

## **Teoría cuántica: Técnicas y aplicaciones.**

Movimiento de vibración.

Movimiento de rotación.

## Movimiento de vibración

### Oscilador armónico

Una partícula realiza un movimiento armónico si experimenta una fuerza de recuperación proporcional a su desplazamiento:  $F = -kx$

donde  $k$  es la llamada constante de fuerza.

Mientras más rígido es el "muelle", mayor será el valor de  $k$ .

Como la fuerza se relaciona con la energía potencial mediante:  $F = -\frac{dV}{dx}$

La fuerza en la ecuación  $F = -kx$  se corresponde a una energía potencial:

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

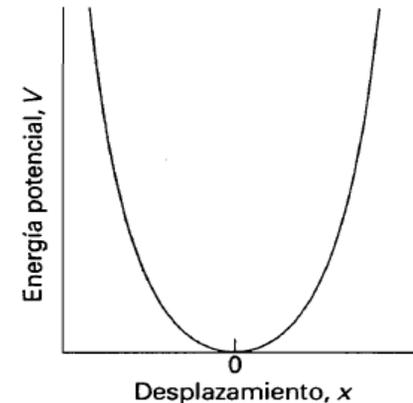
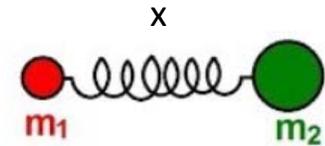
$$kx = \frac{dV}{dx} \rightarrow \int (kx)dx = \int \frac{dV}{dx}dx$$

Ecuación de una parábola

Por eso se le llama "energía potencial parabólica" a la energía potencial característica de un oscilador armónico.

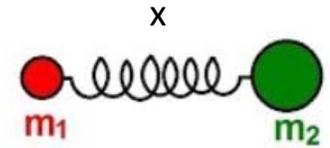
La ecuación de Schrödinger para una partícula (con esta energía potencial) será entonces:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi(x) = E\Psi(x)$$



# Movimiento de vibración

## Oscilador armónico



Niveles de energía:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi(x) = E\Psi(x)$$

ecuación clásica de ecuaciones diferenciales, con soluciones conocidas (ver Apéndice 1).

Soluciones:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$
$$\Psi_\nu(x) = \left(\frac{1}{2^\nu \nu!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right)^{1/2} H_\nu(x) e^{-\frac{\beta x^2}{2}}$$

$H_\nu$ : Polinomio de Hermite  
 $\beta = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}}$

La expresión de la energía también se puede escribir como:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

donde:  $\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$   $\nu = 0, 1, 2, \dots$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

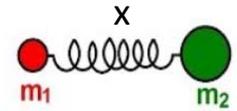
Masa reducida

$\omega$  se conoce como frecuencia angular y es proporcional a la frecuencia clásica de un oscilador de masa  $m$  sometido a una fuerza restitutiva  $-kx$

La cuantización de los niveles de energía del oscilador armónico es consecuencia (al igual que en el caso de la partícula en la caja) de imponer condiciones de contorno a las soluciones de una ecuación diferencial.

## Movimiento de vibración

### Oscilador armónico

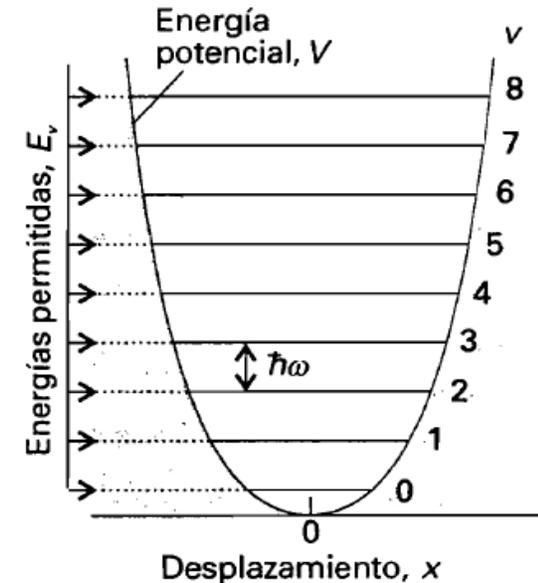


$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \omega = \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

$\omega$  es directamente proporcional a la constante de fuerza e inversamente proporcional a la masa.

La separación entre niveles de energía adyacentes es la misma para cualquier par de valores  $\nu$ . O sea, los niveles de energía están separados con espaciado uniforme.

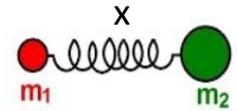
Tomemos por ejemplo el estado con  $\nu = 2$ . La energía total será:  $5/2\hbar\omega$ , pero la energía potencial varía con el desplazamiento ( $x$ ): en los extremos ( $x = a$  y  $x = -a$ ) la energía total es igual a la energía potencial y la energía cinética es 0; en  $x = 0$ , la energía potencial es 0 y la energía cinética es  $5/2\hbar\omega$ .



La curva representa la energía potencial en función de  $x$ . Las líneas horizontales representan la energía total de cada estado caracterizado por el número cuántico  $\nu$  y es una independiente de  $x$ .

## Movimiento de vibración

### Oscilador armónico



Energía de punto cero:

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \omega = \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

El menor valor permitido de  $\nu$  es 0. La energía correspondiente se conoce como energía de punto cero y es igual a:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

La razón matemática de la energía de punto cero es que  $\nu$  no puede tomar valores negativos, ya que si los tuviera la función de onda tendría un comportamiento erróneo.

La justificación física es la misma que la planteada para la partícula en una caja: la partícula está confinada, su posición no está completamente indeterminada. Por lo tanto su momento y (en consecuencia) su energía cinética no puede valer exactamente cero. Si el momento fuera 0, también lo sería su incertidumbre y se violaría el principio de incertidumbre de Heisenberg.

Podemos imaginar el estado de punto cero como aquel en el que la partícula fluctúa continuamente alrededor de su posición de equilibrio. En mecánica clásica, por el contrario, la partícula podría estar inmóvil (momento y energía cinética iguales a 0).

### Ejemplo 9.3 *Cálculo de una frecuencia de absorción vibracional molecular*

En una molécula, los átomos vibran unos respecto a otros con el enlace actuando como muelle. Considere un enlace químico X—H, donde un átomo X pesado actúa como ancla estacionario del átomo de H mucho más ligero. Prácticamente, sólo se mueve el átomo de H, vibrando como un oscilador armónico. Entonces, la ec. 9.25 describe los niveles de energía vibracional permitidos de un enlace X—H. La constante de fuerza de un enlace químico X—H típico es de  $500 \text{ N m}^{-1}$  aproximadamente. Como ejemplo citamos que para el enlace  $^1\text{H}^{35}\text{Cl} = 516,3 \text{ N m}^{-1}$ . Como la masa del protón es  $1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , con  $k = 500 \text{ N m}^{-1}$  en la ec. 9.25 obtenemos  $\omega \approx 5,4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  ( $5,4 \times 10^2 \text{ THz}$ ). Se sigue de la ec. 9.26 que la separación entre niveles adyacentes es  $\hbar\omega \approx 5,7 \times 10^{-20} \text{ J}$  (57 zJ, 0,36 eV aproximadamente). Esta separación de energías corresponde a  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valor químicamente significativo. De la ec. 9.27, la energía de punto cero de este oscilador molecular es 3 zJ, que corresponde a 0,2 eV o  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La excitación de la vibración de un enlace desde un nivel dado al nivel inmediatamente superior requiere 57 zJ. Por lo tanto, si aquella está causada por un fotón, requiere radiación de frecuencia  $\nu = \Delta E/h = 86 \text{ THz}$  y longitud de onda  $\lambda = c/\nu = 3,5 \mu\text{m}$ . Se deduce de esto que las transiciones entre niveles de energía vibracional adyacentes de moléculas emiten o son estimuladas por radiación infrarroja. Veremos en el Capítulo 13 que los conceptos recién descritos representan el punto de partida para la interpretación de la espectroscopia vibracional, una técnica importante para la caracterización de pequeñas y grandes moléculas en fase gaseosa o en fases condensadas.

**Ejercicio:**  
**Oscilador armónico**

## Movimiento de vibración

### Oscilador armónico

El espectro del oscilador armónico:

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Cuando el oscilador armónico pasa del estado de energía  $E_{\nu_i}$  a un estado de energía mayor  $E_{\nu_f}$ , absorbe energía de magnitud:  $\Delta E = E_{\nu_f} - E_{\nu_i}$

Sin embargo, no todas las transiciones son posibles. La regla de selección es:  $\Delta \nu = \pm 1$ .

O sea el oscilador armónico solo puede pasar al nivel inmediatamente inferior o al nivel inmediatamente superior. Las líneas que aparecen en el espectro vibracional corresponden entonces a la frecuencia:

$$\nu = \frac{E_{\nu+1} - E_\nu}{h} \quad \nu = \frac{1}{h} \left[ \left( \nu + 1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \right] = \frac{\omega}{2\pi}$$

La única línea permitida es la que corresponde a un fotón de frecuencia ( $\nu$ ) equivalente a la frecuencia angular clásica de vibración ( $\omega$ ). Es importante distinguir entre la primera ( $\nu$ ) que es la frecuencia de la luz y la segunda ( $\omega$ ) que es la del movimiento mecánico de vibración de un oscilador armónico:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

## Movimiento de vibración

### Oscilador armónico

#### El espectro del oscilador armónico:

El problema del oscilador armónico encuentra aplicación directa en el análisis de los espectros de vibración de moléculas.

