enlaces entre los átomos de carbono 1-2 y 3-4 del butadieno, no son del todo dobles enlaces [14], ya que los electrones π están deslocalizados a lo largo de esta molécula.

4. Metodología

En la primera etapa de este trabajo se realizó una revisión bibliográfica del material cubierto por el curso de Átomos y Moléculas. Parte de esta revisión se presenta en el marco teórico y se ilustran desarrollos físico-matemáticos de los sistemas que se estudian a lo largo del curso.

En la segunda etapa se ejecutó la programación de las ecuaciones asociadas a estos sistemas usando el lenguaje de programación Python, el cual está integrado en el entorno informático interactivo basado en la web: Jupyter Notebook, que está alojado en Google Colaboratory [15, 7]. La meta del desarrollo de estos programas es que los estudiantes tengan la oportunidad de variar parámetros, por ejemplo, las dimensiones del sistema, su masa o su energía, con el fin de que se puedan estudiar tanto los cambios energéticos del sistema, como los cambios en su comportamiento. En la tabla 4-1 se listan los programas desarrollados.

Tabla 4-1.: Programas desarrollados en Python

Teoría cuántica	Radiación de un cuerpo negro Función de onda Principio de incertidumbre de Heisenberg
Aplicación a sistemas simples	Partícula confinada en una caja uno dimensional Partícula confinada en una caja dos dimensional Oscilador armónico unidimensional
Estructura atómica	Barreras de potencial Movimiento rotacional: partícula en un anillo Rotor rígido Átomo de hidrógeno
Estructura molecular	Método de Hückel

Por último se elaboró una hoja de ruta (anexo A) que le permite al estudiante navegar con facilidad la plataforma Google Colaboratory [7], con el fin de que puedan subir y ejecutar los programas ambientados en los Notebook de Jupyter[15].

5. Desarrollo de los programas

Los programas aquí presentados fueron escritos en el lenguaje de programación Python, el cual fue creado en 1980 por Guido van Rossum en el Centro para las Matemáticas y la Informática de los Países Bajos. Este es un lenguaje de programación sencillo de manejar que simplifica significativamente los ejemplos de programación y facilita la enseñanza de los conceptos importantes en programación. Python tiene la ventaja de ser libre de licencia [12], por lo que para su uso no se requiere pagar costos de derecho de autor. Dentro de las ventajas adicionales que Python ofrece están [24]:

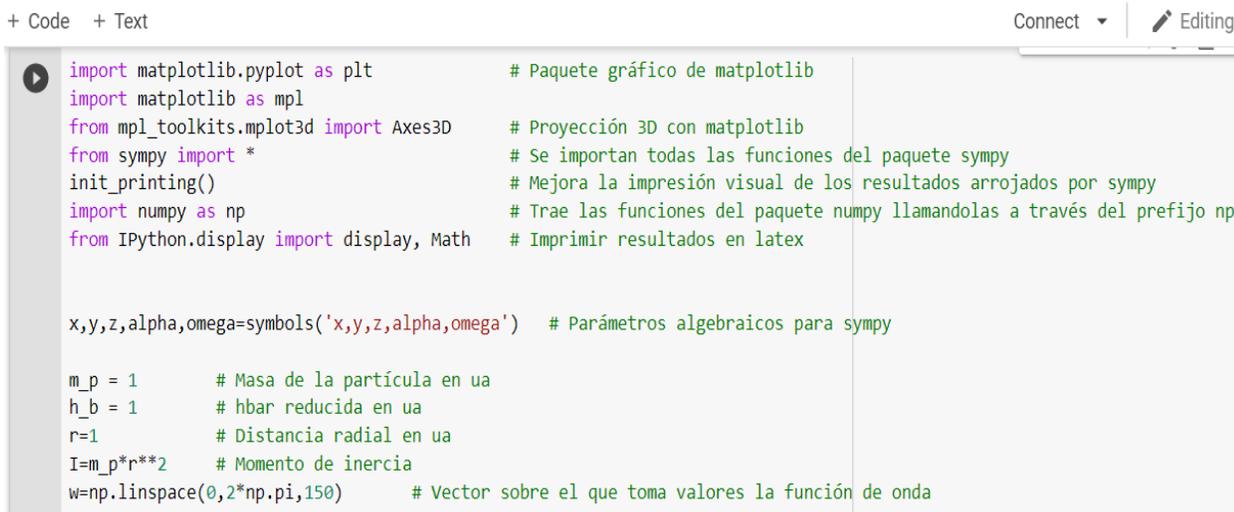
- Es un lenguaje de programación de alto nivel que permite la rápida implementación de aplicaciones con muy poco código.
- Es un lenguaje interpretado por una máquina virtual, no compilado, por lo que es multiplataforma.
- Permite realizar todo lo necesario para una programación de código moderna: diseño orientado a objetos, unidades de testeo, generación de documentación en el código y una sencilla interacción con el sistema operativo.
- Es un lenguaje dinámico, pudiéndose añadir nuevas funciones y clases a un objeto existente, incluso en tiempo de ejecución.
- Se encuentra disponibles una multitud de módulos científicos que permiten realizar numerosas tareas de tratamiento de datos, visualización, cálculo simbólico y aplicaciones científicas específicas, por ejemplo:
 - Numpy: generación de datos científicos.
 - Scipy: funciones científicas de uso general.
 - Matplotlib: gráficas 2D y 3D.
 - Mayavi: visualización de datos tridimensionales.
 - Visual Python: representaciones tridimensionales de objetos en movimiento.
 - Sympy: cálculo simbólico.
 - Meep: cálculo de diferencias finitas en el dominio del tiempo.

