

**Aplicación de la ecuación de Schrödinger en el estudio del movimiento
de moléculas diatómicas**

Douglas Andrés Bueno Barbosa

**Director
Dr. Alexander Parada Valencia**

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Cali, Colombia
2019**

**Aplicación de la ecuación de Schrödinger en el estudio del movimiento
de moléculas diatómicas**

Douglas Andrés Bueno Barbosa

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título
de: Químico**

**Director
Dr. Alexander Parada Valencia**

**Línea de Investigación:
Aplicaciones de conceptos teóricos relacionados con la Física, las
Matemáticas y la Estadística**

**Grupo de Investigación:
Grupo de investigación en Física, Estadística y Matemáticas (GIFEM)**

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Ciudad, Colombia
2019**

IMPACTOS

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
Económico		
Responsabilidad social		
Científico	Artículo científico sometido para publicación en una revista internacional cuartil Q4	Comunidad Académica y Científica en General
Indicadores de Gestión		
Tecnológico		
Técnico		
Ambiental		
Social		
Cultural		

*Incluir los productos obtenidos derivados de la investigación como: apropiación social del conocimiento, generación de nuevo conocimiento entre otros.

APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER EN EL ESTUDIO DEL MOVIMIENTO DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS

Douglas Andres Bueno Barbosa¹, Alexander Parada Valencia²

¹ Estudiante de Química, e-mail: douglas.bueno00@usc.edu.co

² Doctor en Física, Docente de Dedicación Exclusiva. Email autor de correspondencia: alexander.parada00@usc.edu.co

Universidad Santiago de Cali. Grupo de Investigación en Física, Estadística y Matemáticas (GIFEM). Facultad de Ciencias Básicas. Universidad Santiago de Cali. Campus Pampalinda Calle 5 # 62-00. Santiago de Cali. Colombia.

RESUMEN

Comprender los fenómenos fisicoquímicos que ocurren a nivel subatómico es factor fundamental para entender el comportamiento de la materia a estas escalas de energía. Es necesario hacer uso de la ecuación de Schrödinger para modelar de forma aproximada el movimiento de los átomos que componen una molécula. Durante el desarrollo de este trabajo de grado, se abordó el estudio de la ecuación de Schrödinger y su aplicación en el movimiento de moléculas diatómicas. A través de la cual se describe el potencial de interacción, así como las energías traslacionales, rotacionales y vibracionales de dichas moléculas. De igual forma se estudia el Hamiltoniano en forma general, y particularmente para la molécula de hidrógeno. De esta manera se establecieron las bases para abordar el estudio de algunas moléculas, acerca de las cuales hasta la culminación de este trabajo, no se había presentado un estudio general ni detallado en la literatura, como la molécula de BrCl para la cual se realizó este análisis fenomenológico.

Palabras clave: *Movimiento; Diatomico; Hamiltoniano*

APPLICATION OF THE SCHRÖDINGER EQUATION ON THE STUDY OF THE DIATOMIC MOLECULES

ABSTRACT

Understanding the physiochemical phenomenon at the subatomic level is very important in order to know the behaviour of the matter these energy scales. It is necessary to use the Schrödinger equation in the order to describe chemical and physically the molecules. Throughout of the development of this work, we addressed the study of the Schrödinger equation and applications in the movement of diatomic molecules. The interaction potential is described by this equation, as well as the translational, rotational and vibrational energies of each molecule. Likewise, the Hamiltonian is studied in a general way, and particularly for the hydrogen molecule. We learned the main knowledge relating with Quantum Chemical and after that we focus in the study of some diatomic molecules no studied in the literature until now. Then, a phenomenological study was carried out for the BrCl molecule.

Keywords: *Move; Diatomic; Hamiltonian*



1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las interacciones fisicoquímicas a nivel subatómico requiere de una comprensión detallada del Hamiltoniano que describe dichas interacciones. La Química Cuántica es la herramienta que se usa para expresar este tipo de Hamiltonianos. A nivel molecular, las soluciones para moléculas compuestas por más de dos átomos se hallan mediante análisis numéricos y computacionales extensos [1]. Sin embargo, para algunas moléculas diatómicas es posible encontrar una solución analítica. En el caso de moléculas diatómicas, como por ejemplo, el hidrogeno molecular, es posible obtener una solución analítica bajo ciertas aproximaciones; por otro lado al considerar moléculas más complejas se requiere de aplicar métodos numéricos, los cuales son mucho más efectivos que plantear una solución analítica prácticamente imposible de lograr. El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo a través de los siguientes pasos: primero se estudia el Hamiltoniano general para una molécula diatómica, se realiza la aproximación de Born-Oppenheimer para simplificar el Hamiltoniano y poder separar los movimientos electrónicos y nucleares. Posteriormente se obtiene la expresión del movimiento nuclear, donde se parte de una ecuación que describe la interacción entre dos partículas, para llegar a dos ecuaciones independientes, las cuales describen cada una de las partículas. Luego se separan los movimientos traslacionales e interno y se realiza un cambio de coordenadas cartesianas a esféricas, donde se aplican las aproximaciones del oscilador armónico y del rotor rígido. Después se obtienen las expresiones de energía vibracional y rotacional, definiendo así la energía total molecular como la suma de la energía traslacional, potencial, rotacional y vibracional [2]. Finalmente la función de onda nuclear se define como el producto de la función del movimiento traslacional y la función del movimiento relativo interno de los núcleos. El trabajo se aborda con el estudio de una de las moléculas más sencillas, como lo es la molécula de hidrógeno, para la cual se obtiene el Hamiltoniano de interacción, incluyendo cada uno de los términos de energía mencionados anteriormente. Asimismo, se obtienen soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger (ES) para dicha molécula, las respectivas curvas de potencial, y las expresiones matemáticas que corresponden a los términos de energía vibracional y rotacional. Finalmente, haciendo uso del programa Excel, se obtienen cada uno de los valores numéricos que representan dichas energías. Una vez comprendido el desarrollo cuántico empleado en la molécula de hidrógeno, se procede a abordar el estudio de otro tipo de molécula como la de BrCl, acerca de la cual aun no se encontraba información a nivel cuántico en libros o artículos de investigación sobre este estudio teórico.

2. METODOLOGÍA

Para abordar el estudio de la ecuación de Schrödinger aplicada a moléculas diatómicas, primero realizamos un estudio general de dicha ecuación describiendo moléculas poliatómicas. Este tratamiento se presenta en el Apéndice A.1. Una vez entendidos los conceptos generales, se continúa con el estudio de las moléculas diatómicas bajo la ecuación de Schrödinger nuclear; esta se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger nuclear poliatómica [1,2] (ver Apéndice A.1, ecuación (A.19)) y esta dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\beta} \nabla_\beta^2 + U(q_\alpha) \right] \psi_N(q_\alpha) = E \psi_N(q_\alpha) \quad (1)$$

Donde q_α son las coordenadas nucleares $(X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha, X_\beta, Y_\beta, Z_\beta)$.



La ecuación de Schrödinger compuesta por el Hamiltoniano nuclear \hat{H}_N y la energía total E de la molécula, factorizados por la función de onda nuclear $\psi_N(q_\alpha)$ que depende de las coordenadas nucleares de los átomos enlazados, es:

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (2)$$

La forma de la ecuación (1) permite realizar un tratamiento que también es utilizado para el átomo de hidrógeno (compuesto por dos partículas) [5]. Es decir, La ecuación de Schrödinger de dos partículas se reduce a un sistema de dos ecuaciones para una partícula [1], cuya masa total es la masa reducida del sistema, este desarrollo se puede encontrar en el Apéndice A.2. Las ecuaciones correspondientes al movimiento traslacional y al movimiento interno de los núcleos se derivan de las ecuaciones (A.45) y (A.46), respectivamente y son:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi_{tras}(R) = E_{tras} \psi_{tras}(R) \quad (3)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + U(r) \right] \psi_{int}(r) = E_{int} \psi_{int}(r) \quad (4)$$

La ecuación de Schrödinger para el movimiento interno de los núcleos (ecuación (4)), es idéntica a la ecuación del movimiento de una partícula de masa μ , sujeta a un potencial de simetría esférica $U(r)$ o a una energía potencial $U(x, y, z)$, por lo tanto se utilizan coordenadas esféricas polares (r, θ, ϕ) que permiten la identificación de movimientos vibracionales asociados a la coordenada radial r (la coordenada radial es la distancia internuclear $r_{\alpha\beta}$) y los movimientos rotacionales asociados a coordenadas angulares θ, ϕ [2]. Se expresa el operador laplaciano de la ecuación (4) en coordenadas esféricas polares [7] con sustitución del operador del momento angular orbital \hat{L}^2 [8], este desarrollo se ha llevado a cabo en el Apéndice A.3, siendo este operador (ecuación (A.54)):

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2\partial}{r\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación (5) en la ecuación de Schrödinger para el movimiento internuclear (ecuación (4)) se obtiene la siguiente expresión:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + U(r) \right] \psi_{int}(r, \theta, \phi) = E_{int} \psi_{int}(r, \theta, \phi) \quad (6)$$

A partir de la ecuación (6) se obtiene la ecuación de Schrödinger de forma radial; es decir se reduce la ecuación (6) a una ecuación que dependa únicamente de coordenada radial r , este desarrollo se detalla en el apéndice A.4. La ecuación de Schrödinger con dependencia radial es (ecuación (A.68)):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U(r) \right] S(r) = E_{int} S(r) \quad (7)$$

La solución de la anterior ecuación nos permite encontrar las energías rotacionales y vibracionales de la molécula, cuya solución exacta requiere de cálculos extensos; sin embargo, es posible utilizar métodos aproximados para resolverla, esto es realizando la aproximación del oscilador armónico y del rotor rígido; este desarrollo se muestra en el apéndice A.5; De acuerdo a esto, la energía roto-vibracional se define haciendo uso de las ecuaciones (A.74) y (A.78) esta es:

$$E_{v,J} = (v + 1/2)h\nu_e + J(J + 1)hB_e \quad (8)$$

Siendo B_e la constante rotacional,

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2} \quad (9)$$



Las aproximaciones del rotor rígido y del oscilador armónico son aplicables para estados de vibración y rotación poco excitados y cercanos al fundamental. Para estados mayores es necesario adicionar mas términos de los desarrollos de las series de Taylor mostradas en el apéndice A.5 (ecuaciones (A.69) y (A.73)); donde se aplica la teoría de perturbaciones para calcular las funciones de onda y las energías de vibración y rotación [2]. Para obtener el potencial efectivo y el termino de energía rotacional, utilizamos los términos de orden tres y cuatro del desarrollo de la serie de Taylor (ecuación (A.69)) y los términos lineal y cuadrático del desarrollo de la serie de Taylor representada en la ecuación (A.73), por tanto:

$$U(r) \approx U(r_e) + \frac{k_e}{2}x^2 + k_3x^3 + k_4x^4, \quad \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \approx (J+1)hB_e + k_1x + k_2x^2 \quad (10)$$