En el caso de una molécula diatómica AB, la banda espectral intensa que corresponde a las transiciones vibracionales está centrada en:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

donde  $k$  es la constante de fuerza del enlace A-B

Sin embargo, es importante saber que el modelo del oscilador armónico para vibraciones en moléculas es una aproximación. En realidad las vibraciones en las moléculas no son perfectamente armónicas, (el potencial no es exactamente una parábola), y las transiciones con  $\Delta\nu = \pm 2$  o  $3$  son permitidas, aunque aparecen con mucho menos intensidad que las que corresponden a  $\Delta\nu = \pm 1$ .

La presencia de estas bandas adicionales (llamadas sobretonos) en el espectro de una molécula diatómica sirve para verificar la asignación de una banda.

## Movimiento de vibración

## Oscilador armónico

**Función de onda:**

$$\Psi_{\nu}(x) = \left( \frac{1}{2^{\nu} \nu! \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}} \right)^{1/2} H_{\nu}(x) e^{-\frac{\beta x^2}{2}} \left\{ \begin{array}{l} H_{\nu}: \text{Polinomio de Hermite} \\ \beta = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} \end{array} \right.$$

Veamos las similitudes entre el oscilador armónico y la partícula en una caja, para ello vamos a anticipar la forma de las funciones de onda del oscilador sin llevar a cabo cálculos detallados.

Al igual que la partícula en una caja, una partícula sometida a un movimiento armónico está confinada en un pozo simétrico donde la energía potencial alcanza valores muy elevados (hasta llegar a valer infinito) para desplazamientos suficientemente grandes. Sin embargo, existen dos diferencias importantes:

1. Como en el oscilador armónico la energía potencial tiende a infinito como  $x^2$  y no de forma abrupta, la función de onda se aproxima a cero a distancias grandes más lentamente que la función de onda de la partícula en una caja.
2. Como la energía cinética del oscilador depende del desplazamiento de una forma más compleja (a causa de la variación de la energía potencial), la curvatura de la función de onda también varía de una forma más compleja.

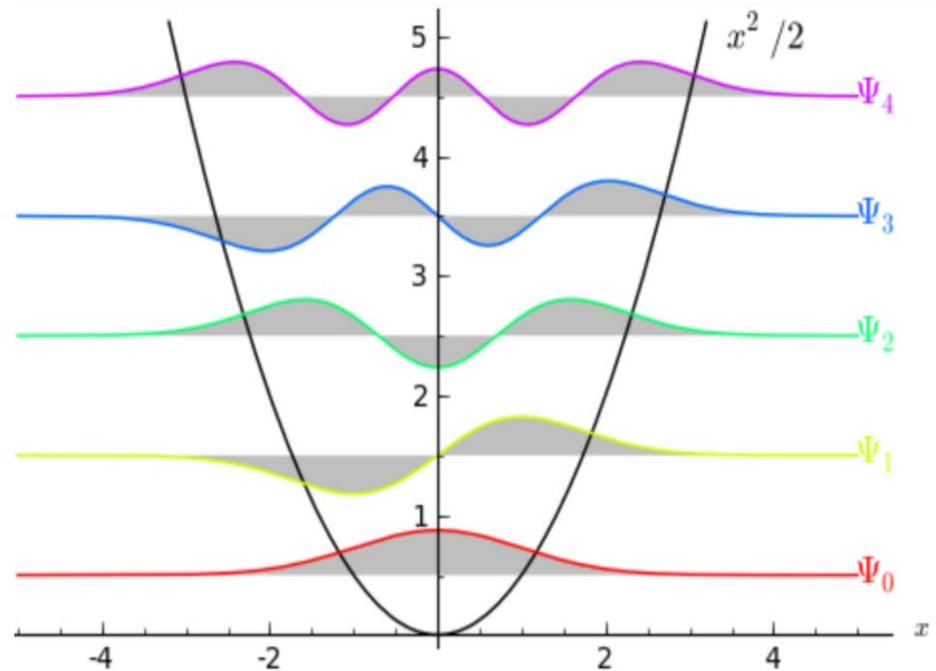
# Movimiento de vibración

## Oscilador armónico

### Función de onda:

Como en el caso de la partícula en la caja unidimensional, las funciones de onda pueden ser representadas en un gráfico superpuesto al diagrama de niveles:

$$\Psi_{\nu}(x) = \left( \frac{1}{2^{\nu} \nu! \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}} \right)^{1/2} H_{\nu}(x) e^{-\frac{\beta x^2}{2}}$$



## Movimiento de vibración

## Oscilador armónico

### Función de onda:

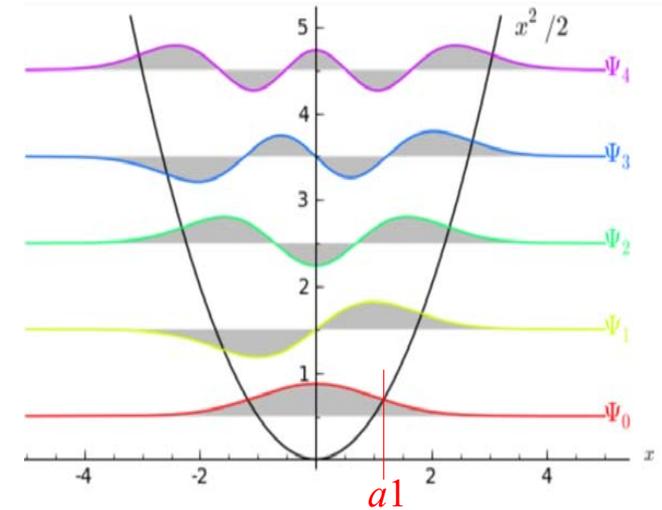
La función de onda, y consecuentemente la densidad de probabilidad, no son cero en los extremos (donde la energía total y la energía potencial se igualan). Por ejemplo, para una partícula con energía total  $E_1$ , la función de onda no es cero en puntos con  $x > a_1$ , y existe una probabilidad finita de que el oscilador se encuentre en  $x > a_1$ .

En un punto A sobre la horizontal  $E_1$  y  $x > a_1$ , la energía potencial de la partícula es  $V_A$ , que es superior a la energía total  $E_1$ . Por lo tanto la energía cinética será negativa. La posibilidad de que la partícula se encuentre en puntos donde  $V > E$  es un efecto cuántico (efecto túnel), porque parece que la partícula penetra en la barrera de potencial como por un túnel.

La explicación de este fenómeno, al igual que para la energía del punto cero, es el principio de incertidumbre: el concepto de posición tiene un sentido diferente en el caso de partículas microscópicas y la interpretación clásica no puede aplicarse sin llegar a contradicciones.

De acuerdo a la mecánica cuántica las funciones de onda no son necesariamente cero en regiones clásicamente prohibidas, y hay una probabilidad finita de tunelaje entre una región permitida y otra, a través de una región prohibida, siempre y cuando la barrera no sea infinitamente alta ni infinitamente ancha, y cuando la masa de la partícula es pequeña. La probabilidad de tunelaje disminuye al aumentar la masa de la partícula, el ancho de la barrera o su altura.

$$\Psi_\nu(x) = \left( \frac{1}{2^\nu \nu!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \right)^{1/2} H_\nu(x) e^{-\frac{\beta x^2}{2}}$$



## Movimiento de vibración

## Oscilador armónico

Función de onda:

$$\Psi_\nu(x) = \left( \frac{1}{2^\nu \nu! \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}} \right)^{1/2} H_\nu(x) e^{-\frac{\beta x^2}{2}}$$

$\left. \begin{array}{l} H_\nu: \text{Polinomio de Hermite} \\ \beta = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} \end{array} \right\}$

La función de onda es el producto de una **constante** × **un polinomio en x** × **función gaussiana**.

Y también la podemos escribir como:

$$\Psi(y) = N_\nu H_\nu(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$

## Movimiento de vibración

### Oscilador armónico

**Función de onda:**

$$\Psi(x) = N_\nu H_\nu(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$

Los polinomios de Hermite son soluciones de la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 H_\nu}{dx^2} - 2y \frac{dH_\nu}{dx} + 2\nu H_\nu = 0$$

Estos polinomios satisfacen la relación recursiva:  $H_{\nu+1} - 2yH_\nu + 2\nu H_{\nu-1} = 0$

Pertencen a la clase de funciones llamadas *polinomios ortogonales* y permiten realizar de forma relativamente sencilla muchos cálculos en mecánica cuántica.

| $\nu$ | $H_\nu(y)$   |
|-------|--|
| 0     | 1  |
| 1     | 2y   |
| 2     | 4y <sup>2</sup> - 2  |
| 3     | 8y <sup>3</sup> - 12y  |
| 4     | 16y <sup>4</sup> - 48y <sup>2</sup> + 12                       |
| 5     | 32y <sup>5</sup> - 160y <sup>3</sup> + 120y                    |
| 6     | 64y <sup>6</sup> - 480y <sup>4</sup> + 720y <sup>2</sup> - 120 |

Integral importante:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_{\nu'} H_\nu e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & \text{si } \nu' \neq \nu \\ \pi^{1/2} 2^\nu \nu! & \text{si } \nu' = \nu \end{cases}$$