De los módulos anteriormente mencionados no se usaron en los programas Mayavi y Meep. A manera de ejemplo se presenta uno de los programas desarrollados: partícula en un anillo. Aquí, se describen las líneas de código implementadas y la forma en la cual se integra el código con las imágenes, el texto en código LaTeX y los ejercicios y problemas propuestos en los Notebook de Jupyter.

5.1. Notebook desarrollado para una partícula en un anillo

En cada Notebook de Jupyter se emplea texto en código latex para exponer brevemente el sistema estudiado, sus propiedades y comportamiento físico. Si es necesario se incorporan imágenes que permitan clarificar el material y a la vez se programan funciones que ayudan a caracterizar el sistema tanto gráfica como numéricamente. Aunque el código está escondido a lo largo del Notebook, a continuación se mostrará de forma explícita con el fin de ilustrar la estructura que tienen los Notebook de Jupyter. A medida que se desarrollan los conceptos se incorporan **ejercicios** en los cuales se deben emplear las funciones programadas en Python y **problemas** que el estudiante debe abordar desde un punto de vista conceptual.

En la figura 5-1 se muestra la primera celda del programa, la cual contiene las librerías y parámetros del sistema requeridos por el programa.



```

+ Code + Text Connect | Editing
import matplotlib.pyplot as plt           # Paquete gráfico de matplotlib
import matplotlib as mpl
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D  # Proyección 3D con matplotlib
from sympy import *                      # Se importan todas las funciones del paquete sympy
init_printing()                          # Mejora la impresión visual de los resultados arrojados por sympy
import numpy as np                       # Trae las funciones del paquete numpy llamandolas a través del prefijo np
from IPython.display import display, Math # Imprimir resultados en latex

x,y,z,alpha,omega=symbols('x,y,z,alpha,omega') # Parámetros algebraicos para sympy

m_p = 1      # Masa de la partícula en ua
h_b = 1      # hbar reducida en ua
r=1         # Distancia radial en ua
I=m_p*r**2  # Momento de inercia
w=np.linspace(0,2*np.pi,150) # Vector sobre el que toma valores la función de onda

```

Figura 5-1.: Librerías de Python y parámetros requeridos por el programa que estudia la partícula en un anillo.

En esta celda además de las librerías y parámetros del sistema se incluyen todas las funciones programadas, las cuales están hechas para estudiar el comportamiento físico de una partícula en rotación. En la figura 5-2 se muestra el encabezado del Notebook, el cual consta de una

celda de texto. Estas celdas de texto están digitadas en código LaTeX, el cual está integrado en los Notebook de Jupyter.

▾ Movimiento Rotacional

Si consideramos un objeto rígido girando alrededor de un eje fijo, cada punto de este objeto se moverá en una circunferencia con centro el eje de rotación y radio la distancia del punto al eje. Si tomamos cualquier par de puntos del objeto y dibujamos sus radios, estos radios barrerán ángulos iguales en tiempos iguales sin importar que tan distantes estén del eje de rotación. Para ilustrar esta situación observemos el siguiente disco que está rotando alrededor de su eje de simetría.

Figura 5-2.: Celda de texto integrada en los Notebooks de Jupyter. En esta celda de texto se busca desarrollar los conceptos iniciales al movimiento rotacional con el fin de aplicarlos posteriormente a sistemas mecánico-cuánticos.

En la figura 5-3 se muestra una imagen, extraída de un libro de texto, que ayuda a complementar las explicaciones dadas en las celdas de texto.