Donde las constantes de fuerza k_1, k_2, k_3, k_4 mostrados en la ecuación (10) se expresan como:

$$k_1 = -\frac{2J(J+1)hB_e}{r_e}, \quad k_2 = \frac{3J(J+1)hB_e}{r_e^2}, \quad k_3 = \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3U(r)}{dr^3} \right|_{r_e}, \quad k_4 = \frac{1}{4!} \left. \frac{d^4U(r)}{dr^4} \right|_{r_e} \quad (11)$$

Ahora reemplazamos los términos de la ecuación (10) en la ecuación de Schrödinger radial (ecuación (7)) despreciando el termino $U(r_e)$ (de aquí en adelante) para una sola curva de potencial y estado electrónico basal; de donde se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}k_ex^2 + J(J+1)hB_e + k_1x + k_2x^2 + k_3x^3 + k_4x^4 \right] S(x) = E_{int}S(x) \quad (12)$$

La ecuación anterior se debe resolver utilizando métodos perturbativos correspondientes a un oscilador armónico y a un rotor rígido, haciendo uso de los desarrollos en series de Taylor expresados en las ecuación (10), (este desarrollo perturbativo se encuentra detallado en la referencia [2]). La ecuación de la energía roto-vibracional es la siguiente:

$$E_{v,J} = (v+1/2)h\nu_e + J(J+1)hB_e + \frac{3hB_eJ(J+1)(v+1/2)}{\alpha r_e^2} + \frac{k_43(2v^2+2v+1)}{4\alpha^2} \dots \\ - \frac{k_3^2(30v^2+30v+11)}{8\alpha^2h\nu_e} - \frac{2hB_e^2[J(J+1)]^2}{\alpha r_e^2\nu_e} + \frac{6B_ek_3(v+1)J(J+1)}{\alpha^2r_e\nu_e} \quad (13)$$

Las energías de vibración y rotación generalmente son expresadas en números de onda $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). La relación entre la energía y el numero de onda se basa en la siguiente expresión:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = E_{v,J}/hc \quad (14)$$

Por lo tanto, la ecuación (13) se divide entre hc para quedar expresada en números de onda, y sustituyendo términos de esta ecuación por constantes espectroscópicas, queda la siguiente ecuación:

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = w_e(v+1/2) + B_eJ(J+1) - w_ex_e(v+1/2)^2 - \alpha_e(v+1/2)J(J+1) - D_c[J(J+1)]^2 \quad (15)$$

Las constantes espectroscópicas están definidas a través de las siguientes expresiones [2]:

$$w_e = \frac{\nu_e}{c} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k_e}{\mu} \right)^2, \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2\mu r_e^2 c}, \quad w_ex_e = \frac{6B_e^2 r_e^4}{w_e^2 hc} \left[\frac{5B_ek_3^2 r_e^2}{w_e^2 hc} - k_4 \right], \\ \alpha_e = -\frac{6B_e^2}{w_e} \left[1 + \frac{4k_3B_er_e^3}{hcw_e^2} \right], \quad D_c = \frac{4B_e^3}{w_e^2} \quad (16)$$

Se puede representar el potencial efectivo de una molécula diatómica usando la función de potencial del oscilador armónico; estas es [11,2]:



$$U(r) = \frac{1}{2}k_e(r - r_e)^2 \quad (17)$$

Donde k_e es la constante de fuerza que determina el ancho del potencial del oscilador. Reemplazando el término k_e de la ecuación (A.80) (ver apéndice A.5) en la ecuación (17), se obtiene la función de potencial siguiente:

$$U(r) = 2\pi^2\nu_e^2\mu(r - r_e)^2 \quad (18)$$

Donde k_e se define como:

$$k_e = 4\pi^2\nu_e^2\mu \quad (19)$$

Finalmente la función de potencial efectivo (ecuación (18)) depende de la frecuencia de vibración en equilibrio ν_e y de la masa reducida μ del sistema molecular. Una función que representa de forma aproximada el potencial efectivo real de una molécula diatómica es la función de Morse [1,2],

$$U(r) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (20)$$

Donde D_e es la energía de disociación de la molécula (ver apéndice A.1, ecuación (A.9)), a es un parámetro que ajusta las curvaturas de atracción y repulsión del potencial y es análogo del término k_e de la ecuación (17). Reemplazando la expresión (20) en la ecuación (A.70) (ver apéndice A.5), y resolviendo la derivación, se obtiene la siguiente expresión [1]:

$$k_e = 2D_e a^2 \quad (21)$$

Ahora sustituimos la expresión (21) en la ecuación (19), y despejamos el término a , para obtener la siguiente ecuación [1]:

$$a = 2\pi\nu_e \left[\frac{\mu}{2D_e} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

La expresión (21) relaciona las funciones de potencial de las ecuaciones (17) y (20) de acuerdo a los términos k_e y a ; permitiendo así, determinar diferencias y similitudes entre estas funciones al representar gráficamente la energía potencial efectiva y las energías vibracionales de una molécula diatómica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados referentes al estudio de la molécula diatómica de hidrógeno (H_2), como base para abordar el análisis de moléculas más complejas.

La molécula de hidrógeno, esta compuesta por dos átomos de hidrógeno enlazados entre si; el total de las partículas del sistemas son 2 protones y 2 electrones. Se obtuvieron las representaciones gráficas del potencial del oscilador armónico (ecuación (18)) y del potencial de Morse (ecuación (20)) de dicha molécula. Se utilizaron los siguientes valores para la energía de disociación $D_e = 104,204 \text{ Kcal/mol} \approx 4,5187 \text{ eV}$, la constante espectroscópica $w_e = 4401,2 \text{ cm}^{-1}$, y la distancia internuclear de equilibrio $r_e = 0,74 \text{ \AA}$, en concordancia con la referencia [12]. La masa reducida del sistema nuclear para el H_2 en unidades atómicas es expresada de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{1,014049u^2}{2,014u} = 0,5035u \quad (23)$$

Ahora reemplazamos el valor de w_e en la primera expresión de la ecuación (16), para obtener ν_e y este valor lo sustituimos en la ecuación del potencial del oscilador armónico (ecuación (18)).



Sustituyendo la frecuencia de vibración en la ecuación (22), se obtiene el potencial de Morse. La forma de los potenciales correspondientes al oscilador armónico y de Morse se muestran en las Figura 3.

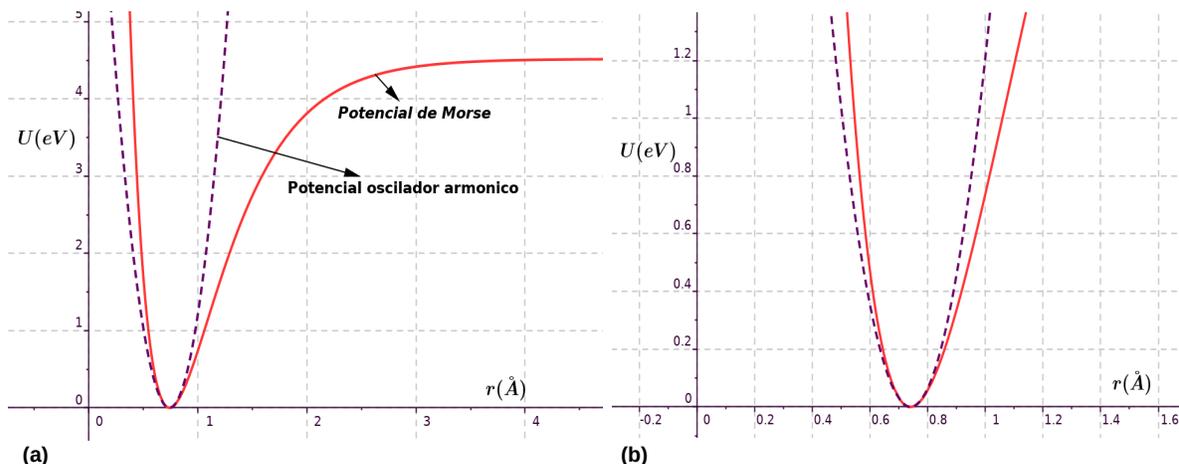


Figura 3. Curvas de los potenciales de Morse y del oscilador armónico (en unidades de electron-volt) como una función de la distancia internuclear (en unidades de Amstrongs), para la molécula de H_2 . La Figura 3 (a) representa los potenciales en una vista general y la Figura 3 (b) representa un “zoom” alrededor de los mínimos de potencial.

El termino de energía vibracional, que incluye la anarmonicidad en la oscilación se define a partir de la ecuación (15), haciendo uso de los términos que contienen únicamente número cuántico vibracional, y si multiplicamos por hc dichos términos, se obtiene:

$$E_v = hc [w_e(v + 1/2) - w_e x_e (v + 1/2)^2] \quad (24)$$

Sustituyendo el termino $w_e x_e$ definido por la ecuación (16) en la expresión (24), se obtiene el siguiente resultado:

$$E_v = hc \left[w_e(v + 1/2) - \left[\frac{6B_e^2 r_e^4}{w_e^2 hc} \left(\frac{5B_e k_3^2 r_e^2}{w_e^2 hc} - k_4 \right) \right] (v + 1/2)^2 \right] \quad (25)$$

Para el potencial del oscilador armónico, los valores de las derivadas tercera y cuarta de la función son cero, por tanto los valores de k_3 y k_4 dados por la ecuación (10), equivalen a cero. Entonces la ecuación (25) se reduce a la ecuación de la energía del oscilador armónico:

$$E_v = hcw_e(v + 1/2) \quad (26)$$

En la ecuación (24), hemos tomado el valor $w_e x_e = 121,3 cm^{-1}$ para la constante espectroscópica, de acuerdo con la referencia [12]. Finalmente encontramos los valores numéricos correspondientes a las energías vibracionales, donde se utilizan las ecuaciones (24) y (26). Los resultados se muestran en la Tabla 1.