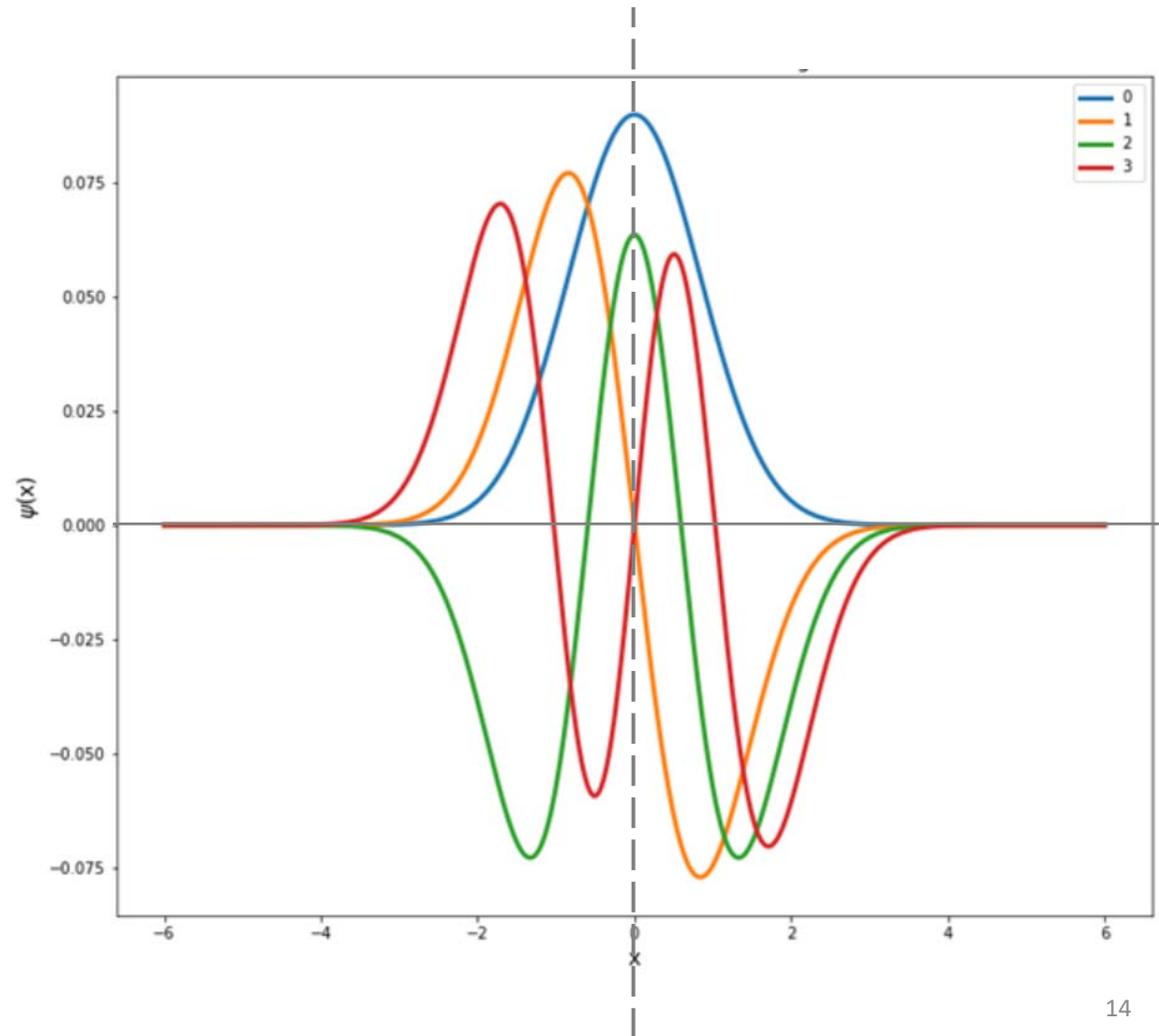
## Movimiento de vibración

### Oscilador armónico

#### Función de onda:

Funciones de onda normalizadas para los primeros estados del oscilador armónico.

El número de nodos es igual a  $\nu$  y las funciones de onda alternadas son simétricas ( $\nu$  par) o antisimétricas ( $\nu$  impar) alrededor de  $y = 0$  (desplazamiento cero).



# Movimiento de vibración

## Oscilador armónico

Función de onda:

$$\Psi(x) = N_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$

| $\nu$ | $H_\nu(y)$   |
|-------|--------------|
| 0     | 1            |
| 1     | $2y$         |
| 2     | $4y^2 - 2$   |
| 3     | $8y^3 - 12y$ |

$$\nu = 0 \rightarrow \Psi_0(x) = N_0 e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$\rightarrow \Psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}$$

$$\nu = 1 \rightarrow \Psi_1(x) = N_0 (2y) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

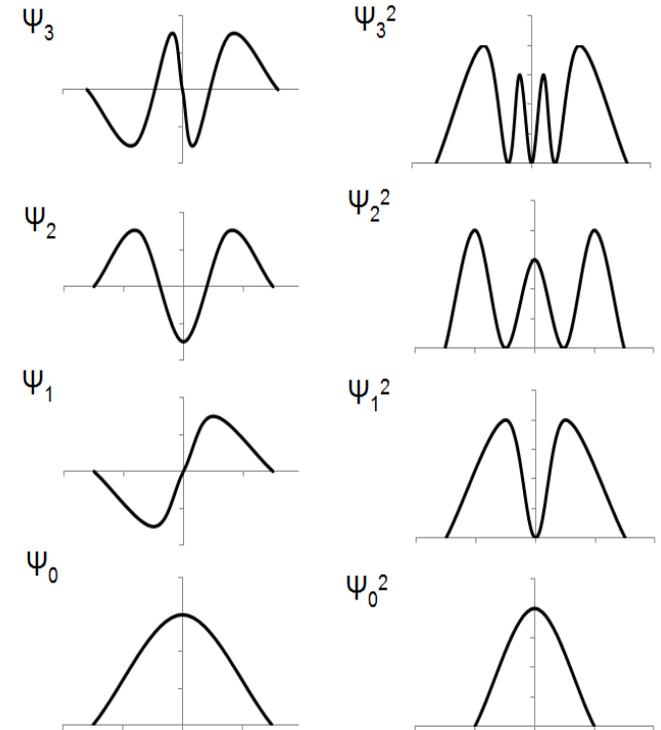
$$\rightarrow \Psi_1^2(x) = N_0^2 (4y^2) e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}$$

$$\nu = 2 \rightarrow \Psi_2(x) = N_0 (4y^2 - 2) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$\rightarrow \Psi_2^2(x) = N_0^2 (4y^2 - 2)^2 e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}$$

$$\nu = 3 \rightarrow \Psi_3(x) = N_0 (8y^3 - 12y) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$\rightarrow \Psi_3^2(x) = N_0^2 (8y^3 - 12y)^2 e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}$$



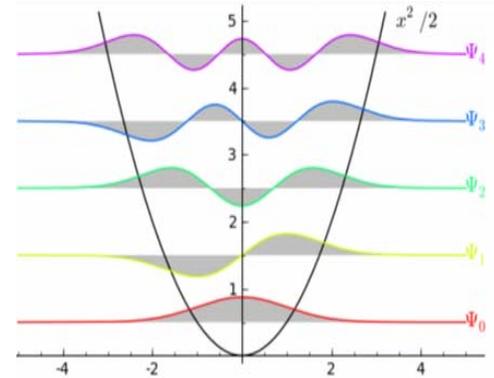
# Movimiento de vibración

## Oscilador armónico

### Función de onda:

Análisis de las expresiones matemáticas:

- La función gaussiana tiende rápidamente a cero cuando el desplazamiento aumenta (en cualquier dirección), por lo que todas las funciones de onda se aproximan a cero a grandes desplazamientos.
- El exponente  $y^2$  es proporcional a  $x^2(mk)^{1/2}$ , de modo que la función de onda decae más rápidamente con masas grandes y muelles más rígidos.
- Cuando  $\nu$  aumenta, los términos de los polinomios de Hermite cobran mayor importancia (como  $x^\nu$ ) y su contribución a las funciones de onda hace que estas crezcan mucho antes de que la función gaussiana las amortigüe. Como resultado, al aumentar  $\nu$  las funciones de onda se extienden sobre un intervalo más amplio.



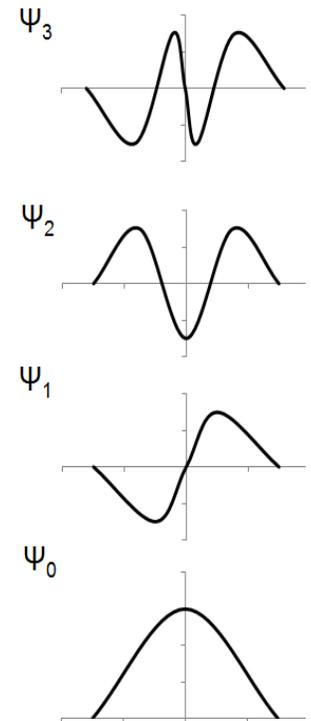
$$\Psi_0(x) = N_0 e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$\Psi_1(x) = N_0 (2y) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$\Psi_2(x) = N_0 (4y^2 - 2) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$\Psi_3(x) = N_0 (8y^3 - 12y) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$\alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$



### Ejemplo desarrollado 9.3 Normalización de las funciones de onda del oscilador armónico

Halle la constante de normalización para las funciones de onda del oscilador armónico.

**Método** La normalización se efectúa siempre evaluando la integral de  $|\psi|^2$  sobre todo el espacio para hallar luego el factor de normalización a partir de la ec. 8.16. Así, la función de onda normalizada es igual a  $N\psi$ . En este problema unidimensional, el elemento de volumen es  $dx$  y la integración se realiza desde  $-\infty$  hasta  $+\infty$ . Las funciones de onda están expresadas en términos de la variable adimensional  $y = x/\alpha$ , por lo que se empieza expresando la integral en términos de  $y$  usando  $dx = \alpha dy$ . Las integrales que se requieren se encuentran en el *Comentario 9.2*.

**Respuesta** La función de onda no normalizada es

$$\psi_v(x) = H_v(y)e^{-y^2/2}$$

Se desprende de las integrales dadas en el *Comentario 9.2* que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v dx = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v dy = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(y)e^{-y^2} dy = \alpha \pi^{1/2} 2^v v!$$

donde  $v! = v(v-1)(v-2) \dots 1$ . Por lo tanto,

$$N_v = \left( \frac{1}{\alpha \pi^{1/2} 2^v v!} \right)^{1/2}$$

Obsérvese que para un oscilador armónico,  $N_v$  es diferente para cada valor de  $v$ .