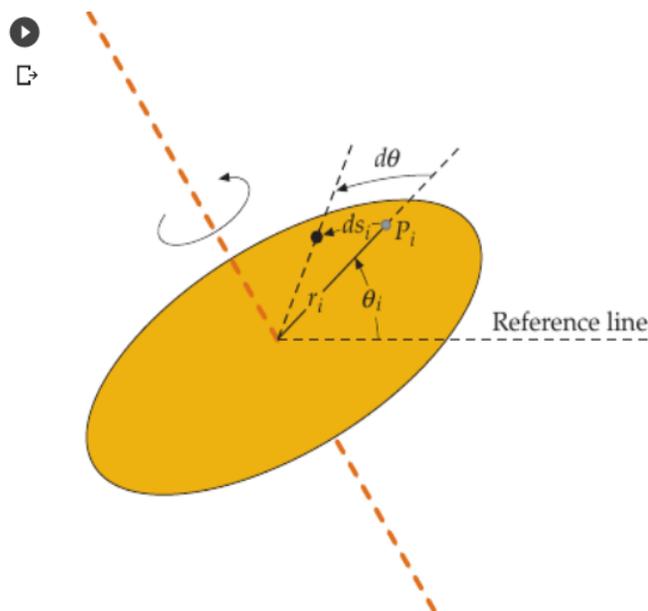


Figura 5-3.: Imagen de un disco en rotación alrededor de su eje de simetría. Por medio de esta imagen se introducen los conceptos de velocidad y aceleración angular.

Las celdas de código se pueden alternar con celdas de texto, imágenes y tablas escritas en código LaTeX que permiten resumir y comparar los conceptos introducidos, como se muestra en la figura 5-4. En cada uno de los Notebook de Jupyter programados se introducen las funciones desarrolladas en Python de forma alternada con las celdas de texto. Cada función permitirá aclarar los conceptos introducidos representando las propiedades físicas de los sistemas de forma numérica y gráfica. En la figura 5-5 se muestra la función programada para obtener los valores de energía de una partícula de un anillo. En la figura 5-6 se puede ver el

resultado obtenido al utilizar esta función, es decir, la función $EnergiaGA(m)$.

Analogía entre los movimientos lineal y angular

Movimiento lineal		Movimiento angular	
Desplazamiento	x	Desplazamiento angular	θ
Velocidad	$v = \dot{x} = \frac{dx}{dt}$	Velocidad angular	$\omega = \dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt}$
Aceleración	$a = \ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2}$	Aceleración angular	$\alpha = \ddot{\theta} = \frac{d^2\theta}{dt^2}$
Masa	m	Momento de inercia	I
Momento	$p = mv$	Momento angular	$L = \omega I$
Fuerza	$F = ma = \frac{dp}{dt}$	Torque	$\tau = I\alpha = \frac{dL}{dt}$
Energía cinética	$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	Energía cinética	$K = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$

Figura 5-4.: Tabla elaborada en LaTeX e incorporada en los Notebook de Jupyter, con el fin de comparar los conceptos asociados a los movimientos rotacional y angular.

```
# Gráfico de los valores de energía desde 0 hasta m

def EnergiaGA(m):
    for i in range(0,m+1):
        Ei=(i**2*h_b**2)/(2*I)
        print('m=',i,',',-i,',';', 'E=',Ei)
        plt.plot(w,Ei+(w-w),label='$E_{:d}$'.format(i))
        plt.title('Valores de energía')
        plt.ylabel('Energía (Hartree)')
        plt.legend()
```

Figura 5-5.: Líneas de código programadas para obtener los valores de energía correspondientes al movimiento de una partícula en un anillo circular. El argumento de esta función es un número entero m . Esta función arroja los primeros m valores de energía del sistema y su representación gráfica.

Otra de las funciones programadas para este sistema es $GfunOAC(m)$, la cual tiene como argumento el número entero m . Esta función gráfica la parte real de la función de onda Θ_m asociada al m -ésimo estado de energía de la partícula en un anillo, adicionalmente gráfica la

función de densidad de probabilidad asociada a Θ_m . En la figura 5-7 se puede ver el código en Python y en la figura 5-8 se puede observar la gráfica de la parte real de la función de onda y su función de distribución de probabilidad para $m = 6$.