Tabla 1. Valores numéricos de las energías vibracionales para diferentes valores del número cuántico v de la molécula H_2 . En la segunda columna se muestran los valores de energía para un oscilador armónico cuántico, y en la tercera columna, los valores de energía incluyendo la anarmonicidad en la vibración.

v	E_v (Oscilador armónico)(eV)	E_v (D. Perturbativo)(eV)
0	0,2728	0,2691
1	0,8185	0,7847
2	1,3642	1,2702
3	1,9099	1,7256
4	2,4556	2,1510
5	3,0012	2,5463
6	3,5469	2,9115
7	4,0926	3,2466
8	4,6383	3,5517
9	5,1840	3,8267
10	5,7296	4,0716
11	6,2753	4,2864
12	6,8210	4,4711

De acuerdo con la Tabla 1, y como se espera de las ecuaciones (24) y (26), los valores de energía vibracional que incluyen anarmonicidad, disminuyen con una dependencia cuadrática en el número cuántico v . También se puede observar que la energía vibracional tiende al valor de la energía de disociación de la molécula $D_e \approx 4,5187(eV)$ (referencia [12]), cuando el número cuántico v se aproxima a 7, en el caso del Oscilador armónico. Y en caso anarmónico la energía vibracional tiende al valor de disociación en el límite cuando $v \rightarrow 12$, siendo el valor $E_v(v = 12) = 4,4711(eV)$. En este estado vibracional la distancia internuclear es tan grande que la molécula esta muy cercana a disociarse. La Figura 4 muestra la representación de los datos obtenidos en la Tabla 1 para los valores de las energías de vibración de la molécula de Hidrógeno. Allí se muestran los resultados tanto para el oscilador armónico como para el potencial de Morse.

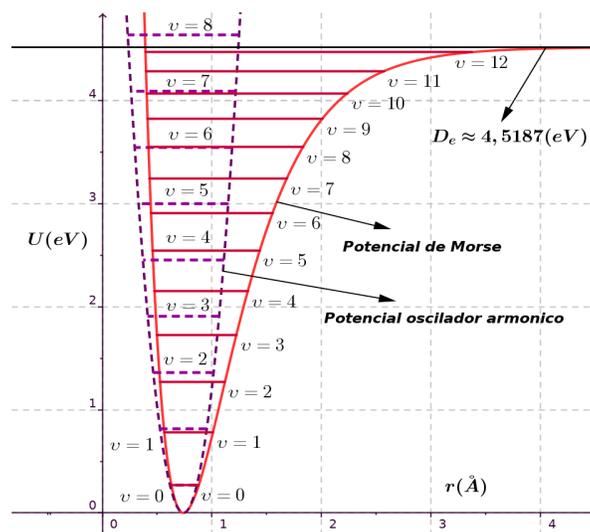


Figura 4. Representación de las energías vibracionales calculadas usando el modelo del oscilador armónico y el desarrollo perturbativo (potencial de Morse) para la molécula H_2 .

De acuerdo a la Figura 4, en los mínimos de las curvas del oscilador armónico y de Morse las energías potenciales efectivas U , tienen valores muy similares incluso para la energía vibracional con número cuántico $v = 0$. Se observan las diferencias de las curvas debido a la forma que tienen



las funciones de las ecuaciones (17) y (20) y los niveles vibracionales difieren significativamente de acuerdo a los modelos de calculo mencionados respecto a la Tabla 1. Se calcularon las energías roto-vibracionales posibles de la molécula de H_2 a partir de la ecuación (15), utilizando los valores de las constantes espectroscópicas restantes, estas son: $B_e = 60,85(cm^{-1})$, $\alpha_e = 3,6(cm^{-1})$ y $D_e = 0,047(cm^{-1})$ [12]. Los datos calculados son representados en la Tabla 2.

Tabla 2. Energías roto-vibracionales (en electron-voltios) calculadas con distintos valores de los números cuánticos vibracional y rotacional (v y J respectivamente), para la molécula de H_2 .

v	J	$E_{v,J}(eV)$												
0	0	0,2691	2	4	1,4015	5	0	2,5463	7	4	3,3400	10	0	4,0716
0	1	0,2838	2	5	1,4670	5	1	2,5572	7	5	3,3866	10	1	4,0786
0	2	0,3131	2	6	1,5455	5	2	2,5789	7	6	3,4423	10	2	4,0928
0	3	0,3571	2	7	1,6370	5	3	2,6115	7	7	3,5072	10	3	4,1140
0	4	0,4156	3	0	1,7256	5	4	2,6549	8	0	3,5517	10	4	4,1422
0	5	0,4887	3	1	1,7381	5	5	2,7090	8	1	3,5603	10	5	4,1773
0	6	0,5763	3	2	1,7628	5	6	2,7738	8	2	3,5775	10	6	4,2194
0	7	0,6783	3	3	1,8000	5	7	2,8493	8	3	3,6032	10	7	4,2683
1	0	0,7847	3	4	1,8494	6	0	2,9115	8	4	3,6375	11	0	4,2864
1	1	0,7986	3	5	1,9111	6	1	2,9216	8	5	3,6802	11	1	4,2927
1	2	0,8264	3	6	1,9850	6	2	2,9419	8	6	3,7314	11	2	4,3053
1	3	0,8681	3	7	2,0712	6	3	2,9722	8	7	3,7910	11	3	4,3243
1	4	0,9236	4	0	2,1510	6	4	3,0125	9	0	3,8267	11	4	4,3494
1	5	0,9929	4	1	2,1627	6	5	3,0628	9	1	3,8345	11	5	4,3808
1	6	1,0759	4	2	2,1859	6	6	3,1231	9	2	3,8502	11	6	4,4183
1	7	1,1727	4	3	2,2208	6	7	3,1933	9	3	3,8737	11	7	4,4619
2	0	1,2702	4	4	2,2672	7	0	3,2466	9	4	3,9049	12	0	4,4711
2	1	1,2834	4	5	2,3251	7	1	3,2560	9	5	3,9438	12	1	4,4767
2	2	1,3097	4	6	2,3945	7	2	3,2747	9	6	3,9904	12	2	4,4878
2	3	1,3491	4	7	2,4753	7	3	3,3027	9	7	4,0447	12	3	4,5044

De acuerdo a la Tabla 2, los valores energéticos de cada estado vibracional poseen siete estados rotacionales posibles, donde hemos tenido en cuenta el limite de estados rotacionales hasta un valor energético anterior a la energía del siguiente estado vibracional, para evitar superposiciones en los estados energéticos. Una excepción la constituye el ultimo estado vibracional con $v = 12$ que posee solo tres estados rotacionales, debido a que la energía en este estado esta muy próxima a la energía de disociación. Los datos de la Tabla 2, son representados en la Figura 5 junto con el potencial de Morse para algunos estados rotacionales.

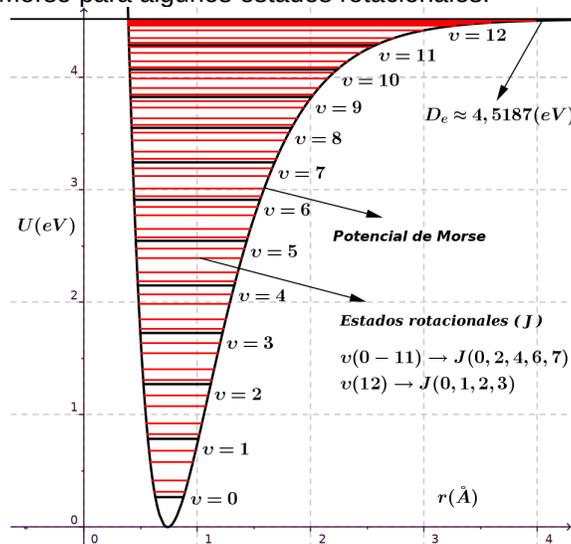


Figura 5. Representación grafica de las energías vibracionales y rotacionales calculadas para la molécula de hidrógeno sobre la función del potencial de Morse.



En la Figura 5, se observa la disminución del espacio entre estados vibracionales a medida que aumenta el número cuántico v . Esto ocurre cuando la distancia internuclear aumenta y la energía potencial de atracción entre los átomos disminuye, de tal manera que la resistencia a la separación nuclear también va disminuyendo, hasta que la energía de enlace no es suficiente para mantener los átomos unidos, y finalmente la molécula se disocia [11]. A continuación se describe otro método para calcular las energías vibracionales y rotacionales de una molécula. Se parte de la ecuación de Schrödinger con dependencia radial (ecuación (7)), incluyendo el potencial de Morse, y la solución analítica permite obtener las expresiones para los estados energías, que al contrario del método anterior, ya no estarán dadas en términos de las constantes espectroscópicas, si no en función de parámetros propios del potencial de Morse. Un desarrollo detallado de este método fue presentado en la referencia [13]. De donde hemos tomado la expresión analítica para calcular los diferentes valores de energía roto-vibracionales:

$$E_{v,J} = D_e \left\{ k - \frac{k^2 Q_1^2}{4(1 + kQ_2)} + 2 \left[2(1 + kQ_2)^{1/2} + \frac{kQ_1}{(1 + kQ_2)^{1/2}} \right] \frac{(v + 1/2)}{S} - \frac{4(v + 1/2)^2}{S^2} \right\} \quad (27)$$

Donde,

$$Q_1 = -\frac{2}{ar_e}, \quad Q_2 = \left(-\frac{1}{ar_e} + \frac{3}{a^2 r_e^2} \right), \quad k = A_0/D_e = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2 D_e}, \quad S = \frac{(8\mu D_e)^{1/2}}{a\hbar} \quad (28)$$

El término a es la constante de la expresión de Morse (ecuación (20)). Si para un estado puramente vibracional se tiene $J = 0$, la ecuación (27) se reduce a la siguiente expresión:

$$E_v = 4D_e \left[\frac{v + 1/2}{S} - \frac{(v + 1/2)^2}{S^2} \right] \quad (29)$$

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3, y también se representan en la Figura 6, incluyendo el potencial de Morse.

Tabla 3. Energías roto-vibracionales de Morse (en electrónvolts) para distintos valores de v y J de la molécula de hidrógeno

v	J	$E_{v,J}(eV)$												
0	0	0,2687	2	5	1,4617	5	3	2,5735	8	2	3,4781	11	3	4,1459
0	1	0,2836	2	6	1,5395	5	4	2,6199	8	3	3,5079	11	4	4,1783
0	2	0,3131	2	7	1,6286	5	5	2,6771	8	4	3,5473	11	5	4,2183
0	3	0,3571	3	0	1,7081	5	6	2,7448	8	5	3,5960	12	0	4,2469
0	4	0,4151	3	1	1,7211	5	7	2,8224	8	6	3,6535	12	1	4,2546
0	5	0,4867	3	2	1,7471	6	0	2,8509	9	0	3,6972	12	2	4,2698
0	6	0,5712	3	3	1,7858	6	1	2,8621	9	1	3,7066	12	3	4,2926
0	7	0,6680	3	4	1,8368	6	2	2,8845	9	2	3,7255	12	4	4,3227
0	8	0,7764	3	5	1,8998	6	3	2,9179	9	3	3,7535	12	5	4,3599
1	0	0,7815	3	6	1,9742	6	4	2,9620	9	4	3,7906	13	0	4,3643
1	1	0,7957	3	7	2,0595	6	5	3,0163	9	5	3,8364	13	1	4,3713
1	2	0,8240	4	0	2,1220	6	6	3,0806	9	6	3,8905	13	2	4,3854
1	3	0,8663	4	1	2,1344	6	7	3,1544	10	0	3,9134	13	3	4,4064
1	4	0,9220	4	2	2,1592	7	0	3,1659	10	1	3,9222	13	4	4,4341
1	5	0,9907	4	3	2,1961	7	1	3,1766	10	2	3,9399	14	0	4,4487
1	6	1,0718	4	4	2,2448	7	2	3,1978	10	3	3,9662	14	1	4,4551
1	7	1,1648	4	5	2,3049	7	3	3,2294	10	4	4,0009	14	2	4,4680
2	0	1,2612	4	6	2,3760	7	4	3,2711	10	5	4,0438	14	3	4,4872
2	1	1,2749	4	7	2,4574	7	5	3,3226	10	6	4,0946	15	0	4,5001
2	2	1,3020	5	0	2,5029	7	6	3,3836	11	0	4,0966	15	1	4,5060
2	3	1,3425	5	1	2,5147	8	0	3,4480	11	1	4,1049	15	2	4,5177
2	4	1,3959	5	2	2,5383	8	1	3,4581	11	2	4,1213	16	0	4,5187