### Ejercicios: Oscilador armónico

#### Ejercicio 1

Confirme por evaluación explícita de la integral que  $\Psi_0$  y  $\Psi_1$  son ortogonales. Consejo: Utilice la integral de polinomios de Hermite.

## Movimiento de vibración

## Oscilador armónico

### Propiedades de los osciladores:

Utilizando las funciones de onda podemos calcular las propiedades de un oscilador armónico.

Los valores esperados de un observable ( $\Omega$ ) se obtienen evaluando las integrales:

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\nu}^* \hat{\Omega} \Psi_{\nu} dx \quad \text{donde las funciones de onda están normalizadas.}$$

Cuando se sustituyen las funciones de onda explícitas, las integrales resultantes parecen muy complejas, pero los polinomios de Hermite tienen varias propiedades que simplifican el cálculo.

Por ejemplo, el desplazamiento medio  $x$  y el desplazamiento cuadrático medio  $x^2$  del oscilador, en el estado con número cuántico  $\nu$ , serán:

$$\langle x \rangle = 0 \quad \text{y} \quad \langle x^2 \rangle = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{(mk)^{1/2}}$$

El resultado para  $x$  (constante) indica que el oscilador tiene la misma probabilidad de encontrarse a cada lado de  $x = 0$  (al igual que un oscilador clásico).

El resultado para  $x^2$  indica que el desplazamiento cuadrático medio aumenta con  $\nu$ . Este aumento corresponde al aumento de la amplitud clásica de las oscilaciones al incrementarse la energía del oscilador.

## Movimiento de vibración

### Oscilador armónico

#### Propiedades de los osciladores:

El valor esperado de la energía potencial media de un oscilador se puede calcular según:

$$\langle V \rangle = \left\langle \frac{1}{2} kx^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Y como la energía total en el estado con número cuántico  $\nu$  es:  $E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$

$$\langle V \rangle = \left\langle \frac{1}{2} kx^2 \right\rangle = \frac{1}{2} E_\nu \quad \text{La energía total es además la suma de la energía potencial más la energía cinética. Entonces, la energía cinética es también igual a } \frac{1}{2} E_\nu.$$

Esta igualdad ( $V=T$ ) es un caso especial del teorema del *virial*, que enuncia: Si la energía potencial de una partícula tiene la forma  $V = ax^b$ , entonces su energía potencial media y su energía cinética media están relacionadas por  $2\langle T \rangle = b\langle V \rangle$ . Para un oscilador armónico  $b=2$ , por lo que  $V=T$ .

### Ejemplo desarrollado 9.4 Cálculo de las propiedades de un oscilador armónico

Podemos imaginar el movimiento de flexión de la molécula de  $\text{CO}_2$  como una oscilación armónica. **Respuesta** La integral que necesitamos es

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* x \psi_v dx = N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-\gamma^2/2}) x (H_v e^{-\gamma^2/2}) dx \\ &= \alpha^2 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-\gamma^2/2}) \gamma (H_v e^{-\gamma^2/2}) d\gamma \\ &= \alpha^2 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_v \gamma H_v e^{-\gamma^2} d\gamma\end{aligned}$$

**Método** Las funciones esperadas. El operador (Sección 8.5b). Integrando es el desplazamiento explícito en este tipo de relación  $x = \alpha\gamma$ , que

De la relación de recurrencia (véase *Comentario 9.2*) se tiene

$$\gamma H_v = v H_{v-1} + \frac{1}{2} H_{v+1}$$

que convierte la integral en

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v \gamma H_v e^{-\gamma^2} d\gamma = v \int_{-\infty}^{\infty} H_{v-1} H_v e^{-\gamma^2} d\gamma + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v+1} H_v e^{-\gamma^2} d\gamma$$

Ambas integrales son cero, por lo que  $\langle x \rangle = 0$ . Como comentamos en el texto, el desplazamiento medio es cero pues el desplazamiento es simétrico respecto de la posición de equilibrio. La siguiente autoevaluación permite extender el cálculo al desplazamiento cuadrático medio, el cual esperamos que sea distinto de cero y que se incremente cuando aumenta  $v$ .

### Ejercicios: Oscilador armónico

#### Comentario 9.3

Una función es par si cumple que  $f(-x) = f(x)$ ; y es impar si cumple que  $f(-x) = -f(x)$ . El producto de una función impar por una función par es siempre impar; la integral de una función impar sobre un intervalo simétrico respecto a  $x = 0$ , es cero.

#### Ejercicio 2

Calcule el desplazamiento cuadrático medio  $\langle x^2 \rangle$  de la partícula desde su posición de equilibrio. (Use la relación de recurrencia dos veces).

**Justificación 9.4** Efecto túnel en el oscilador armónico mecánico-cuántico

De acuerdo con la mecánica clásica, el punto de retorno  $x_{tp}$  de un oscilador se produce cuando su energía cinética vale cero, estado en el que su energía  $\frac{1}{2}kx^2$  es igual a su energía  $E$ . Esta igualdad se produce cuando

$$x_{tp}^2 = \frac{2E}{k} \quad \text{o, } x_{tp} = \pm \left( \frac{2E}{k} \right)^{1/2}$$

con  $E$  dada por la ec. 9.25. La probabilidad de hallar al oscilador con un desplazamiento superior al desplazamiento  $x_{tp}$  es la suma de las probabilidades  $\psi^2 dx$  en cualquiera de los intervalos  $dx$  situados entre  $x_{tp}$  e infinito:

$$P = \int_{x_{tp}}^{\infty} \psi^2 dx$$

La variable de integración se expresa mejor en términos de  $y = x/\alpha$  con lo que el punto de retorno por la derecha se expresa como

$$y_{tp} = \frac{x_{tp}}{\alpha} = \left\{ \frac{2(v + \frac{1}{2})\hbar\omega}{\alpha^2 k} \right\}^{1/2} = (2v + 1)^{1/2}$$

Para el estado de energía más baja ( $v = 0$ ),  $y_{tp} = 1$  y la probabilidad es

$$P = \int_{x_{tp}}^{\infty} \psi_0^2 dx = \alpha N_0^2 \int_1^{\infty} e^{-y^2} dy$$

La integral es un caso especial de la función error, erf  $z$ , definida como:

$$\text{erf } z = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_z^{\infty} e^{-y^2} dy$$

Los valores de esta función están tabulados y disponibles en paquetes de software matemático. Una pequeña muestra de valores se da en el cuadro 9.2. En el caso que nos ocupa

$$P = \frac{1}{2}(1 - \text{erf } 1) = \frac{1}{2}(1 - 0,843) = 0,079$$

De aquí se deduce que en un 7,9 por ciento de un número elevado de observaciones, un oscilador en el estado  $v = 0$  podrá encontrarse con una elongación prohibida para la mecánica clásica. En el caso de un oscilador en un estado  $v = 6$ , la probabilidad de hallar al oscilador en una región de elongación o compresión prohibida es alrededor del 16 por ciento. En el caso que nos ocupa la probabilidad de hallar al oscilador en una región de elongación o compresión prohibida por efecto túnel, es alrededor del 8 por ciento. En el caso que nos ocupa con  $v = 6$  muestra que la probabilidad de hallar al oscilador en una región de elongación o compresión prohibida por efecto túnel, es alrededor del 16 por ciento.

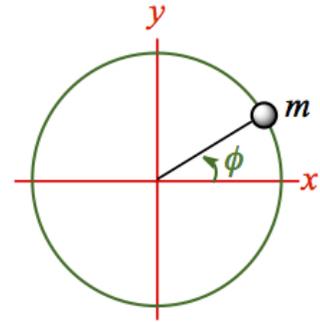
**Cuadro 9.2** Función error

| $z$  | erf $z$ |
|------|---------|
| 0    | 0       |
| 0,01 | 0,0113  |
| 0,05 | 0,0564  |
| 0,10 | 0,1125  |
| 0,50 | 0,5205  |
| 1,00 | 0,8427  |
| 1,50 | 0,9661  |
| 2,00 | 0,9953  |

## Movimiento de rotación

**En dos dimensiones:** partícula en un anillo

Planteamiento del problema: Consideremos una partícula de masa  $m$  restringida a moverse en una trayectoria circular de radio  $r$  en el plano  $xy$ .



La energía total será igual a la energía cinética, ya que  $V = 0$  en cualquier punto:

$$E = T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}$$

Según la mecánica clásica, el vector momento angular alrededor del eje  $z$  (que es perpendicular al plano  $xy$ ) es:

$$J_z = \pm pr \rightarrow p = \frac{J_z}{r} \quad \text{y} \quad E = T = \frac{J_z^2}{2mr^2}$$

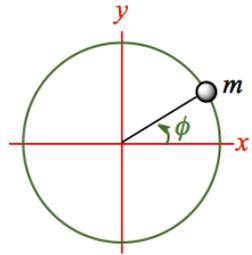
Y como el momento de inercia es  $I = mr^2$ :  $E = \frac{J_z^2}{2I}$

No todos los valores del momento angular están permitidos en mecánica cuántica. Tanto el momento angular como la energía de rotación están cuantizados.

## Movimiento de rotación

**En dos dimensiones:** partícula en un anillo

### Cuantización del momento angular



Ya vimos que:  $J_z = \pm pr$  y la relación de de Broglie establece que:  $p = \frac{h}{\lambda}$

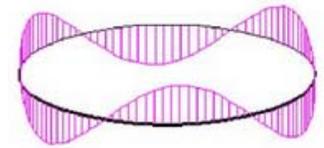
Entonces podemos expresar el momento angular como:  $J_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$  Los signos representan direcciones opuestas de la trayectoria

El momento angular aumenta cuando disminuye la longitud de onda de la partícula en una trayectoria circular de radio dado. Por lo tanto, si la longitud de onda está restringida a valores discretos, entonces también lo estará el momento angular.