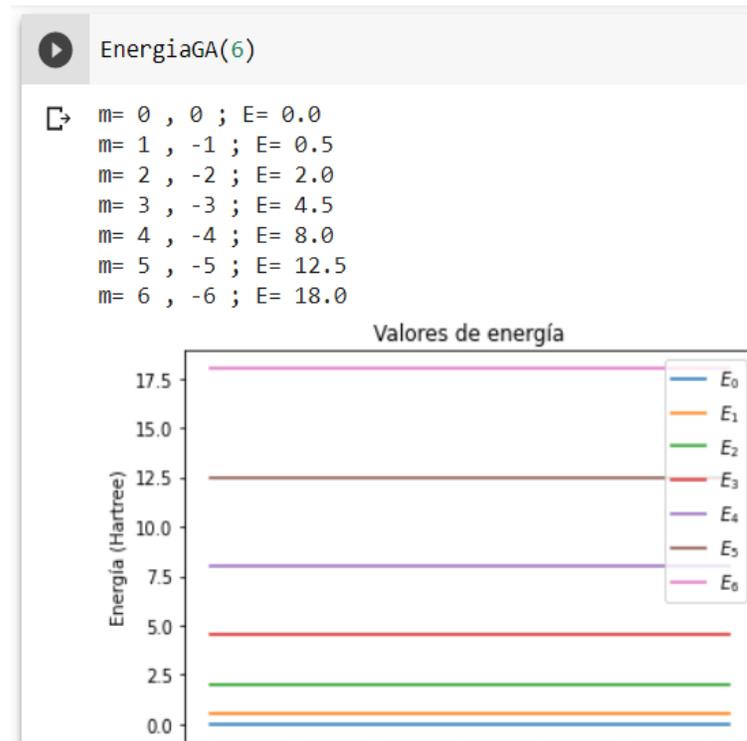


Figura 5-6.: Resultado obtenido al emplear la función $EnergiaGA(m)$. En esta figura se observa que el valor de m es 6 y por lo tanto la función arroja los valores de energía para los primeros siete estados de una partícula en un anillo.

En las figuras 5-9 y 5-10 se ejemplifica uno de los ejercicios y problemas propuestos en este Notebook.

```

# Gráfico de la parte real de la función de onda en el perímetro del anillo,
# junto con su función de densidad de probabilidad.

def GfunOAC(m):
    mpl.rcParams['legend.fontsize'] = 15
    theta = np.linspace(0, 2 * np.pi, 150)
    z = ((1/(2*np.pi))**0.5)*np.cos(m*theta)
    z1=0
    z2=1/(2*np.pi)
    x = 5 * np.sin(theta)
    y = 5 * np.cos(theta)

    fig, ax = plt.subplots(subplot_kw=dict(projection='3d'), figsize=(12,10))
    im = ax.plot(x, y, z1, label='Anillo')
    im = ax.plot(x, y, z, label='$Re(\Theta_{:d})$'.format(m))
    im = ax.plot(x, y, z2, label='$|\Theta_{:d}|^2$'.format(m))
    ax.legend()

```

Figura 5-7.: Función que obtiene la gráfica de la parte real de la función de onda y la función de densidad de probabilidad, para el m -ésimo estado de energía de una partícula en un anillo.

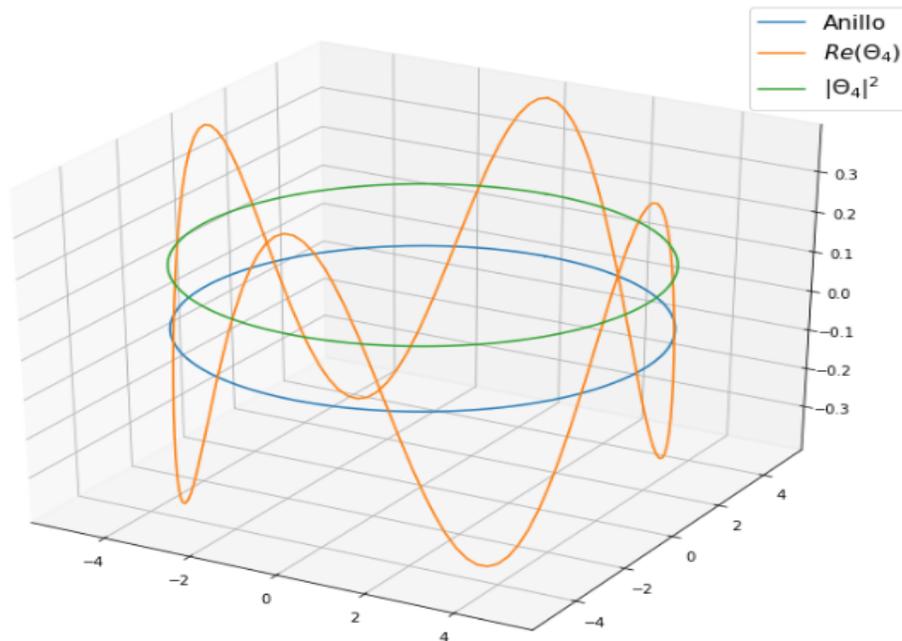


Figura 5-8.: Resultado obtenido al emplear $GfunOAC(4)$. Esta función arroja la gráfica de la parte real de la función de onda para $m = 4$ (trazo naranja), junto con su función de densidad de probabilidad (trazo verde), la cual es uniformemente distribuida. El trazo azul representa el anillo circular.

▼ Ejercicio 1

En la siguiente celda utilice la función $EnergiaA(m)$ para calcular la energía de una partícula confinada en un anillo, cuando:

1. $m = 0$
2. $m = 2$ y $m = -2$
3. $m = 8$ y $m = -8$
4. $m = 50$

¿Qué puede observar?

```
[ ]
```

Figura 5-9.: Ejercicio propuesto en el Notebook. Para resolver los ejercicios es necesario emplear las funciones programadas en Python.