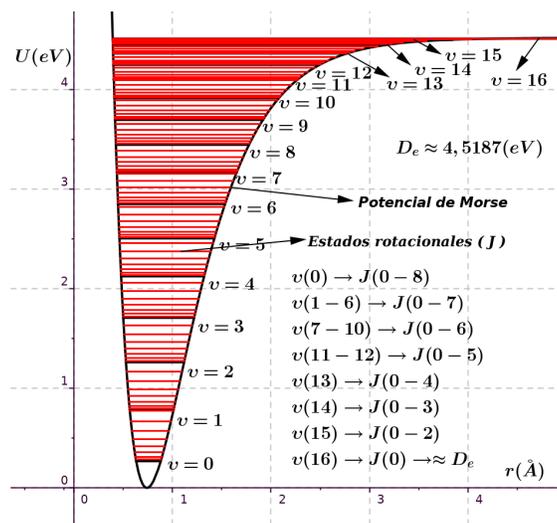


Figura 6. Representación grafica de las energías roto-vibracionales calculadas para la molécula de hidrógeno, junto con el potencial de Morse.

Aquí también hemos considerado el límite de estados rotacionales que producen un valor de energía inmediatamente menor a la energía del siguiente estado vibracional, como en el caso anterior. Podemos ver que a diferencia del primer método, ahora se alcanza un estado vibracional mas alto antes del límite de la energía de disociación, el cual corresponde a $v = 16$. En este estado cuántico la energía de la molécula es aproximadamente la energía de disociación. Permitiendo obtener mas valores de energía que el método expuesto anteriormente.

Una forma de observar la diferencia cuantitativa de las energías vibracionales calculadas (Valor obtenido) usando las ecuaciones (15) y (27) (registrados en las Tablas 2 y 3 con dos cifras significativas adicionales), respecto a los valores experimentales (Valor esperado) de las energías vibracionales ($v = 1 - 6$) para la molécula de hidrógeno (véase, referencia [14] Tabla 6), es calculando el error porcentual (los cálculos y conversiones de unidades se basan en [15]). El error porcentual se basa en la siguiente ecuación [16]:

$$error(\%) = \frac{|valor\ esperado - valor\ obtenido|}{valor\ esperado} * 100\% \quad (30)$$

En la Tabla 4 se encuentran las comparaciones anteriormente mencionadas.

Tabla 4. Error porcentual (respecto a los valores experimentales), para seis energías vibracionales(eV) calculadas usando las expresiones de las energías roto-vibracionales del desarrollo perturbativo (E.R.D.P) y de Morse (E.R.M) de la molécula de hidrógeno.

ν	Experimental (eV)	E.R.D.P. (eV)	Error (%)	E.R.M (eV)	Error (%)
1	0,515916	0,515601	0,061056	0,512731	0,617349
2	1,002652	1,001123	0,152496	0,992514	1,011119
3	1,460826	1,456566	0,291616	1,439349	1,470195
4	1,890797	1,881931	0,468903	1,853236	1,986516
5	2,292706	2,277218	0,675534	2,234175	2,552922
6	2,666377	2,642426	0,898260	2,582166	3,158256



Con el objetivo de comparar los datos calculados con los experimentales es necesario restar el valor de la energía vibracional en $v = 0$ a cada valor de la energía de distinto número cuántico vibracional v , además de establecer un mínimo de seis cifras significativas con la finalidad de mantener las coherencias entre los datos experimentales cuando se realiza la conversión de números de onda a electron-volts. De acuerdo a lo expuesto en la Tabla 4, las energías vibracionales más cercanas a los valores experimentales se basan en el uso de la expresión de la energía roto-vibracional del desarrollo perturbativo (E.R.D.P) (ecuación (15)), representando un menor error porcentual para este método de cálculo en comparación con el método basado en la ecuación (27). La ecuación (15) permite determinar energías vibracionales de manera independiente (Respecto a su desarrollo) a la forma de la función de la energía potencial de la molécula, así las constantes espectroscópicas tienen valores experimentales y por lo tanto los resultados son aproximados para las energías vibracionales. La ecuación (27) está basada en la función de Morse, esta función es una aproximación a la curva real del potencial de una molécula [2], esto hace que los datos obtenidos de las energías vibracionales tengan una diferencia significativa respecto a los datos experimentales. Las energías puramente rotacionales se determinan a partir de las ecuaciones (15) y (27). En la Tabla 5, son presentados los errores porcentuales de los cálculos para algunas energías rotacionales (con $v = 0$) (respecto a los datos experimentales) de la molécula de H_2 (Véase referencia [14], Tabla 5).

Tabla 5. Error porcentual (respecto a los valores experimentales) de algunas energías rotacionales calculadas (con $v = 0$) al usar las expresiones de (E.R.D.P) y (E.R.M) para la molécula de hidrógeno.

J	Experimental (eV)	E.R.D.P (eV)	Error %	E.R.M (eV)	Error %
1	0,014692	0,014686	0,040839	0,014839	1,000545
2	0,043934	0,044024	0,204853	0,044382	1,019711
3	0,087476	0,087977	0,572729	0,088361	1,011706
4	0,144910	0,146512	1,105514	0,146387	1,019253
5	0,215759	0,219593	1,776983	0,217963	1,021510
6	0,299392	0,307186	2,603276	0,302497	1,037102
7	0,395208	0,409255	3,554331	0,399324	1,041477
8	0,502350	0,525765	4,661093	0,507725	1,069971
9	0,620165	0,656682	5,888272	0,626943	1,092935
10	0,747725	0,801971	7,254806	0,756205	1,134107
11	0,884259	0,961596	8,745967	0,894739	1,185173
12	1,028897	1,135522	10,363039	1,041789	1,252992
13	1,180803	1,323715	12,102950	1,196629	1,340274
15	1,503142	1,742762	15,941275	1,526972	1,585346
18	2,021540	2,477456	22,552905	2,065362	2,167753
19	2,200751	2,750515	24,980745	2,254309	2,433624
20	2,382128	3,037596	27,516070	2,447353	2,738098
21	2,564990	3,338663	30,162808	2,644186	3,087575
23	2,933020	3,982618	35,785573	3,048243	3,928476
24	3,117166	4,325437	38,761843	3,255089	4,424628
25	3,300730	4,682102	41,850500	3,464959	4,975536
27	3,664233	5,436834	48,375772	3,893420	6,254706
29	4,019951	6,246535	55,388337	4,333185	7,791986

La Tabla 5 muestra el aumento del error porcentual de los datos calculados a medida que aumenta el número cuántico rotacional J , esta diferencia es mucho mayor para la expresión de la energía roto-vibracional del desarrollo perturbativo que para la expresión de la energía roto-vibracional de Morse para toda $J \geq 5$. Por lo tanto la expresión de E.R.D.P. no posee términos suficientes que ayuden a disminuir los efectos de distorsión en la rotación, es por esto, que en niveles rotacionales bajos donde no se presenta una incidencia significativa de esta distorsión, las energías calculadas con la ecuación de la E.R.D.P se aproximan más al valor experimental en comparación con las energías obtenidas con la expresión de la E.R.M.



4. CONCLUSIONES

En el estudio de la interacción molecular se hace necesario el uso de la Química Cuántica para describir correctamente los diferentes términos de energía que componen el Hamiltoniano de la Ecuación de Schrödinger (ES), la cual define el movimiento de cada molécula. En el presente trabajo de grado se abordó el estudio aplicando de la ES en el modelamiento de moléculas diatómicas, partiendo de moléculas relativamente sencillas como la molécula de hidrógeno, hasta moléculas más complejas como BrCl (ver Apéndice A.6). Donde se obtuvieron las expresiones matemáticas correspondientes a los términos de energía vibracional y rotacional para cada una de esta moléculas, así como los respectivos potenciales de interacción de cada una de esta moléculas. El estudio contempló una revisión teórica de los diferentes cálculos reportados en la literatura, y posterior aplicación de estos conceptos en moléculas que hasta el momento no habían sido estudiadas. Lo que nos permitió obtener y reportar resultados nuevos en cuanto a las energías vibracionales, rotacionales y potenciales de interacción de cada una de las moléculas bajo estudio. Se utilizaron dos métodos principales, el primero consiste de un desarrollo perturbativo en los términos de energía, y en el segundo se expresó la energía en función del potencial de Morse. Lo cual nos permitió realizar una comparación entre los dos métodos, de donde se concluye que para los estados de energía vibracional hay mayor precisión en los valores correspondientes al método perturbativo; y para los estados de energía rotacional el método que incluye el potencial de Morse es más preciso que el método perturbativo, teniendo en cuenta la comparación de los errores porcentuales mostrados en las tablas 4 y 5. De igual manera, en el primer caso se obtuvieron los primeros doce (12) estados de energía vibracionales, y en el segundo escenario se calcularon los primeros dieciséis (16) estados vibracionales. Adicionalmente, se puede notar que el número de estados de energía rotacional que corresponde a cada estado vibracional varía en dependencia del método utilizado. Para obtener los diferentes resultados reportados en este trabajo, se utilizaron herramientas, como Excel, y el programa de graficación GEOGEBRA [17]. Finalmente, el estudio presentado en este trabajo nos permitió adquirir la experiencia necesaria para en un futuro próximo abordar un trabajo de posgrado enfocado en temas aun mas complejos y relacionados con el movimiento a nivel molecular descrito bajo conceptos propios de la Química Cuántica.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Santiago de Cali, y al Dr. Alexander Parada Valencia por el apoyo brindado en el desarrollo de este trabajo de Grado.



Apéndice A.1.