Veamos entonces qué valores puede tomar la longitud de onda.

Supongamos que  $\lambda$  puede tomar cualquier valor. En ese caso,  $\Psi$  depende del Angulo azimutal ( $\phi$ ). Para  $\phi > 2\pi$ ,  $\Psi$  sigue cambiando, pero para un valor arbitrario de  $\lambda$  conduce a valores diferentes para puntos cuya coordenada angular solo difiere en  $2\pi$ . Esto no es aceptable ya que violaría la periodicidad (y continuidad) de  $\Psi$ .

Entonces solo algunos valores del momento angular son aceptables y tanto el momento angular como la energía de la partícula están cuantizados.

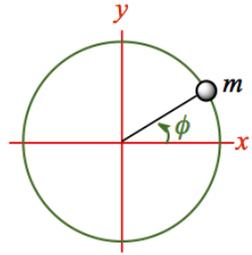


$$E = \frac{J_z^2}{2I}$$

## Movimiento de rotación

**En dos dimensiones:** partícula en un anillo

Cuantización del momento angular



Las longitudes de onda permitidas son:  $\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$  donde  $m_l$  es el número cuántico de momento angular y toma valores enteros, incluyendo el 0.

Entonces, el momento angular está limitado a los valores:

$$J_z = \pm \frac{\hbar r}{\lambda} = \pm \frac{m_l \hbar}{2\pi} \quad \text{con } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Los valores positivos corresponden a la rotación en sentido horario de las agujas del reloj (alrededor del eje  $z$ ) y los valores negativos a la rotación en sentido antihorario.

Y los valores permitidos de energía serán:

$$E = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$

Y las funciones de onda normalizadas:  $\Psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l \phi}}{\sqrt{2\pi}}$

La función de onda con  $m_l = 0$  será entonces:  $\Psi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

y tiene el mismo valor en todos los puntos del círculo.

**Justificación 9.5** Energías y funciones de onda de una partícula en un anillo

El hamiltoniano de una partícula de masa  $m$  en un plano y la ecuación de Schrödinger es dado por la ec. 9.10:

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

y la ecuación de Schrödinger es  $H\psi = E\psi$ , donde la función del ángulo  $\phi$ . Siempre es una buena idea usar coordenadas completas del sistema, por lo que se introducen las coordenadas donde  $x = r \cos \phi$  e  $y = r \sin \phi$ . Mediante procedimientos (Lecturas recomendadas) podemos escribir

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Sin embargo, dado que el radio de la trayectoria es fijo, variamos respecto a  $r$ . El hamiltoniano se simplifica

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

El momento de inercia  $I = mr^2$  ha aparecido de forma automática y puede escribirse

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

y la ecuación de Schrödinger es

$$\frac{d^2 \psi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi \tag{9.41}$$

Las soluciones generales de la ecuación ya normalizadas, son

$$\psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l \phi}}{(2\pi)^{1/2}} \quad m_l = \pm \frac{(2IE)^{1/2}}{\hbar} \tag{9.42}$$

En esta etapa del cálculo, la cantidad  $m_l$  es sólo un número adimensional.

Ahora seleccionamos las soluciones aceptables de entre estas soluciones generales imponiendo la condición de que la función de onda sea univaluada. Esto es, la función de onda  $\psi$  debe satisfacer una condición de contorno cíclica y coincidir en puntos separados por un giro completo:  $\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$ . Sustituyendo la función de onda general en esta condición, encontramos

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = \frac{e^{im_l(\phi + 2\pi)}}{(2\pi)^{1/2}} = \frac{e^{im_l \phi} e^{2\pi i m_l}}{(2\pi)^{1/2}} = \psi_{m_l}(\phi) e^{2\pi i m_l}$$

Dado que  $e^{i\pi} = -1$ , la relación es equivalente a

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = (-1)^{2m_l} \psi(\phi) \tag{9.43}$$

Puesto que se requiere que  $(-1)^{2m_l} = 1$ ,  $2m_l$  debe ser entero par (incluyendo el 0) positivo o negativo; por lo tanto,  $m_l$  debe ser un número entero:  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

### Justificación 9.6 Cuantización del momento angular

En el estudio del movimiento de traslación en una dimensión, vimos que los signos opuestos en las funciones de onda  $e^{ikx}$  y  $e^{-ikx}$  correspondían a direcciones opuestas del movimiento y que el momento lineal estaba dado por el autovalor del operador momento lineal. Las mismas conclusiones pueden plantearse aquí, pero ahora necesitamos los autovalores del operador momento angular. En mecánica clásica, el momento angular orbital  $\hat{l}_z$ , alrededor del eje  $z$  se

$$l_z = xp_y - yp_x$$

donde  $p_x$  es la componente del momento linealmente paralela al eje  $x$ . Los operadores para las dos están dados en la ec. 8.26, por lo que el operador a lo largo del eje  $z$ , que se denota con  $\hat{l}_z$ , es

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Si se expresa en términos de las coordenadas  $r$  y  $\phi$ , esta ecuación se escribe

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{9.46}$$

Con el operador momento angular disponible, podemos probar la función de onda en la ec. 9.38b. Sin tener en cuenta la constante de normalización, hallamos

$$\hat{l}_z \psi_{m_l} = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi_{m_l}}{d\phi} = im_l \frac{\hbar}{i} e^{im_l\phi} = m_l \hbar \psi_{m_l} \tag{9.47}$$

Esto es,  $\psi_{m_l}$  es una autofunción de  $\hat{l}_z$ , y corresponde al momento angular  $m_l \hbar$ . Cuando  $m_l$  es positivo, el momento angular es positivo (en sentido horario visto desde abajo). Estas características son el origen de la representación vectorial del momento angular, en que la magnitud se representa por la longitud de un vector y la dirección del movimiento por su orientación (Fig. 9.32).

## Movimiento de rotación

**En dos dimensiones:** partícula en un anillo

Principio de incertidumbre:

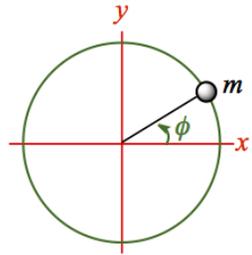
Para estimar la probabilidad de encontrar a la partícula en una determinada región del espacio circular calculamos la densidad de probabilidad:

$$\begin{aligned}\Psi_{m_l}^2(\phi) &= \Psi_{m_l}^*(\phi)\Psi_{m_l}(\phi) \\ &= \left(\frac{e^{im_l\phi}}{\sqrt{2\pi}}\right)^* \left(\frac{e^{im_l\phi}}{\sqrt{2\pi}}\right) = \left(\frac{e^{-im_l\phi}}{\sqrt{2\pi}}\right) \left(\frac{e^{im_l\phi}}{\sqrt{2\pi}}\right) = \frac{1}{2\pi}\end{aligned}$$

Como el resultado obtenido es independiente de  $\phi$ , la probabilidad de localizar a la partícula en una región particular del anillo es también independiente de  $\phi$ . O sea, la posición de la partícula está completamente indefinida. Conocer con precisión el momento angular implicará entonces eliminar la posibilidad de especificar la posición de la partícula.

El momento angular y el ángulo son un par de observables complementarios y no puede conocerse los valores de ambos simultáneamente con precisión arbitraria.

Son otro par de variables conjugadas, relacionadas por el principio de incertidumbre.

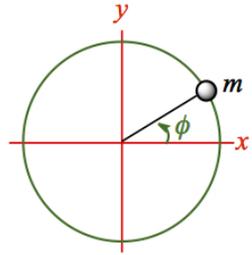


$$\Psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

## Movimiento de rotación

En dos dimensiones: partícula en un anillo

Resumiendo:



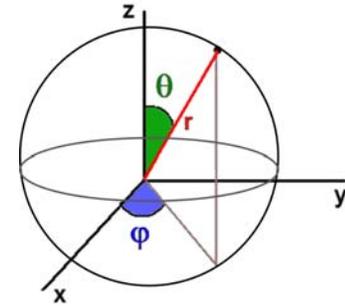
- La energía de una partícula restringida a moverse en un anillo está cuantizada por  $m_l$ .
- $m_l$  puede tomar valores  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$
- Los valores permitidos de la longitud de onda asociada son:  $\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$
- Los valores permitidos del momento angular son:  $J_z = \pm \frac{m_l \hbar}{2\pi}$
- Los valores permitidos de la energía son:  $E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$
- La energía de rotación es independiente del sentido de la rotación (depende del cuadrado de  $m_l$ ).
- Los estados con valores de  $\pm m_l$  son doblemente degenerados. El único estado no degenerado es el correspondiente a  $m_l = 0$ .
- Al aumentar el momento angular, aumenta el número de nodos de la función de onda.
- La longitud de onda disminuye con el aumento de  $m_l$ .