▼ Problema 1

¿Cuál es la probabilidad de que la partícula confinada en un anillo se encuentre entre $\pi/2$ y π ?

Figura 5-10.: Problema propuesto en el Notebook. Para resolver los problemas hay que apelar a los conceptos introducidos.

6. Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo se desarrolló un paquete de programas en el entorno informático basado en la web: Jupyter Notebook, los cuales se enfocaron en la descripción de algunos fenómenos mecánico-cuánticos estudiados en el curso de Átomos y Moléculas, del pregrado en química de la Universidad Nacional de Colombia (sede Bogotá). Por medio de estos programas se busca facilitar el manejo de las operaciones matemáticas inherentes a los fenómenos mecánico-cuánticos, proporcionando una descripción tanto gráfica como numérica de los sistemas estudiados.

Al planear, desarrollar y ejecutar estos programas he podido llegar a las conclusiones que planteo a continuación, bien sea con respecto al entorno informático empleado para programar, o con respecto a la complejidad de los contenidos teóricos abordados en el curso de Átomos y Moléculas.

6.1. Conclusiones

Para desarrollar los programas se eligió como lenguaje de programación Python, el cual fue muy conveniente para trabajar por su carácter práctico. Si bien, las líneas de código en Python siguen un orden específico para su ejecución, este lenguaje cuenta dentro de sus directorios con una gama amplia de funciones ya programadas. Dentro de los módulos científicos de Python, Sympy fue de gran utilidad puesto que permite realizar cálculos simbólicos complejos. Este módulo fue muy útil para programar y reproducir las expresiones algebraicas de las funciones de onda de algunos de los sistemas estudiados. A nivel gráfico el módulo Matplotlib, utilizado para la representación gráfica 2D y 3D, presenta ventajas notorias con respecto a las funciones gráficas de Sympy, ya que está ampliamente desarrollado al ser un módulo enfocado para este tipo de tareas.

Los Notebook de Jupyter integrados en Google Colaboratory (Colab) son una herramienta muy potente para compartir información o resultados de carácter científico, puesto que permiten integrar en una única hoja: celdas de código, celdas de texto, imágenes, vídeos o enlaces de internet. Colab, además de ser un servicio gratuito ofrecido por Google en la nube, tiene una interfaz muy intuitiva para su manejo.

Con respecto a los contenidos desarrollados en cada uno de los programas, desde mi posición como estudiante, considero que no fueron fáciles de abordar por la complejidad de los desarrollos matemáticos involucrados y la articulación que se debe lograr entre estos desarrollos y su significado a nivel físico y químico. Una vez se logra plasmar en los programas el contenido de cada uno de los sistemas mecánico-cuánticos estudiados, es posible evidenciar sin dificultad los logros conseguidos con estos programas, puesto que se ha desarrollado una herramienta portable y de fácil acceso que explica los fenómenos a nivel: teórico, numérico y gráfico. Más aún, la posibilidad que ofrece cada programa de variar los parámetros de los sistemas, es de gran utilidad ya que permite estudiar patrones y comprender las características esenciales de cada uno de los fenómenos mecánico-cuánticos estudiados.

Es importante resaltar que el trabajo conjunto entre un experto en el tema y su estudiante, ha permitido desarrollar una herramienta computacional acorde con las necesidades del curso de Átomos y Moléculas. Esta herramienta es rigurosa a nivel científico y también cuenta con las explicaciones que se requieren para comprender con claridad cada uno de los fenómenos programados.

6.2. Recomendaciones

Es importante desarrollar instrumentos que permitan medir el impacto de este tipo de herramientas a nivel educativo, en entornos específicos. Este tipo de herramientas ayudará a mejorar de forma progresiva el desarrollo e implementación de ayudas computacionales enfocadas al estudio y enseñanza de fenómenos físico-químicos.

Por lo pronto nos quedan los comentarios escritos por los estudiantes en la evaluación docente del curso en los semestres 2-2019, 1-2020 y 2-2020. Estos comentarios son en general muy positivos en lo que respecta al uso de estas estrategias computacionales para la enseñanza del curso de Átomos y Moléculas. Queda entonces la inquietud de implementar estrategias similares en otros cursos dictados por el departamento de química de la universidad.

A. Anexo: Guía de navegación y uso de los programas computacionales

Los ejercicios computacionales propuestos para la clase están desarrollados en la plataforma Google Colaboratory, también conocida como Google Colaboratory [7]. Esta plataforma se basa en el entorno Jupyter Notebook y es uno de los servicios gratuitos ofrecidos por Google, a través de una cuenta de correo. Los Notebook de Jupyter son un entorno informático que emplea Python como lenguaje de programación y permite incorporar tanto imágenes como texto o videos [15].