Las funciones de onda y energías de una molécula poliatómica se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (\text{A.1})$$

Donde \hat{H} es el Hamiltoniano molecular, E es la energía total del sistema, ψ es la función de onda de la molécula, q_i y q_α simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente [1]. Tanto los electrones como los núcleos que componen a los átomos de las moléculas, presentan interacciones de energía potencial, además de poseer energía cinética, ya que estas partículas tienen cargas eléctricas y se encuentran en constante movimiento. Para un sistema de átomos enlazados, la energía total debe incluir la suma de las energías cinéticas de los electrones y los núcleos, como también la suma de las energías potenciales de estos. Se puede definir el Hamiltoniano del sistema como las sumas de las energías cinéticas y potenciales en forma de operadores. El Hamiltoniano de una molécula poliatómica está dado por la siguiente expresión[2]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{kZ_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{kZ_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{ke^2}{r_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

Siendo α y β núcleos, i y j , electrones de cada átomo, $r_{\alpha\beta}$ la distancia internuclear, Z_{α} y Z_{β} los números atómicos de los átomos enlazados, $r_{i\alpha}$ la distancia entre electrón i y núcleo α , r_{ij} la distancia entre electrones y k como la constante de proporcionalidad eléctrica, $k = 1/4\pi\epsilon_0$. El primer término de la ecuación (A.2) es el operador de la energía cinética de núcleos, es decir la suma de las energías cinéticas de cada núcleo de masa m en forma de operador. El segundo término se define como operador de la energía cinética de los electrones, que corresponde a la suma de las energías cinéticas de todos los electrones de masa m_e que compone a cada átomo. El tercer término define la energía potencial de la repulsión eléctrica entre núcleos, también denominado V_{NN} . El cuarto término define la suma de la la energía potencial de atracción entre electrones y núcleos. Y por último, el quinto termino define la suma de las energías potenciales de las repulsiones entre electrones. De esta manera, podemos ejemplificar la estructura del Hamiltoniano anterior, mediante la aplicación a una molécula mas simple, como por ejemplo, la molécula ionizada de hidrógeno H_2^+ compuesta por dos protones y un solo electrón. Usando m_p como masa del protón, el Hamiltoniano se describe de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} (\nabla_{\alpha}^2 + \nabla_{\beta}^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{ke^2}{r_{\alpha\beta}} - ke^2 \left(\frac{1}{r_{\alpha i}} - \frac{1}{r_{\beta i}} \right) \quad (\text{A.3})$$

El primer termino de la ecuación (A.3) es la suma de la energía cinética de los dos núcleos (protones) de cada átomo, el segundo termino es la energía cinética del único electrón del sistema ya que la molécula se encuentra ionizada, el tercer termino es la energía potencial de repulsión eléctrica entre los dos protones, y el cuarto término es la suma de las energías potenciales de atracción entre cada protón respecto a el único electrón del sistema. La ecuación (A.2) permite la separación de los movimientos nucleares y electrónicos, ya que en realidad los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos debido a las diferencias de sus masas ($m_N \gg m_e$). Por lo tanto, se usa la aproximación de Born-Oppenheimer, donde los núcleos son fijos y los electrones tienen movimiento; de esta forma, se puede eliminar el primer termino de la ecuación (A.2) correspondiente al movimiento cinético nuclear [1,2].



Ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico

El movimiento nuclear y electrónico se pueden tratar independientemente. Para el caso del movimiento electrónico, el Hamiltoniano queda expresado de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{kZ_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{ke^2}{r_{ij}} \quad (\text{A.4})$$

La función de onda se define como sigue:

$$\psi(q_{\alpha}, q_i) = \psi_{el}(q_i; q_{\alpha})\psi_N(q_{\alpha}) \quad (\text{A.5})$$

La función de onda electrónica ψ_{el} , depende paraméricamente de las coordenadas nucleares [1], ya que la aproximación de Born-Oppenheimer se basa en que estas funciones de onda electrónicas varían suavemente con las coordenadas nucleares [3]. De esta manera, cuando los núcleos cambian ligeramente su posición, variando la configuración en las coordenadas de q_{α} a q'_{α} , los electrones se ajustan y varían la función de onda electrónica de $\psi_{el}(q_i; q_{\alpha})$ a $\psi_{el}(q_i; q'_{\alpha})$; por lo tanto, la energía electrónica E_{el} tiene dependencia paramétrica respecto a las coordenadas nucleares [1]. Expresando la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico se tiene:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(q_i; q_{\alpha}) = E_{el}\psi_{el}(q_i; q_{\alpha}) \quad (\text{A.6})$$

Si, al Hamiltoniano electrónico se le adiciona el término de repulsión nuclear V_{NN} , se obtiene:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (\text{A.7})$$

U Incluye la repulsión internuclear y la energía electrónica, llamado también energía potencial efectiva; así, para valores fijos de coordenadas nucleares, se determinan funciones de onda y energías al resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (ecuación (A.6)) [1]. A partir de las ecuaciones (A.6) y (A.7) se pueden relacionar la energía electrónica E_{el} y la energía potencial de repulsión nuclear, a través de un solo término que corresponde al potencial efectivo U así:

$$V_{NN} + E_{el} = U \quad (\text{A.8})$$

Para una configuración nuclear dada, se calcula el valor de E_{el} de la ecuación (A.6) y se calcula la cantidad U al obtenerse la energía de repulsión nuclear V_{NN} . Al representar gráficamente la energía U frente a la distancia internuclear $r_{\alpha\beta}$, se obtiene el comportamiento enlazante y de disociación de una molécula diatómica.

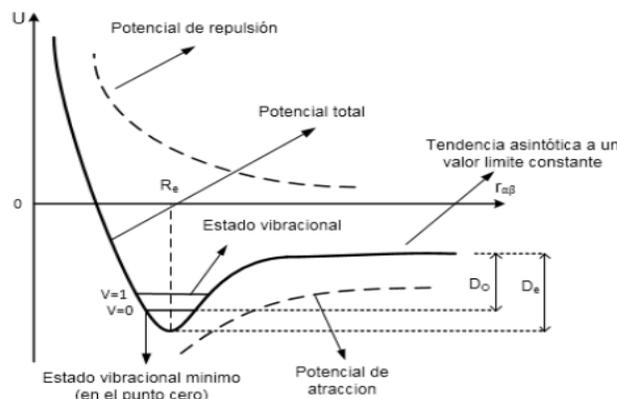


Figura 1. Representación de la energía potencial de interacción molecular [1,2,4]



Si, la distancia de separación internuclear $r_{\alpha\beta}$ disminuye, la energía U tiende al infinito y se genera a su vez un potencial de repulsión entre los átomos; en distancias internucleares mayores existe un potencial de atracción entre los átomos, el enlace molecular disminuye y pasa a tener un estado disociado donde se encuentran los átomos de forma individual [4]. Debido a las repulsiones y atracciones entre los átomos se llega a una distancia internuclear de equilibrio R_e , donde la energía potencial efectiva pasa a tener su valor mínimo y los átomos se encuentran enlazados de la forma más estable posible de acuerdo a sus configuraciones electrónicas y nucleares. En la figura 1. D_e es la energía de disociación desde el mínimo de la energía potencial definida como: [1].

$$D_e \equiv U(\infty) - U(R_e) \quad (\text{A.9})$$

La energía rotacional de una molécula diatómica posee el termino $(J(J+1)\hbar^2)/(2\mu r_e^2)$ que dependiente del numero cuántico rotacional J . Por lo tanto, para el estado más bajo del movimiento nuclear con $J = 0$, la energía rotacional es nula; sin embargo, este estado posee energía vibracional mínima no nula, siendo esta energía $h\nu/2$ de acuerdo a la aproximación del oscilador armónico para la vibración de una molécula diatómica [1]. Esta energía aumenta el mínimo de energía potencial efectiva en $h\nu/2$, por lo tanto D_0 (energía de disociación del estado vibracional fundamental) es menor a D_e , siendo:

$$D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu \quad (\text{A.10})$$

Los diferentes estados electrónicos de una misma molécula tienen diferentes curvas de potencial, distintos valores de distancias internucleares de equilibrio, y diferentes valores de energías de disociación respecto a los demás estados electrónicos [1]:

Ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear.

Para determinar el movimiento nuclear molecular es conveniente que para la ecuación (A.2) se definan sus términos de la siguiente forma implícita [3]:

$$\hat{H} = O_{cN}(q_\alpha) + O_{ce}(q_i) + V_{NN}(q_\alpha) + A_{Ne}(q_i, q_\alpha) + R_e(q_i) \quad (\text{A.11})$$

Donde los dos primeros términos son los operadores de la energía cinética nuclear y electrónica respectivamente, el tercer termino es la repulsión nuclear, el cuarto termino es el la atracción entre electrones y núcleos, y el quinto termino es la repulsión entre electrones. Se relacionan los términos tercero, cuarto y quinto de la ecuación (A.11), formando así, la energía potencial electrostática total, E_{pet} con dependencia paramétrica de coordenadas nucleares. La ecuación (A.11) se escribe como:

$$\hat{H} = O_{cN}(q_\alpha) + O_{ce}(q_i) + E_{pet}(q_i; q_\alpha) \quad (\text{A.12})$$

Reemplazando la ecuación (A.12) en la ecuación de Schrödinger (A.1) y utilizando la función de onda dada por la ecuación(A.5), se obtiene para la ecuación de Schrödinger siguiente:

$$[O_{cN}(q_\alpha) + O_{ce}(q_i) + E_{pet}(q_i; q_\alpha)] \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) = E \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad (\text{A.13})$$

Realizando el producto de los diferentes términos en la ecuación (A.13), se obtienen las siguientes relaciones [3]:

$$O_{ce}(q_i) \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) = \psi_N(q_\alpha) O_{ce}(q_i) \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \quad (\text{A.14})$$

$$O_{cN}(q_\alpha) \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \approx \psi_{el}(q_i; q_\alpha) O_{cN}(q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad (\text{A.15})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.14) y (A.15) en la ecuación (A.13) y reagrupando términos, se obtiene:

$$\psi_{el}(q_i; q_\alpha) O_{cN}(q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) + \psi_N(q_\alpha) [O_{ce}(q_i) + E_{pet}(q_i; q_\alpha)] \psi_{el}(q_i; q_\alpha) = E \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad (\text{A.16})$$



incluyendo el término de la energía potencial efectiva (ecuación (A.7)) en la expresión (A.16), y usando la energía potencial electrostática total, se llega a:

$$\psi_{el}(q_i; q_\alpha) O_{eN} \psi_N(q_\alpha) + \psi_N(q_\alpha) U(q_\alpha) \psi_{el}(q_i; q_\alpha) = E \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad (\text{A.17})$$

Reordenando términos se obtiene la ecuación de Schrödinger del movimiento nuclear:

$$[O_{eN}(q_\alpha) + U(q_\alpha)] \psi_N(q_\alpha) = E \psi_N(q_\alpha) \quad (\text{A.18})$$

expresada en forma de operadores la ecuación (A.18) es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \right] \psi_N(q_{\alpha}) = E \psi_N(q_{\alpha}) \quad (\text{A.19})$$

Apéndice A.2

La ecuación de Schrödinger nuclear de dos partículas (núcleos de cada átomo enlazado) ecuación (1), se reduce a un sistema de dos ecuaciones para una partícula; estas ecuaciones describen los movimientos rotacionales e internos de los núcleos.