## Movimiento de rotación

En tres dimensiones: partícula en una esfera

El Hamiltoniano para una partícula confinada en una esfera de radio  $r$  es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$



Supongamos que en la superficie de la esfera la partícula puede moverse libremente. El potencial sobre la esfera será  $V=0$  y dentro o fuera será infinito. Sobre la esfera el radio es constante, la función de onda dependerá de los ángulos,  $\Psi(\theta, \phi)$ , y la ecuación de Schrödinger será:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Upsilon(\theta, \phi) = E \Upsilon(\theta, \phi)$$

$$\Upsilon(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

Las funciones de onda soluciones de esta ecuación son ortonormales y se conocen como armónicos esféricos:

$$Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_3^{\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$$

$$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^{\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$$

**Justificación 9.7** La técnica de separación de variables aplicada a la partícula en una esfera

El laplaciano en coordenadas dadas)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

donde el **legendriano**,  $\Lambda^2$  es

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

Puesto que  $r$  es constante, por derivación con respecto a  $r$  y:

$$\frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

o, dado que  $I = mr^2$ , como

$$\Lambda^2 \psi = -\varepsilon \psi \quad \varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

Para verificar que esta ecuación es separable sustituimos  $\psi = \Theta(\phi)\Phi(\theta)$

$$\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 (\Theta\Phi)}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial (\Theta\Phi)}{\partial \theta} \right) = -\varepsilon \Theta\Phi$$

Hemos utilizado el hecho de que la derivada de  $\Theta\Phi$  con respecto a  $\phi$  es  $\Theta \frac{d\Phi}{d\phi}$  y con respecto a  $\theta$  es  $\Phi \frac{d\Theta}{d\theta} + \Theta \frac{d\Phi}{d\theta}$ .

$$\frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = -\varepsilon \Theta\Phi$$

Dividimos por  $\Theta\Phi$ , multiplicamos por  $\sin^2 \theta$  y obtenemos:

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

El primer término de la izquierda sólo depende de  $\phi$  y los dos otros sólo dependen de  $\theta$ . Encontramos una situación similar cuando una partícula sobre una superficie rectangular (Justificación 9.3) y, por lo tanto, hallamos que la ecuación completa es separable. Así, si el primer término sea igual a la constante numérica  $-m_l^2$  (una constante en el futuro), las ecuaciones separadas quedan

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \quad \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \varepsilon \sin^2 \theta = m_l^2$$

La primera de estas dos ecuaciones es más complicada de resolver pero las soluciones son las *funciones asociadas de Legendre*. Las condiciones de contorno para un segundo número cuántico,  $l$ , que depende del número cuántico  $m_l$  en el futuro, que el intervalo de valores de  $l$  es  $l = 0, 1, 2, \dots$

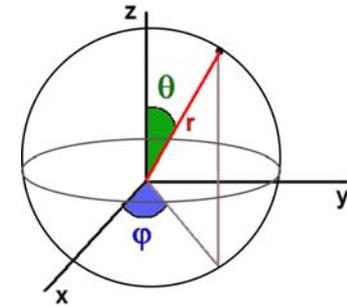
**Cuadro 9.3** Armónicos esféricos

| $l$ | $m_l$   | $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$   |
|-----|---------|---|
| 0   | 0       | $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$   |
| 1   | 0       | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$   |
|     | $\pm 1$ | $\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$                         |
| 2   | 0       | $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$                                |
|     | $\pm 1$ | $\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$            |
|     | $\pm 2$ | $\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$                        |
| 3   | 0       | $\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$                    |
|     | $\pm 1$ | $\mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$ |
|     | $\pm 2$ | $\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$           |
|     | $\pm 3$ | $\mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$                    |

En el cuadro 9.5, o más adelante, se introducen a pre-remos por el

# Movimiento de rotación

En tres dimensiones: partícula en una esfera



Primeros armónicos esféricos  
(función de onda):

$$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

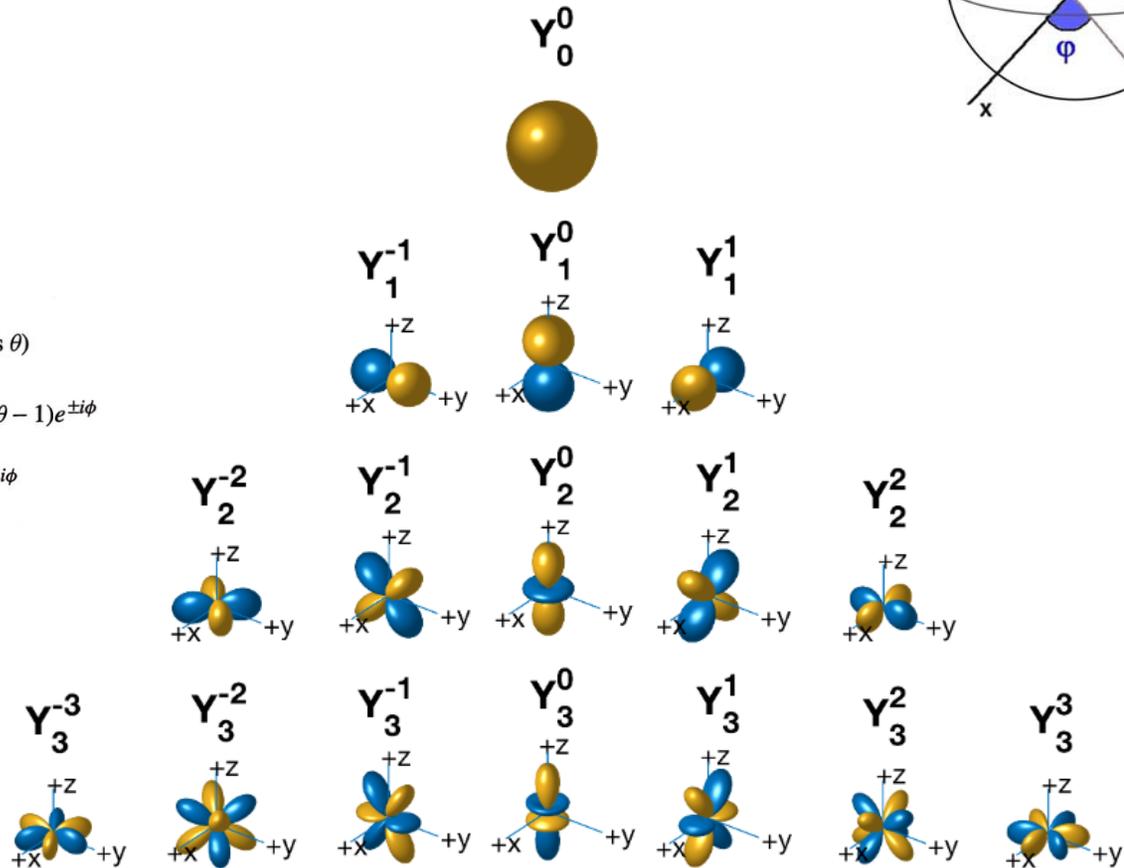
$$Y_3^{\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$$

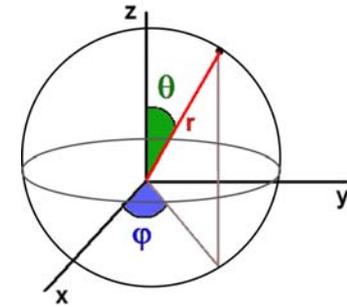
$$Y_2^{\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_3^{\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$$



# Movimiento de rotación

En tres dimensiones: partícula en una esfera



Primeros armónicos esféricos  
(densidad de probabilidad):

$$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^0 = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_3^{\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$$

$$Y_3^{\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_3^{\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$$

$$|Y_0^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_1^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^{\pm 1}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^{\pm 2}(\theta, \phi)|^2$$



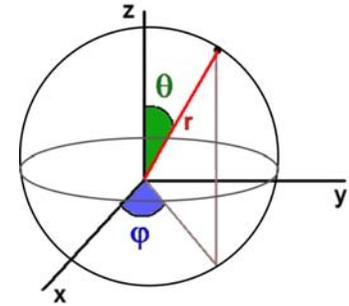
$$|Y_3^{\pm 3}(\theta, \phi)|^2$$



## Movimiento de rotación

En tres dimensiones: partícula en una esfera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\theta, \varphi) = E \Psi(\theta, \varphi)$$



Los autovalores de esta ecuación están cuantizados según:  $E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$   $l = 0, 1, 2, \dots$

Ya vimos que la energía de una partícula en rotación está relacionada clásicamente con su momento angular. En el caso de la partícula en la esfera la cuantización del momento angular viene dada por:

$$J = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Y los de su componente z, por:  $J_z = m_l \hbar$   $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

El número de nodos en la función de onda aumenta con  $l$  (a mayor momento angular, mayor energía cinética y funciones de variación más brusca).

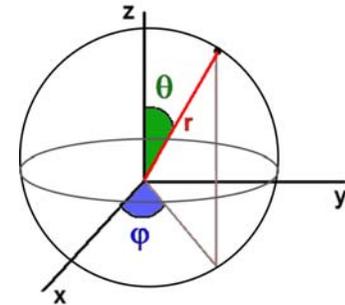
Los estados correspondientes a momentos angulares elevados alrededor del eje z son en los que más líneas nodales cortan el ecuador (una energía cinética elevada surge del movimiento paralelo al ecuador ya que la curvatura en esa dirección es más pronunciada).

## Movimiento de rotación

En tres dimensiones: partícula en una esfera [Cuantización espacial](#)

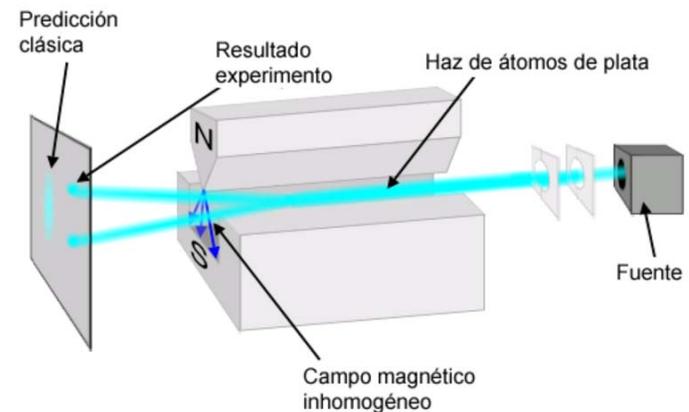
Que  $m_l$  esté cuantizado para cada valor de  $l$  ( $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) implica que  $J_z$  solo puede tomar  $2l+1$  valores para cada  $l$ .

$$J = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$
$$J_z = m_l \hbar$$



El vector que representa al momento angular tendrá que ser de longitud proporcional a su magnitud,  $l(l+1)^{1/2}$  unidades, y orientado de modo que su proyección sobre el eje  $z$  sea de longitud  $m_l$ . En términos clásicos, esto significa que el plano de rotación de la partícula solo puede tomar un conjunto discreto de orientaciones (la orientación de una partícula que gira está cuantizada).