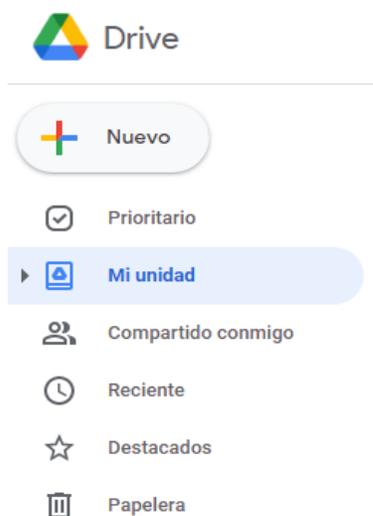
En este documento se anexa un CD que consta de 11 carpetas:

1. CuerpoNegro
2. FuncionOnda
3. PrincipioIncertidumbre
4. ParticulaConfinada1D
5. OsciladorArmonico
6. ParticulaConfinada2D
7. ParticulaPerturbada
8. MovimientoRotacional
9. RotorRigido
10. AtomoHidrogeno
11. Huckel

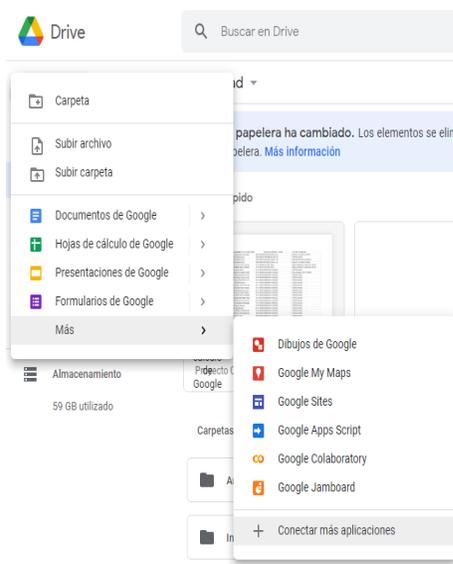
Cada carpeta contiene un archivo generado en Jupyter Notebook, los cuales tienen la extensión `.ipynb`. Adicionalmente se encontrará una lista de imágenes que se deben cargar al momento de abrir el programa.

A continuación se enumeran los pasos que se deben seguir para poder navegar a través de los programas:

1. Se debe tener una cuenta de Google (no necesariamente institucional). Una vez este en la cuenta de correo se abre el Drive de Google y se instala Google Colaboratory como se indica a continuación:
 - a) Ubique en la parte superior derecha del Drive un icono con el símbolo + que dice *Nuevo*, como se muestra en la siguiente figura:



- b) Haga clic en el icono + *Nuevo* y despliegue las opciones que aparecen en *Más*. Si dentro de las opciones aparece Google Colaboratory, entonces no hay que instalar esta aplicación (ya está instalada). Si no aparece dentro de las opciones, en el mismo menú hay que hacer clic en *Conectar más aplicaciones*, como se muestra en la siguiente figura.



- c) Una vez aparezca el menú de aplicaciones ofrecidas por Google se busca Google Colaboratory y se procede a su instalación.
2. Con Google Colaboratory ya instalado, hay que dirigirse al Drive y se copian las 11 carpetas del CD o sólo la carpeta que se desee trabajar.
3. Una vez esta cargada la carpeta en el Drive, se abre la carpeta y se hace clic en el respectivo programa. Si se deben cargar imágenes al programa estas aparecerán en la carpeta, de lo contrario la carpeta no tendrá imágenes.

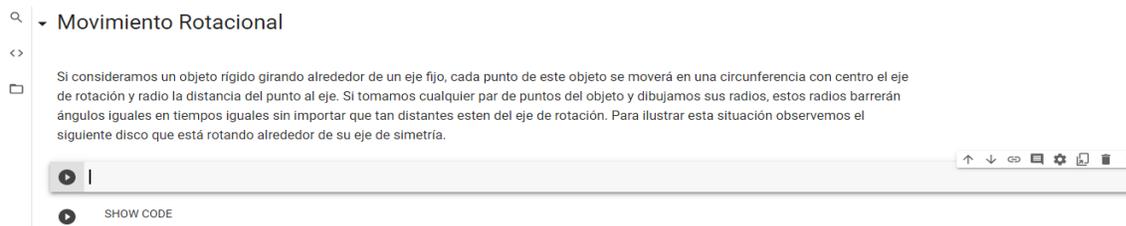
Cada cuaderno de Colab esta segmentado en celdas de código y celdas de texto. Las celdas de texto son de lectura no hay nada que ejecutar, las celdas de código se usan para activar las imágenes o correr código.

4. Si hay que cargar imágenes en el encabezado del programa habrá una línea de texto que dice: **Carga primero las imágenes corriendo la siguiente línea de código**, como se muestra en la siguiente figura.