El desarrollo es el siguiente:

Las coordenadas nucleares se definen por los vectores de posición de los núcleos.

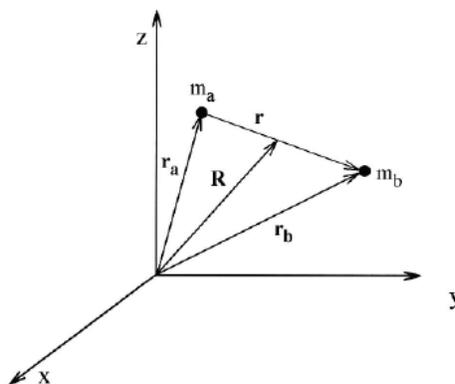


Figura 2. Coordenadas vectoriales nucleares de una molécula diatómica [2]

q_{α} son coordenadas nucleares ($X_{\alpha}, Y_{\alpha}, Z_{\alpha}, X_{\beta}, Y_{\beta}, Z_{\beta}$). Los vectores de posición (Figura 2) de los núcleos son r_{α} y r_{β} que vienen dados por sus componentes cartesianos como sigue:

$$r_{\alpha} = \hat{i}X_{\alpha} + \hat{j}Y_{\alpha} + \hat{k}Z_{\alpha}, \quad r_{\beta} = \hat{i}X_{\beta} + \hat{j}Y_{\beta} + \hat{k}Z_{\beta} \quad (\text{A.20})$$

Así, la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear diatómico (ecuación (1)) es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{\beta}} \nabla_{\beta}^2 + U(r) \right] \psi_N(r_{\alpha}, r_{\beta}) = E \psi_N(r_{\alpha}, r_{\beta}) \quad (\text{A.21})$$



Las interacciones de energía potencial para dos partículas son normalmente funciones de las coordenadas relativas internas [6], siendo el vector relativo r definido como:

$$r = r_\beta - r_\alpha \quad (\text{A.22})$$

Existe un vector de posición que va desde el origen hasta el centro de masas de los núcleos, siendo este el vector R [6]:

$$R = \hat{i}X + \hat{j}Y + \hat{k}Z \quad (\text{A.23})$$

Las relaciones de centro de masa son:

$$X = \frac{m_\alpha X_\alpha + m_\beta X_\beta}{m_\alpha + m_\beta}, \quad Y = \frac{m_\alpha Y_\alpha + m_\beta Y_\beta}{m_\alpha + m_\beta}, \quad Z = \frac{m_\alpha Z_\alpha + m_\beta Z_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \quad (\text{A.24})$$

Sustituyendo las relaciones de centro de masa (ecuación (A.24)) en el vector R (ecuación (A.23)) y simplificando con r_α y r_β (ecuaciones (A.20)), queda entonces la ecuación del vector R :

$$R = \frac{m_\alpha r_\alpha + m_\beta r_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \quad (\text{A.25})$$

A partir de la ecuación (A.25) se obtienen las definiciones:

$$r_\alpha = R - \frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} r, \quad r_\beta = R + \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} r \quad (\text{A.26})$$

Ya que la energía cinética de un cuerpo se define como:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad (\text{A.27})$$

la suma de las energías cinéticas de los núcleos α y β de acuerdo a las ecuaciones (A.18) y (A.21) son:

$$E_{c\alpha} + E_{c\beta} = \frac{1}{2} m_\alpha v_\alpha^2 + \frac{1}{2} m_\beta v_\beta^2 \quad (\text{A.28})$$

Siendo las velocidades,

$$v_\alpha = \frac{dr_\alpha}{dt}, \quad v_\beta = \frac{dr_\beta}{dt} \quad (\text{A.29})$$

Se realiza sustitución de las ecuaciones de (A.26) en las expresiones de (A.29), se obtiene:

$$v_\alpha = \frac{dR}{dt} - \frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \frac{dr}{dt}, \quad v_\beta = \frac{dR}{dt} + \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} \frac{dr}{dt} \quad (\text{A.30})$$

Sustituyendo las ecuaciones de (A.30) en la ecuación (A.28); así, queda la siguiente expresión:

$$E_{c\alpha} + E_{c\beta} = \frac{1}{2} \left[m_\alpha \left| \frac{dR}{dt} \right|^2 + \frac{m_\beta^2 m_\alpha}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left| \frac{dr}{dt} \right|^2 + m_\beta \left| \frac{dR}{dt} \right|^2 + \frac{m_\alpha^2 m_\beta}{(m_\alpha + m_\beta)^2} \left| \frac{dr}{dt} \right|^2 \right] \quad (\text{A.31})$$

Reordenando términos de la ecuación (A.31) se obtiene:

$$E_{c\alpha} + E_{c\beta} = \frac{1}{2} m_\alpha + m_\beta \left| \frac{dR}{dt} \right|^2 + \frac{1}{2} \frac{m_\beta m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} \left| \frac{dr}{dt} \right|^2 \quad (\text{A.32})$$

Reemplazando la masa total M y la masa reducida μ en la ecuación (A.32):

$$E_{c\alpha} + E_{c\beta} = \frac{1}{2} M \left| \frac{dR}{dt} \right|^2 + \frac{1}{2} \mu \left| \frac{dr}{dt} \right|^2 \quad (\text{A.33})$$

Siendo M y μ :

$$M = m_\alpha + m_\beta, \quad \mu = \frac{m_\alpha m_\beta}{(m_\alpha + m_\beta)} \quad (\text{A.34})$$



La energía cinética también se puede interpretar al utilizar el momentum p según siguiente relación:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \quad (\text{A.35})$$

Aplicando esta relación a la ecuación (A.33) se obtiene:

$$E_{c\alpha} + E_{c\beta} = \frac{1}{2} \frac{p_R^2}{M} + \frac{1}{2} \frac{p_r^2}{\mu} \quad (\text{A.36})$$

El momentum del primer y segundo termino de la ecuación (A.36) tiene dependencia de coordenadas R y de r respectivamente. Según las relaciones:

$$p_R = M \frac{dR}{dt} = M \frac{d}{dt} (\hat{i}X + \hat{j}Y + \hat{k}Z) = p_X + p_Y + p_Z \quad (\text{A.37})$$

$$p_r = \mu \frac{dr}{dt} = \mu \frac{d}{dt} (r_\beta - r_\alpha) = \mu \frac{d}{dt} (\hat{i}x + \hat{j}y + \hat{k}z) = p_x + p_y + p_z \quad (\text{A.38})$$

sustituyendo las ecuaciones (A.37) y (A.38) en la ecuación (A.36) se obtiene la siguiente ecuación:

$$E_{c\alpha} + E_{c\beta} = \frac{1}{2M} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) + \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (\text{A.39})$$

expresando el momentum p^2 en forma de operadores, según:

$$\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = -\hbar^2 \nabla^2 \quad (\text{A.40})$$

Debido al tratamiento de las coordenadas nucleares r_α y r_β la función de onda nuclear pasa a depender de los vectores R y r por lo tanto se define como:

$$\psi_N(r_\alpha, r_\beta) = \psi_N(R, r) = \psi_N(R)\psi_N(r) \quad (\text{A.41})$$

La ecuación (A.40) e sustituye en la ecuación (A.39); el resultado se reemplaza en la ecuación (A.21) y se definen las funciones de onda de acuerdo a la ecuación (A.41). Así, se obtiene la siguiente ecuación [2]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + U(r) \right] \psi_N(R, r) = E \psi_N(R, r) \quad (\text{A.42})$$

Donde la energía potencial efectiva $U(r)$ depende de las coordenadas relativas internas r . Se reordenan términos de la ecuación (A.42) y se denota la función de onda como el producto de la función de onda traslacional y la función de onda interna de los núcleos, como sigue:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi_{tras}(R) \psi_{int}(r) + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + U(r) \right] \psi_{tras}(R) \psi_{int}(r) = E \psi_{tras}(R) \psi_{int}(r) \quad (\text{A.43})$$

La energía total E de la ecuación (A.43), se define como:

$$E = E_{tras} + E_{int} \quad (\text{A.44})$$

reemplazando la ecuación (A.44) en la ecuación (A.43) y, separando los movimientos traslacionales e internos, se obtiene el siguiente par de ecuaciones:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi_{tras}(R) = E_{tras} \psi_{tras}(R) \quad (\text{A.45})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + U(r) \right] \psi_{int}(r) = E_{int} \psi_{int}(r) \quad (\text{A.46})$$



Apéndice A.3

Se define el operador laplaciano en coordenadas esféricas polares y se sustituye en este el operador angular orbital de acuerdo al siguiente procedimiento:

El laplaciano en coordenadas cartesianas se define como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_z^2} \quad (\text{A.47})$$

Para realizar la conversión a coordenadas esféricas polares, se utiliza el laplaciano en coordenadas ortogonales generales, expresado según [7]:

$$\nabla^2 = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right\} \quad (\text{A.48})$$

Así, para coordenadas esféricas polares se tienen las relaciones siguientes:

$$h_1 = 1, h_2 = r, h_3 = r \text{sen}(\theta) \quad (\text{A.49})$$

$$q_1 = r, q_2 = \theta, q_3 = \phi \quad (\text{A.50})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.49) y (A.50) en la ecuación (A.48) y se reorganizan términos, se obtiene el operador laplaciano en coordenadas esféricas polares como sigue:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \frac{1}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \theta} \quad (\text{A.51})$$

El momento angular orbital proviene del movimiento de una partícula a través del espacio, este se define como el operador \hat{L} siendo este [8]:

$$\hat{L} = \hat{L}_x + \hat{L}_y + \hat{L}_z \quad (\text{A.52})$$

Expresando este termino en coordenadas esféricas polares, es posible separar las variables de las derivadas parciales, caso que no ocurre con el uso de coordenadas cartesianas, así, el operador del momento angular orbital se expresa como \hat{L}^2 , definido como:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (\text{A.53})$$

En mecánica cuántica solo es posible la especificación de uno de los componentes del operador del momento angular orbital además de la magnitud de L^2 , por lo general se utiliza L_z como la componente a especificar [8]. Realizando sustitución de la ecuación (A.53) en la ecuación (A.51) y reordenando la expresión se obtiene operador el laplaciano como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2\partial}{r\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (\text{A.54})$$

Apéndice A.4.