El resultado mecánico cuántico de que una partícula que gira no puede tomar una orientación arbitraria con respecto a un eje determinado (por ejemplo, un eje definido por la dirección de un campo externo aplicado, eléctrico o magnético) se llama cuantización espacial y fue confirmada por el experimento de Stern-Gerlach.



## Movimiento de rotación

En tres dimensiones: partícula en una esfera [Componentes de J](#)

¿Por qué nos referimos siempre a la componente z del momento angular?

Veamos los operadores correspondientes a las diferentes componentes:

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad \hat{J}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad \hat{J}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Estos operadores no conmutan (pueden demostrarlo):

$$\left[ \hat{J}_x, \hat{J}_y \right] = i\hbar \hat{J}_z \quad \left[ \hat{J}_y, \hat{J}_z \right] = i\hbar \hat{J}_x \quad \left[ \hat{J}_z, \hat{J}_x \right] = i\hbar \hat{J}_y$$

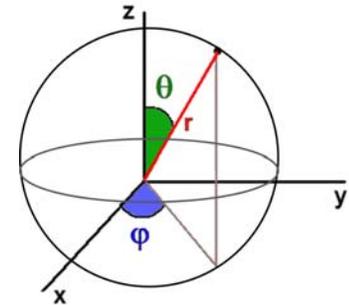
Por lo tanto, no podemos determinar más de un componente a la vez (excepto que  $l=0$ ). O sea, las componentes del momento angular son observables complementarios.

El operador para el cuadrado de la magnitud del momento angular es:  $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \hbar^2 \Lambda^2$

donde  $\Lambda^2$  es el operador legendriano:  $\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$

$\hat{J}^2$  sí conmuta con las componentes del momento angular:  $\left[ \hat{J}^2, \hat{J}_q \right] = 0 \quad q = x, y \text{ o } z$

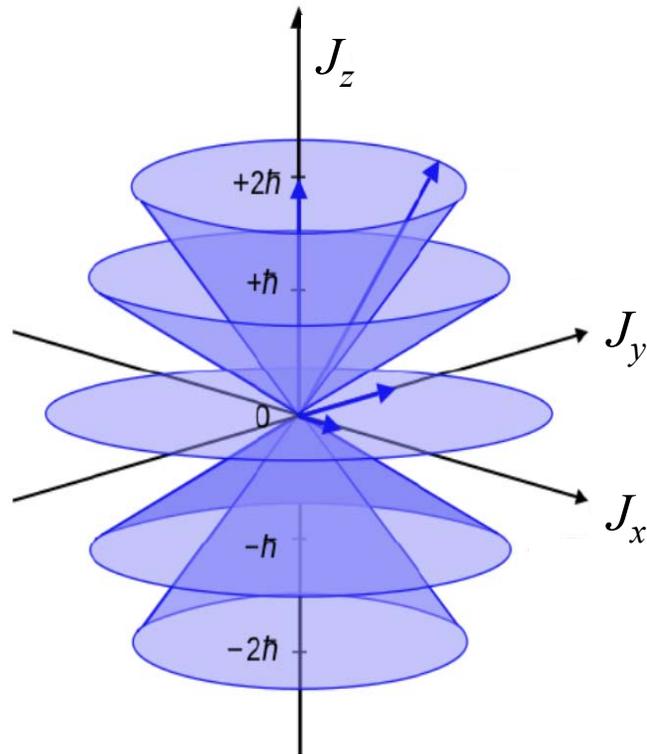
Resumiendo: podemos conocer simultáneamente, con precisión arbitraria, la magnitud del momento angular y una de sus componentes pero no dos componentes a la vez.



## Movimiento de rotación

En tres dimensiones: partícula en una esfera

Representación gráfica del vector momento angular para  $l=2$  ( $m_l=0, \pm 1, \pm 2$ )



El modelo vectorial del momento angular usa representaciones como las de esta figura.

Los conos están dibujados de manera que la longitud del vector representa la magnitud del momento angular.

El vector que representa el estado de momento angular puede pensarse como un vector con su extremo situado en cualquier punto de la abertura del cono.

Por tanto aunque cada cono tiene una proyección definida (de  $m_l$  unidades) sobre el eje  $z$ , que representa el valor de  $L_z$ , las proyecciones de  $l_x$  y  $l_y$  están indefinidas.

### Ejemplo 9.4 Cálculo de la frecuencia de una transición rotacional molecular

Bajo ciertas circunstancias, es razonable describir la rotación de moléculas diatómicas con el modelo de una partícula en una esfera. Considere por ejemplo, la rotación de la molécula de  ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$ : debido a la gran diferencia de masas, podemos pensar que el átomo de  ${}^1\text{H}$  orbita alrededor de un punto fijo en la molécula a una distancia de  $r = 160$  pm, la distancia de enlace  $\epsilon$  del  ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$  es entonces de  $I = m_{\text{H}}r^2 = 4,288 \times 10^{-47}$

$$\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(1,05457 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{2 \times (4,288 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2)} = 1,297 \times 10^{-22} \text{ J}$$

o  $0,1297$  zJ. Esta energía corresponde a  $78,09 \text{ J mol}^{-1}$ . De la ec. 9.53, los primeros niveles de energía rotacional son por lo tanto  $0$  ( $l = 0$ );  $0,2594$  zJ ( $l = 1$ );  $0,7782$  zJ ( $l = 2$ ), y  $1,556$  zJ ( $l = 3$ ). Las degeneraciones de estos niveles son 1, 3, 5 y 7, respectivamente (proveniente de  $2l + 1$ ), y las magnitudes del momento angular de la molécula son  $0$ ,  $2^{1/2}\hbar$ ,  $6^{1/2}\hbar$ , y  $(12)^{1/2}\hbar$  (de la ec. 9.54a). Se desprende de nuestros cálculos que los niveles  $l = 0$  y  $l = 1$  están separados por  $\Delta E = 0,2594$  zJ. Se puede provocar una transición entre estos niveles de rotación de la molécula por emisión o absorción de un fotón de una frecuencia dada por la condición de la frecuencia de Bohr (ec. 8.10):

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2,594 \times 10^{-22} \text{ J}}{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 3,915 \times 10^{11} \text{ Hz} = 391,5 \text{ GHz}$$

### Ejercicio: rotación

La radiación de esta frecuencia pertenece a la región de microondas del espectro electromagnético; por ello, el estudio de las rotaciones moleculares normalmente se realiza mediante espectroscopia de microondas. Dado que las energías de transición dependen del momento de inercia, la espectroscopia de microondas es una técnica muy precisa para la determinación de distancias de enlace. Analizaremos los espectros rotacionales más adelante, en el Capítulo 13.

### Ejercicio 3

Repita el cálculo para la molécula  ${}^2\text{H}^{127}\text{I}$  (misma longitud de enlace que en  ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$ ).

# Movimiento de rotación

## Momento angular de espín

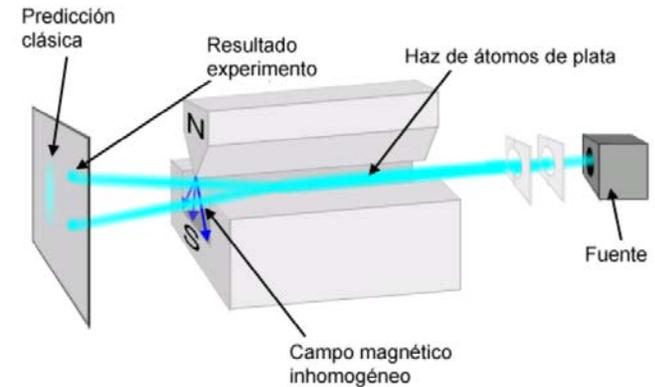
Stern y Gerlach observaron dos bandas de átomos de Ag en su experimento. Esta observación parece estar en conflicto con una de las predicciones de la mecánica cuántica, ya que un momento angular  $l$  da origen a  $2l+1$  orientaciones (para que fueran 2 orientaciones,  $l$  tendría que valer  $\frac{1}{2}$  lo que contradice que  $l$  debe ser entero).

Este conflicto fue resuelto con la sugerencia de que el momento angular que observaban no tenía origen orbital (el movimiento de un electrón alrededor de su núcleo atómico) sino que surgía a partir del movimiento del electrón alrededor de su propio eje. Este momento angular intrínseco del electrón es llamado espín. La explicación de la existencia del espín se obtuvo cuando Dirac combinó la mecánica cuántica con la relatividad especial para establecer la mecánica cuántica relativista.

El espín de un electrón no tiene que satisfacer las mismas condiciones de contorno que las partículas que se mueven alrededor de un punto central, de manera que el número cuántico para el momento angular de espín está sujeto a restricciones diferentes. El número cuántico de espín se representa con la letra  $s$  (al igual que  $l$  no puede ser negativo) y el número cuántico magnético de espín (que representa la proyección sobre el eje  $z$ ) con  $m_s$ .

La magnitud del momento angular de spin es:  $\hbar\sqrt{s(s+1)}$

Y la componente  $m_s \hbar$  está restringida a  $2s + 1$  valores ( $m_s = s, s-1, s-2, \dots, -s$ )



## Movimiento de rotación

### Momento angular de espín

El análisis detallado del espín de una partícula es complejo y muestra que esta propiedad no debe ser tomada como un movimiento de rotación real. Es mejor considerar que el espín es una propiedad intrínseca, como la masa y la carga. Sin embargo, esta imagen puede ser muy útil cuando se usa con cuidado.