Para cargar las imágenes se hace clic en la flecha lateral izquierda, aparecerá un recuadro que solicita cargar las imágenes, se hace clic en este recuadro y se busca en el computador, no en el Drive, la carpeta que tiene el programa para cargar las imágenes respectivas (se seleccionan todas las imágenes y se cargan).

5. Después de cargar las imágenes, a lo largo del programa aparecerán celdas de texto, celdas de código vacías y celdas de código ocultas, como se muestra en la siguiente figura.



Las celdas de texto son de lectura, las celdas de código vacías se utilizan para digitar las funciones que se proponen a lo largo de los programas y en las celdas ocultas aparece

escrito `SHOW CODE`, y es donde esta hecha la programación de la hoja. Las únicas celdas que se deben ejecutar son las celdas ocultas y de código libre. Para ejecutar cualquiera de estas celdas se debe hacer clic en la flecha lateral.

6. Cada vez que se abra un programa se deben cargar primero las imágenes y de forma progresiva se van ejecutando las celdas de código ocultas y las celdas de código vacías en las que se digitarán las respectivas funciones.

B. Anexo: Funciones programadas en Python

En este anexo se hace una lista de cada una de las funciones programadas. Para estas funciones se especifica, lo que hacen y la forma que tienen sus argumentos.

1. Radiación de un cuerpo negro.

- $RJ(T)$. Gráfica el espectro térmico (predicho por la ley de Rayleigh-Jeans) de un cuerpo negro que se encuentra a una temperatura de T grados Kelvin.
- $PRJ(T)$. Gráfica el espectro térmico experimental de un cuerpo negro a T grados Kelvin, junto con el espectro térmico predicho por la ley de Rayleigh-Jeans.
- $vmaxP(T)$. Arroja la frecuencia de emisión máxima de un cuerpo negro, que se encuentra a una temperatura de T grados Kelvin.
- $Planck(T)$. Gráfica el espectro térmico predicho por la ley de Planck, para un cuerpo negro que se encuentra a una temperatura de T grados Kelvin (en un rango de 1 a 43000 grados Kelvin).
- $SPlanck(x)$. Gráfica los espectros térmicos predichos por la ley de Planck, para un cuerpo negro a diferentes temperaturas. Su argumento x es la lista de temperaturas $x = [T1, T2, T3, \dots, Tn]$ a las cuales se desea conocer los espectros.
- $maxim(x)$. Gráfica la tendencia de las frecuencias de emisión máxima de un cuerpo negro a diferentes temperaturas. Su argumento x es la lista de temperaturas $x = [T1, T2, T3, \dots, Tn]$ a las cuales se desean conocer las frecuencias de emisión máximas.

2. Función de onda.

- $CI(\psi, a, b)$. Determina si la función ψ , definida sobre el intervalo $[a, b]$, es una función cuadrado integrable. Si $CI(\psi, a, b)$ arroja un valor finito la función es cuadrado integrable, de lo contrario no lo es.
- $Nor(\psi(x), a, b)$. Encuentra la constante de normalización de una función cuadrado integrable ψ , definida sobre el intervalo $[a, b]$. Esta función arroja tanto la constante de normalización, como la expresión simbólica de la función normalizada.

- *fdpFO*($n, m, l1, l2$). Gráfica las funciones de densidad de probabilidad para una partícula confinada en una caja rectangular de ancho l_1 y l_2 , cuyos números cuánticos son n y m .
- *contFO*($n, m, l1, l2$). Gráfica las curvas de contorno y las funciones de onda, para una partícula confinada en una caja rectangular de ancho l_1 y l_2 , cuyos números cuánticos son n y m .
- *E2D*($n, m, l1, l2$). Arroja el valor de energía para una partícula confinada en una caja rectangular de ancho l_1 y l_2 , cuyos números cuánticos son n y m .

8. Movimiento rotacional.

- *EnergiaA*(m). Calcula la energía de una partícula confinada en un anillo. El argumento m representa el m -ésimo energético del sistema.
- *EnergiaGA*(m). Gráfica de los valores de energía desde 0 hasta m , para una partícula en un anillo.
- *GfunOAC*(m). Gráfica la función de onda, de una partícula confinada en un anillo (en el perímetro del anillo circular) para un valor de m , junto con la función de densidad de probabilidad de la partícula.

9. Rotor rígido.

- *modY*(l, m). Gráfica la norma del armónico esférico $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$.
- *AE*(x). Gráfica los armónicos esféricos reales. Para utilizar esta función su argumento x debe reemplazarse por alguna de las funciones de la tabla **3-4**.

10. Átomo de hidrógeno.