Se obtiene la ecuación de Schrödinger de forma radial al definir la función de onda por separación de variables y determinar valores propios de términos de esta función; el procedimiento es el siguiente:

La función de onda interna se define como:

$$\psi_{int}(r, \theta, \phi) = R(r)Y_J^M(\theta, \phi) \quad (\text{A.55})$$



Los valores propios y funciones propias (también llamadas armónicos esféricos) del operador del momento angular \hat{L}^2 y su componente \hat{L}_z son también funciones de Y_J^M según [8]:

$$\hat{L}^2 Y_J^M(\theta, \phi) = J(J+1)\hbar^2 Y_J^M(\theta, \phi) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.56})$$

$$\hat{L}_z Y_J^M(\theta, \phi) = m\hbar Y_J^M(\theta, \phi) \quad M = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (\text{A.57})$$

Donde M y J son los números cuánticos rotacionales para moléculas, equivalentes a los números cuánticos m y l [2]. El término $Y_J^M(\theta, \phi)$ se define como:

$$Y_J^M(\theta, \phi) = S_{J,M}(\theta)T(\phi) \quad (\text{A.58})$$

Las funciones $S_{J,M}(\theta)$ y $T(\phi)$ se obtienen al determinar las funciones propias de \hat{L}^2 y de \hat{L}_z respectivamente. Estas funciones están normalizadas y se expresan así: [8].

$$T(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} \quad (\text{A.59})$$

$$S_{J,M}(\theta) = \left[\frac{2J+1}{2} \frac{(J-|M|)!}{(J+|M|)!} \right]^{1/2} P_J^{|M|}(\cos\theta) \quad (\text{A.60})$$

Donde el término $P_J^{|M|}(\cos\theta)$ representa los polinomios de Legendre, dados por:

$$P_J^{|M|}(\cos\theta) = \frac{J}{2^J J!} (1 - \cos^2\theta)^{|M|/2} \frac{d^{J+|M|}}{d\cos^{J+|M|}\theta} (\cos^2\theta - 1)^J \quad (\text{A.61})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.59), (A.60) y (A.61) en la ecuación (A.58), obtenemos las funciones armónicas esféricas como:

$$Y_J^M(\theta, \phi) = \left[\frac{2J+1}{4\pi} \frac{(J-|M|)!}{(J+|M|)!} \right]^{1/2} \left[\frac{J}{2^J J!} (1 - \cos^2\theta)^{|M|/2} \frac{d^{J+|M|}}{d\cos^{J+|M|}\theta} (\cos^2\theta - 1)^J \right] e^{iM\phi} \quad (\text{A.62})$$

Reemplazando el operador \hat{L}^2 (ecuación (A.56)) en la ecuación (6), aplicando la relación de la ecuación (A.55) y posteriormente dividiendo la ecuación resultante entre Y_J^M ; se obtiene una ecuación diferencial ordinaria que está en función de $R(r)$, siendo esta ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U(r) \right] R(r) = E_{int} R(r) \quad (\text{A.63})$$

Aquí se encuentran separadas las funciones radial y angular; la solución de esta ecuación se plantea de la siguiente manera:

El siguiente cambio de variable se expresa como [2]:

$$R(r) = \frac{S(r)}{r} \quad (\text{A.64})$$

Para la primera y la segunda derivada de la función anterior se obtiene:

$$\frac{dR(r)}{dr} = \frac{dS(r)}{dr} \frac{1}{r} - \frac{S(r)}{r^2} \quad (\text{A.65})$$

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} = \frac{d^2 S(r)}{dr^2} \frac{1}{r} - 2 \frac{dS(r)}{dr} \frac{1}{r^2} + 2S(r) \frac{1}{r^3} \quad (\text{A.66})$$

Ahora reemplazamos las ecuaciones (A.64), (A.65) y (A.66) en la ecuación (A.63), de donde se obtiene:



$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 S(r)}{dr^2} \frac{1}{r} - 2 \frac{dS(r)}{dr} \frac{1}{r^2} + 2S(r) \frac{1}{r^3} + \frac{2}{r} \left[\frac{dS(r)}{dr} \frac{1}{r} - \frac{S(r)}{r^2} \right] \right) + \left[\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U(r) \right] \frac{S(r)}{r} = E_{int} \frac{S(r)}{r} \quad (\text{A.67})$$

Simplificando términos de la ecuación anterior y multiplicando por r , se llega a la ecuación de Schrödinger de forma radial:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U(r) \right] S(r) = E_{int} S(r) \quad (\text{A.68})$$

Apéndice A.5.

Utilizando las aproximaciones del oscilador armónico y del rotor rígido aplicado a la ecuación de Schrödinger con dependencia radial (ecuación (7)), se determina la energía total molecular E y se define la función de onda nuclear ψ_N , de acuerdo al siguiente procedimiento:

La función $U(r)$ de la ecuación (7) se define mediante una serie de Taylor; se obtiene la siguiente expresión:

$$U(r) = U(r_e) + \left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right|_{r_e} (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 U(r)}{dr^3} \right|_{r_e} (r - r_e)^3 + \dots \quad (\text{A.69})$$

$U(r_e)$ es la energía electrónica (propia del estado electrónico de la molécula y es distinta a E_{el} de las ecuaciones (A.6) y (A.8)) [1]; este valor representa las curvas de potencial en la escala de energía de acuerdo a los diferentes estados electrónicos. En el punto de equilibrio la pendiente de la curva es cero, y la primer derivada de la función en el punto de equilibrio es $U'(r_e) = 0$ [2].

Si, se desprecian los términos correspondientes al orden cúbico o mayores de la expansión de la ecuación (A.69), la función potencial real queda aproximada al potencial del oscilador armónico y su constante de fuerza se define como sigue: [2]

$$k_e = \left. \frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right|_{r_e} \quad (\text{A.70})$$

Por tanto, la expresión para el potencial queda así:

$$U(r) \approx U(r_e) + \frac{k_e}{2} (r - r_e)^2 \quad (\text{A.71})$$

Sustituyendo la ecuación (A.71) en la ecuación radial (ecuación (7)) se obtiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + U(r_e) + \frac{k_e}{2} (r - r_e)^2 \right] S(r) = E_{int} S(r) \quad (\text{A.72})$$

Además, el término rotacional también se puede expresar como serie de Taylor de la distancia entre núcleos en torno a la distancia internuclear de equilibrio r_e , siendo así [2]:

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \left[1 - \frac{2(r - r_e)}{r_e} + \frac{3(r - r_e)^2}{r_e^2} + \dots \right] \quad (\text{A.73})$$

Despreciando términos derivados (ya que estos no tienen un aporte significativo para valores internucleares cercanos a r_e); queda solamente el primer término, se define entonces la siguiente expresión:

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (\text{A.74})$$



El modelo de rotor rígido se utiliza para describir el movimiento rotacional de la molécula [2]; esto es, suponiendo que mediante rota la molécula, esta no cambia su valor de equilibrio r_e . Se realiza sustitución de la ecuación (A.74) en la ecuación (A.72) quedando:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} + U(r_e) + \frac{k_e}{2}(r-r_e)^2 \right] S(r) = E_{int} S(r) \quad (\text{A.75})$$

Para simplificar la ecuación (A.75) se utiliza el termino E' definido por la siguiente expresión:

$$E' = E_{int} - U(r_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (\text{A.76})$$

sustituyendo la ecuación (A.76) en la ecuación (A.75), y aplicando cambio de variable como $x = r - r_e$ se obtiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k_e x^2 \right] S(x) = E' S(x) \quad (\text{A.77})$$

Esta es la ecuación de valores propios de un oscilador armónico unidimensional (OAU), para la cual los niveles energéticos (E') de dicho oscilador dependen del numero cuántico vibracional v y de la frecuencia vibracional armónica ν_e . La energía vibracional se define como [2,11]:

$$E' = (v + 1/2) h\nu_e \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.78})$$

Reemplazando la ecuación (A.78) en la ecuación (A.76) y despejando la energía interna (E_{int}) se obtiene:

$$E_{int} \approx U(r_e) + (v + 1/2) h\nu_e + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (\text{A.79})$$

E_{int} es aproximadamente la suma de la energía electrónica $U(r_e) \equiv E_{elec}$ (de acuerdo al estado electrónico de la molécula), la energía vibracional (ecuación (A.78)) y la energía rotacional (ecuación (A.74)). El termino ν_e se define como:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_e}{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{A.80})$$

La energía total molecular E (ecuación (A.1)) es la suma aproximada de las energías del movimiento traslacional (ecuación (A.45)), vibracional (ecuación (A.78)), rotacional (ecuación (A.74)) y la energía electrónica E_{elec} , siendo así:

$$E \approx E_{tras} + E_{elec} + E_{rot} + E_{vibra} \quad (\text{A.81})$$

La función de onda nuclear ψ_N se expresa a partir de las ecuaciones (A.43), (A.55) y (A.64). Además, teniendo en cuenta que en el modelo del OAU las funciones de onda radiales ($S(r)$) son armónicas, tienen número cuántico v , y están definidas por $S_v(x) = S_v(r - r_e)[1]$. Por tanto, la ecuación de la función de onda nuclear esta dada por:

$$\psi_N(R, r, \theta, \phi) = \psi_{tras}(R) \psi_{int}(r, \theta, \phi) = \psi_{tras}(R) \frac{S_v(r - r_e)}{r} Y_J^M(\theta, \phi) \quad (\text{A.82})$$

Apéndice A.6

Las energías roto-vibracionales para distintas moléculas diatómicas son calculadas a partir de la ecuación (24) (para energías vibracionales) y la ecuación (27) (para energías rotacionales); así, restando la ecuación (29) (que corresponde a la energía puramente vibracional) a la expresión (27) se obtiene la ecuación de la energía puramente rotacional, a la cual se suma la energía puramente



vibracional del desarrollo perturbativo (24), para llegar a la expresión de la energía roto-vibracional siguiente:

$$D_e \left\{ k - \frac{k^2 Q_1^2}{4(1 + kQ_2)} + 4 \frac{(v + 1/2)}{S} \left[(1 + kQ_2)^{1/2} + \frac{kQ_1}{2(1 + kQ_2)^{1/2}} - 1 \right] \right\} + hc [w_e(v + 1/2) - w_e x_e(v + 1/2)^2]$$

(A.83)

esta ecuación permite determinar energías de rotación y vibración aproximadas a los valores experimentales para el átomo de hidrógeno con valores exactamente iguales a las energías vibracionales al utilizar la ecuación (24) y a las energías rotacionales al usar la expresión (27) (como lo demuestra el cálculo de estas energías y su comparación con los datos experimentales mostrados en las Tablas 4 y 5), es decir, cálculos con el menor error porcentual posible. A partir de la ecuación (A.83) se determinan las energías roto-vibracionales para la siguiente molécula:

Cloruro de bromo (*BrCl*)

La molécula diatómica de cloruro de bromo es un interhalógeno, el enlace formado entre estos átomos es del tipo covalente polar [18], la energía de disociación, la masa reducida y las constantes espectroscópicas se encuentran en la referencia [19] pag (108). Las energías vibracionales y algunas rotacionales calculadas, se representan en la Figura 7:

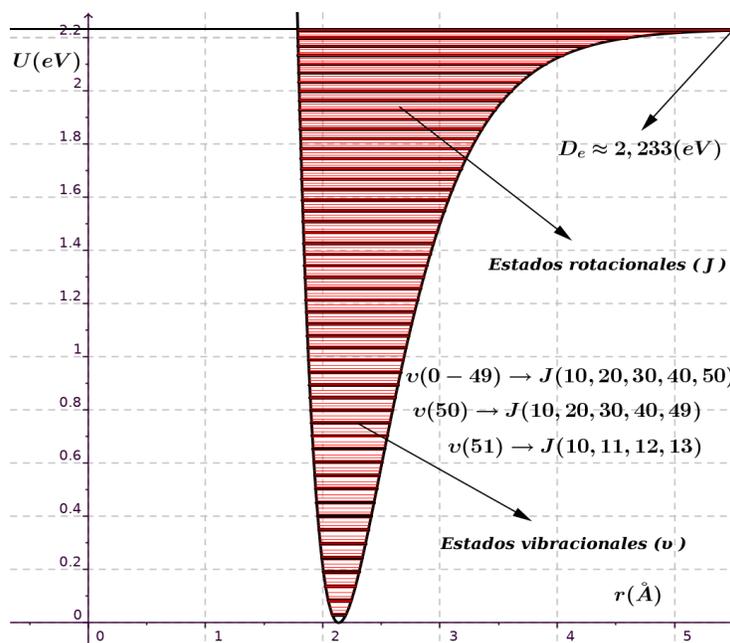


Figura 7. Representación de las energías vibracionales y algunas rotacionales sobre la función de Morse, para la molécula de *BrCl*



Las energías roto-vibracionales calculadas se encuentran en la Tabla 6.

Tabla 6. Energías roto-vibracionales calculadas para todos los estados vibracionales posibles y algunos estados rotacionales de la molécula de *BrCl*.

ν	J	$E_{\nu,J}(eV)$												
0	0	0,0275	10	40	0,5820	21	0	1,0787	31	40	1,5329	42	0	1,9283
0	20	0,0354	10	52	0,6016	21	20	1,0855	31	51	1,5479	42	20	1,9340
0	40	0,0584	11	0	0,6032	21	40	1,1052	32	0	1,5488	42	40	1,9505
0	53	0,0813	11	20	0,6106	21	52	1,1232	32	20	1,5551	42	50	1,9628
1	0	0,0821	11	40	0,6318	22	0	1,1237	32	40	1,5731	43	0	1,9637
1	20	0,0900	11	52	0,6513	22	20	1,1304	32	51	1,5880	43	20	1,9694
1	40	0,1128	12	0	0,6528	22	40	1,1500	33	0	1,5888	43	40	1,9857
1	53	0,1356	12	20	0,6601	22	52	1,1679	33	20	1,5950	43	50	1,9979
2	0	0,1363	12	40	0,6812	23	0	1,1683	33	40	1,6129	44	0	1,9987
2	20	0,1441	12	52	0,7005	23	20	1,1750	33	51	1,6277	44	20	2,0043
2	40	0,1667	13	0	0,7020	23	40	1,1944	34	0	1,6284	44	40	2,0205
2	53	0,1894	13	20	0,7092	23	52	1,2121	34	20	1,6345	44	50	2,0325
3	0	0,1900	13	40	0,7302	24	0	1,2124	34	40	1,6522	45	0	2,0332
3	20	0,1977	13	52	0,7493	24	20	1,2190	34	51	1,6669	45	20	2,0388
3	40	0,2202	14	0	0,7507	24	40	1,2383	35	0	1,6675	45	40	2,0548
3	53	0,2428	14	20	0,7578	24	52	1,2559	35	20	1,6735	45	50	2,0667
4	0	0,2432	14	40	0,7786	25	0	1,2560	35	40	1,6911	46	0	2,0673
4	20	0,2509	14	52	0,7977	25	20	1,2626	35	51	1,7057	46	20	2,0728
4	40	0,2733	15	0	0,7989	25	40	1,2817	36	0	1,7061	46	40	2,0886
4	53	0,2957	15	20	0,8060	25	52	1,2992	36	20	1,7121	46	50	2,1005
5	0	0,2960	15	40	0,8267	26	0	1,2992	36	40	1,7295	47	0	2,1009
5	20	0,3037	15	52	0,8455	26	20	1,3058	36	51	1,7440	47	20	2,1063
5	40	0,3259	16	0	0,8467	26	40	1,3247	37	0	1,7443	47	40	2,1220
5	53	0,3481	16	20	0,8537	26	52	1,3404	37	20	1,7502	47	50	2,1338
6	0	0,3484	16	40	0,8742	27	0	1,3420	37	40	1,7675	48	0	2,1340
6	20	0,3560	16	52	0,8930	27	20	1,3485	37	51	1,7818	48	20	2,1394
6	40	0,3780	17	0	0,8940	27	40	1,3673	38	0	1,7820	48	40	2,1550
6	53	0,4001	17	20	0,9010	27	52	1,3829	38	20	1,7879	48	50	2,1666
7	0	0,4003	17	40	0,9213	28	0	1,3843	38	40	1,8050	49	0	2,1667
7	20	0,4078	17	52	0,9399	28	20	1,3907	38	51	1,8192	49	20	2,1720
7	40	0,4297	18	0	0,9408	28	40	1,4094	39	0	1,8193	49	40	2,1875
7	53	0,4516	18	20	0,9478	28	52	1,4248	39	20	1,8251	49	50	2,1990
8	0	0,4517	18	40	0,9680	29	0	1,4261	39	40	1,8421	50	0	2,1990
8	20	0,4592	18	52	0,9864	29	20	1,4325	39	50	1,8547	50	20	2,2042
8	40	0,4809	19	0	0,9872	29	40	1,4510	40	0	1,8561	50	40	2,2195
8	53	0,5027	19	20	0,9941	29	52	1,4663	40	20	1,8619	50	49	2,2296
9	0	0,5027	19	40	1,0142	30	0	1,4675	40	40	1,8787	51	0	2,2307
9	20	0,5101	19	52	1,0325	30	20	1,4738	40	50	1,8912	51	10	2,2321
9	40	0,5317	20	0	1,0332	30	40	1,4921	41	0	1,8924	51	11	2,2324
9	52	0,5514	20	20	1,0400	30	52	1,5073	41	20	1,8982	51	12	2,2327
10	0	0,5532	20	40	1,0599	31	0	1,5084	41	40	1,9148	51	13	2,2330
10	20	0,5606	20	52	1,0781	31	20	1,5147	41	50	1,9272			

Según la Figura 7 y la Tabla 6, la energía roto-vibracional máxima para este modelo es en $\nu = 51$ y $J = 13$, donde el valor de la energía es aproximadamente la energía de disociación. En este estado la molécula tiene una distancia internuclear tan alta, que las energías de atracción entre los átomos es muy baja y termina por “romperse” el enlace intermolecular. En comparación con la molécula de hidrógeno se obtiene una cantidad mucho mayor de estados vibracionales y rotacionales (evitando superposiciones en los estados energéticos) esto depende de la fuerza y el orden de enlace molecular, la cantidad de partículas que participan en las fuerzas coulombianas de atracción-repulsión y las diferencias de electronegatividad entre los átomos que componen la molécula.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Levine, I. N., "Estructura electrónica de moléculas diatómicas". En: Química cuántica, 5a edición. Pearson Educación S.A, 2001 véase: cap. 13
- [2] Zuñiga J. y Requena A., "Vibración y rotación de moléculas diatómicas". En: Espectroscopia. 1a edición, Pearson Educación S.A, 2003, veace: cap. 7.
- [3] Zuñiga J. y Requena A. "Vibración y rotación de moléculas diatómicas". En: Química física problemas de espectroscopia, fundamentos, átomos y moléculas diatómicas. 1a edición, Pearson Educacion S.A, 2007, vease: cap 7. pag (219-222).
- [4] Serway, R. A. y Jewett, J. W. "Moléculas y sólidos" En: Física para ciencias e ingeniería con Física Moderna, 7a edición, Cengage Learning, Inc., 2009, Volumen 2, veace: cap 43.
- [5] Garritz D., Chamizo J. y Gerritz A., "El átomo de hidrógeno". En: Estructura atómica un enfoque químico. 1a edición, Fondo educativo interamericano, 1986. Veace: cap. 7.
- [6] Levine, I. N., "El átomo de hidrógeno". En: Química cuántica, 5a edición, Pearson Educación S.A, 2001, véase: cap. 6
- [7] Steiner E., "Funciones en tres dimensiones". En: Matemáticas para las ciencias aplicadas. 1a edicion, Editorial Reverte S.A, 2005, veace: cap. 10
- [8] Levine, I. N., "Momento angular". En: Química cuántica, 5a edicion, Pearson Educación S.A, 2001 véase: cap. 5
- [9] Blukis U. y Howell, J. M. "Numerical Solution of the One-Dimensional Schrodinger Equation", *J. Chem. Educ.*, vol. 60 (3), pp. 207-212, 1983.
- [10] Searles, D. J. y von Nagy-Felsobuki E. I., "Numerical experiments in quantum physics: Finite element method", *American Journal of Physics*, vol 56, pp. 444, 1988.
- [11] Levine, I. N., "El oscilador armónico". En: Química cuántica, 5a edicion Pearson Educación S.A, 2001 véase: cap. 4
- [12] Khristenko S. V., Maslov A. I. y Shevelko V. P., "Molecules and Their Spectroscopic Properties", Springer-Verlag, 1a edicion, 1998, veace: cap. 2 y 3.
- [13] Zuñiga J. y Requena A. "Vibración y rotación de moléculas diatómicas". En: Química física problemas de espectroscopia, fundamentos, átomos y moléculas diatómicas. 1a edicion, Pearson Educacion S.A, 2007, vease: cap 7, pag (232-237)
- [14] Dabrowski, I., "The Lyman and Werner bands of H₂", *Canadian Journal of Physics*, vol 62(12), pp. 1639-1664, 1984.



[15] Bureau International des Poids et Mesures, "SI Brochure: The International System of Units (SI)", 9a edición, 2019

[16] Barrales V. y Flores M. "Funciones". En: Cálculo Concepción dinámica. 1a edición ebook, Grupo Editorial Patria, 2014, vease: Unidad 1, pag (7)

[17] GeoGebra Group. GeoGebra. (en línea), disponible en: <https://www.geogebra.org/> [fecha de consulta: 30-Julio de 2019].

[18] Brown T., Eugene H., Bursten B. y Burdge J. "Conceptos básicos de los enlaces químicos". En: Química. La ciencia central. 9a edición, Pearson Educacion S.A, 2004, vease : cap 8, pag (274-313)

[19] Huber K.P., Herzberg G. "Constants of diatomic molecules". En: Molecular Spectra and Molecular Structure. Springer, Boston, 1979, veace: pag (8-689).