Para el electrón solo está permitido el valor de  $s = \frac{1}{2}$ , correspondiente a un momento angular de magnitud  $\hbar(\frac{3}{4})^{1/2}$ . Para todos los electrones tiene el mismo valor.

El espín puede estar orientado en  $2s + 1 = 2$  direcciones diferentes. Una orientación corresponde a  $m_s = \frac{1}{2}$  (este estado a menudo se identifica por  $\alpha$  o  $\uparrow$ ); la otra orientación corresponde a  $m_s = -\frac{1}{2}$  (representado como  $\beta$  o  $\downarrow$ ).

El resultado del experimento de Stern-Gerlach puede explicarse si suponemos que cada átomo de Ag posee un momento angular debido al espín de un electrón individual, entonces las dos bandas de átomos corresponden a las dos orientaciones de espín posibles. Recordemos que Ag:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ .

Otras partículas elementales también tienen espín característico. Protones y neutrones son partículas de espín semi-entero ( $s = \frac{1}{2}$ ). Debido a que sus masas son mayores que la masa de un electrón, aunque tengan el mismo momento angular de espín, la imagen clásica es que estas partículas girarían alrededor de sí mismas más lentamente que un electrón.

## Movimiento de rotación

### Momento angular de espín

Algunas partículas elementales tienen  $s = 1$ . Por lo tanto su momento angular intrínseco es de magnitud  $\hbar (2)^{1/2}$ . Para los propósitos de este curso, la partícula más importante con  $s = 1$  es el fotón.

Las partículas con espín sementero se llaman fermiones y las de espín entero (incluyendo 0) se llaman bosones.

Es una característica fundamental de la naturaleza que todas las partículas elementales que constituyen la materia sean fermiones mientras que las partículas responsables de las fuerzas que ligan a los fermiones entre si son bosones.

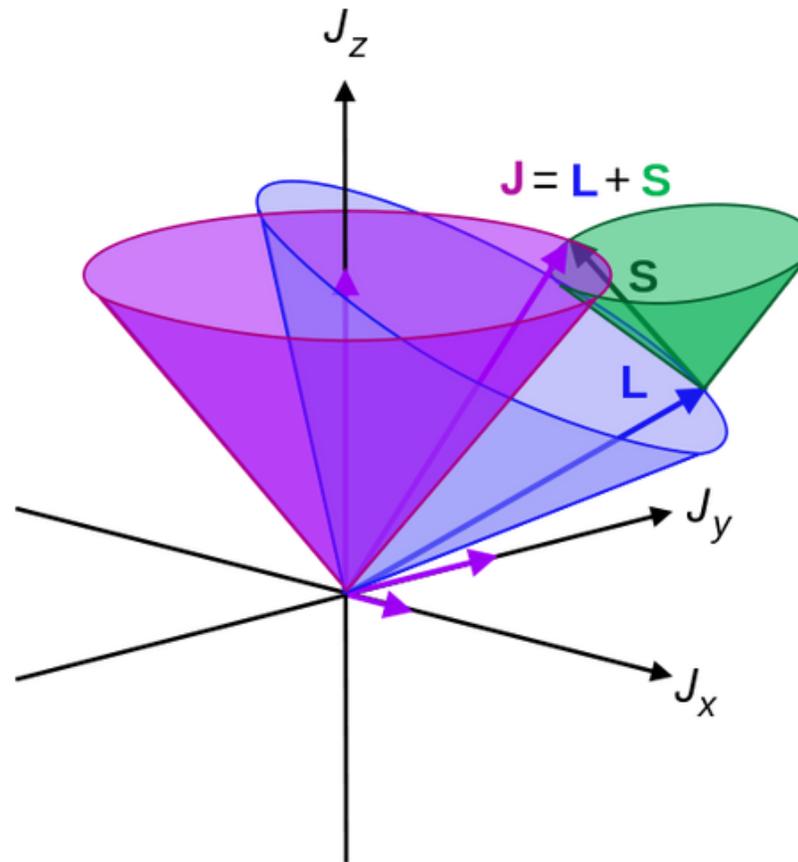
Por ejemplo, los fotones transmiten la fuerza electromagnética que liga a las partículas cargadas entre si. Por lo tanto, la materia es un conjunto de fermiones que se mantiene unido por fuerzas transportadas por bosones.

El momento angular total es la suma del momento angular orbital y el momento angular de espín:  $J = L + S$

# Movimiento de rotación

## Momento angular

Representación gráfica de la descomposición del vector momento angular total en sus componentes orbital y de espín (J en morado, L en azul, S en verde).



## Movimiento de rotación

### Momento angular

Cuadro resumen (representación separada de componentes):

| Número cuántico         | Símbolo | Valores                    | Determina                          |
|-------------------------|---------|----------------------------|------------------------------------|
| Momento angular orbital | $l$     | $0, 1, 2, \dots$           | Magnitud, $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$  |
| Magnético               | $m_l$   | $l, l-1, \dots, -l$        | Componente en el eje z, $m_l\hbar$ |
| Espín                   | $s$     | $\frac{1}{2}$              | Magnitud, $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$  |
| Magnético de espín      | $m_s$   | $\pm\frac{1}{2}$           | Componente en el eje z, $m_s\hbar$ |
| Total                   | $j$     | $l+s, l+s-1, \dots,  l-s $ | Magnitud, $\{j(j+1)\}^{1/2}\hbar$  |
| Magnético total         | $m_j$   | $j, j-1, \dots, -j$        | Componente en el eje z, $m_j\hbar$ |

## **Apéndice 1:**

Solución de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico:

El potencial del oscilador armónico en una dimensión corresponde a la siguiente expresión matemática:

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (1)$$

donde  $k$  es la constante de la fuerza del oscilador. El Hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

y la ecuación de Schrödinger es:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2)$$

Esta ecuación puede ser escrita como:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi + (\alpha - \beta^2 x^2) \Psi = 0 \quad (3)$$

donde

$$\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (4)$$

y

$$\beta^2 = \frac{mk}{\hbar^2} \quad (5)$$

El método comunmente empleado para resolver ecuaciones lineales y homogéneas como la ec. 3 es el siguiente:

(1) *Encontrar la solución asintótica (para valores grandes de  $|x|$ )*

Como  $E$  es un número finito, para cualquier valor de  $E$  es posible encontrar un valor de  $|x|$  tal que, para todos los valores de  $|x|$  mayores que  $E$ , se cumpla que:

$$\alpha \ll \beta^2 x^2$$

Entonces la ec. 3 adquiere una forma más sencilla:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \beta^2 x^2 \Psi \quad (6)$$

que admite soluciones de tipo exponencial,  $e^{ax^2}$ . Derivando la función de ensayo y substituyendo en la ec. 6:

$$2ae^{ax^2} + 4a^2x^2e^{ax^2} = \beta^2x^2e^{ax^2}$$

Para la solución asintótica, el primer término del miembro de la izquierda es despreciable. Se obtiene

$$a = \pm \frac{\beta}{2}$$

y la solución es:

$$\Psi = c_1 e^{\frac{\beta}{2}x^2} + c_2 e^{-\frac{\beta}{2}x^2}$$

El primer término de esta función tiende a infinito para  $|x| \rightarrow \infty$ , de modo que no cumple con el postulado I y es necesario eliminarlo imponiendo la condición  $c_1 = 0$ . Finalmente,

$$\Psi = N e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \quad (7)$$

es la solución asintótica correcta.

(2) *Introducción en la solución de un polinomio en  $x$*

Para modificar la función asintótica de manera que sea válida en todo el espacio ( $-\infty < x < \infty$ ), se postula una nueva función:

$$\Psi = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} f(x) \quad (8)$$

donde  $f(x)$  es un polinomio en  $x$  del cual hay que determinar los coeficientes. Substituyendo en la ec. 3 se obtiene:

$$f'' - 2\beta x f' + (\alpha - \beta)f = 0 \quad (9)$$

donde  $f'$  y  $f''$  son las derivadas primera y segunda de  $f(x)$ , respectivamente. La ec. 9 es exactamente análoga a una ecuación bien conocida en matemáticas, la *ecuación diferencial de Hermite*, cuyas soluciones son los *polinomios de Hermite*:  $H_v(\xi)$ . Los primeros polinomios de Hermite son:

$$H_0(\xi) = 1 \quad (10) \qquad H_3(\xi) = 4\xi^2 - 2 \quad (12)$$

$$H_1(\xi) = 2\xi \quad (11) \qquad H_4(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi \quad (13)$$

donde 
$$\xi = \sqrt{\beta}x \quad (14)$$

Es importante notar que estos polinomios son, alternadamente, funciones pares e impares, es decir que contienen solamente potencias de la misma paridad.

Algunas propiedades importantes útiles de los polinomios de Hermite son las siguientes:

$$\xi H_v(\xi) = \frac{1}{2}H_{v+1}(\xi) + vH_{v-1}(\xi) \quad (15)$$

$$\frac{dH_v(\xi)}{d\xi} = 2vH_{v-1}(\xi) \quad (16)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2} dx = \sqrt{\pi}2^v v! \quad \text{si } v = m \quad (17)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2} dx = 0 \quad \text{si } v \neq m \quad (18)$$

Se demuestra que las soluciones son aceptables si cumplen la condición:

$$\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2v \quad (19)$$

donde  $v$  es un número entero. Substituyendo  $\alpha$  y  $\beta$  por sus valores respectivos se obtiene la condición de cuantificación de los niveles de energía del oscilador armónico:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (20)$$

Y las funciones de onda normalizadas son:

$$\Psi_v(x) = \left(\frac{1}{2^v v!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right)^{1/2} H_v(x) e^{-\frac{\beta x^2}{2}} \quad (21)$$