- *Energia*(n). Arroja los valores de energía de los n primeros estados del átomo de hidrógeno.
- *Serie*(k). Arroja el gráfico espectral de energías para el átomo de hidrógeno. El argumento k corresponde al valor a partir del cual se desean conocer las energías.
- *radial*(n, l). Gráficas de la función radial $R_{nl}(r)$ y de distribución de probabilidad radial $r^2|R_{nl}(r)|^2$ para el átomo de hidrógeno.
- *Prob*(n, l, a, b). Arroja la probabilidad de encontrar un electrón (del orbital nl) entre a y b radios de Bohr.
- *AE*(x). Nos da una representación gráfica de la parte angular de estas funciones hidrogenoides reales. Para utilizar esta función su argumento x debe reemplazarse por la función correspondiente (tabla **3-4**).

11. Método de Hückel.

- *Energía(AE)*. Arroja los valores de energía, de mayor a menor, de los orbitales moleculares de un polieno conjugado. El argumento AE es la matriz de adyacencia correspondiente a la molécula.
- *Epi(M, n)*. Calcula la energía de los electrones π de un polieno conjugado. El argumento M es la matriz de adyacencia de la molécula y n el número de electrones pi .
- *Coef(M)*. Arroja los coeficientes de los orbitales moleculares. El argumento M es la matriz de adyacencia de la molécula.
- *GrafE(A)*. Gráfica los valores de energía, de mayor a menor, de los orbitales moleculares de un polieno conjugado. El argumento M es la matriz de adyacencia de la molécula.
- *DE(M, n)*. Calcula la energía de deslocalización de los electrones π de un polieno conjugado. El argumento M es la matriz de adyacencia de la molécula y n el número de electrones pi .
- *Oen(A, n)*. Arroja el orden de enlace para un polieno conjugado. El argumento M es la matriz de adyacencia de la molécula y n el número de electrones pi .

Bibliografía

- [1] ANACONDA. <https://www.anaconda.com/>. Accedido 29-09-2020.
- [2] P. Atkins and J. De Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, New York, 2010.
- [3] P. Atkins and R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, New York, 2005.
- [4] M. Born and Jordan P. Zur quantenmechanik. *Z. Phys.*, 34:858–888, 1925.
- [5] F. Cajori. *A History of Physics*. Dover, New York, 1962.
- [6] CoCalc. <https://cocalc.com/>. Accedido 29-09-2020.
- [7] Colab. <https://colab.research.google.com/notebooks/welcome.ipynb?hl=es>. Accedido 29-09-2020.
- [8] C. Coulson and G. Rushbrooke. Note on the method of molecular orbitals. 36(02):193–200, 1940.
- [9] La Mecánica Cuántica. <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/el-enlace-molecular.html>. Accedido 27-01-2021.
- [10] R. Eisberg and Resnick R. *Física Cuántica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. Limusa, México, 2002.
- [11] T. Engel. *Quantum Chemistry and Spectroscopy*. Pearson, New York, 2006.
- [12] Free Software Foundation. <https://www.fsf.org/>. Accedido 29-09-2020.
- [13] R. Friesner. Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications. *PNAS*, 102(19):6648–6653, 2005.
- [14] M. Hanna. *Quantum Mechanics in Chemistry*. W.A. Benjamin, New York, 1969.
- [15] Proyecto Jupyter. <https://jupyter.org/>. Accedido 29-09-2020.
- [16] I. Levine. *Química Cuántica*. Prentice Hall, Madrid, 2001.

-
- [17] D. McMahon. *Quantum Mechanics*. MacGraw-Hill, New York, 2006.
- [18] D. McQuarrie. *Quantum Chemistry*. Viva Books, India, 2016.
- [19] PEP. http://www.pregrado.unal.edu.co/docs/pep/pep_2.19.pdf. Accedido 29-09-2020.
- [20] P Pereyra. *Fundamentos de Física Cuántica*. Reverté, México, 2011.
- [21] Python. <https://www.python.org/>. Accedido 29-09-2020.
- [22] Psi4Numpy. <http://www.psicode.org/psi4manual/master/index.html>. Accedido 29-09-2020.
- [23] R. Serway. *Física, vol.2*. MacGraw-Hill, México, 1997.
- [24] C. Severance. *Python for Everybody: Exploring Data in Python 3*. CreateSpace Independent Publishing Platform, New York, 2016.
- [25] P. Tipler and G. Mosca. *Physics for Scientists and Engineers*. W.H. Freedman, USA, 2020.
- [26] Wellcome to the Quantum World. <https://www.youtube.com/watch?v=oqwwhmv22se>. Accedido 29-09-2020.
- [27] J. Van Houten. A century of chemical dynamics traced through the nobel prizes.1998: Walter kohn and john pople. *J.Chem.Educ.*, 79(11):1297–1303, 2002.
- [28] K. Yates. *Hückel Molecular Orbital Theory*. Academic Press, London, 1978.
- [29] H. Young and R. Freedman. *Física Universitaria*. Addison-Wesley, México, 2009.