

Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Química

Modelo para el cálculo del potencial de interacción molecular

Autora: Micaela Videla Trevin

Tutores: Pedro Pérez Fernández

Francisco Barranco Paulano

Dpto. de Física Aplicada III
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Proyecto Fin de Carrera
Ingeniería Química

Modelo para el cálculo del potencial de interacción molecular

Autora:

Micaela Videla Trevin

Tutores:

Pedro Pérez Fernández

Profesor Contratado Doctor

Francisco Barranco Paulano

Catedrático de Universidad

Dpto. de Física Aplicada III
Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

Proyecto Fin de Carrera: Modelo para el cálculo del potencial de interacción molecular

Autora: Micaela Videla Trevin

Tutores: Pedro Pérez Fernández
Francisco Barranco Paulano

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019

El Secretario del Tribunal

A mis abuelas

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer infinitamente a Pedro Pérez y a Francisco Barranco por haber hecho posible lo que para mí no era más que un sueño. Por la atención recibida, la paciencia, por su tiempo. No puedo estar más agradecida por todo lo que me han enseñado durante el desarrollo de este trabajo. Espero que este sea solo el comienzo de mi aventura en el mundo de la física. Nunca olvidaré este proyecto, ni a quienes lo han hecho posible. Sencillamente, gracias.

A mi familia, por estar a mi lado en los momentos difíciles, por la fuerza y la tranquilidad que me han inspirado, y por haber sabido hacerlo desde la distancia porque, como dice el abuelo, "lejos no es lo mismo que alejados".

A todas mis familias adoptivas, por su amor y acogida, por conformar cada una de ellas un pedacito de mi hogar.

A Nelly, por alegrarme con su simple presencia cada despertar.

A todas las personas que durante esta etapa han construido una verdadera amistad conmigo y han permanecido a mi lado, así como a aquellas que, aunque solo hayan estado de paso, han sabido dejar huella y aportar un granito de arena a lo que soy hoy.

Micaela Videla Trevin

Mar del Plata, 2019

Resumen

En este trabajo se introducirán los conceptos fundamentales de física cuántica para el estudio de la interacción molecular. En concreto, se pretende analizar el potencial de interacción entre dos átomos idénticos mediante el empleo de un modelo unidimensional, en el que el potencial de cada molécula viene dado por un pozo de potencial finito. Posteriormente, se irán realizando diferentes grados de mejoras en el modelo a fin de lograr describir de forma más realista el sistema físico bajo estudio. Los cálculos se concretan para el caso de interacción entre dos átomos de hidrógeno.

Abstract

The present project will present the main concepts of quantum physics in order to study molecular interaction. Specifically, the aim consists of analysing the interaction potential between two identical atoms by using a one-dimensional model, in which the potential of each atom has been given by a finite potential well. Afterwards, different modifications will be carried out to describe the physical system on a more realistic way. These calculations are specific to the case of interactions between the hydrogen atoms.

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Abstract	iii
Índice	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas	vii
1 Introducción	1
1.1 Alcance y objetivos	1
1.2 Estructura	2
2 El átomo y la molécula de hidrógeno	3
2.1 El átomo de hidrógeno	3
2.2 La molécula de hidrógeno	7
2.3 El enlace covalente	10
3 Modelo de interacción molecular	13
3.1 Aproximaciones del modelo	13
3.2 Descripción del sistema molecular	14
3.3 Desarrollo analítico	15
3.3.1 Función de onda por zonas	15
3.3.2 Condiciones de contorno	16
3.3.3 Obtención del sistema de ecuaciones	17
3.3.4 Matriz	18
3.4 Resolución numérica	20
3.4.1 Primera mejora: inclusión del potencial de largo alcance	22
3.4.2 Segunda mejora: corrección del potencial de largo alcance	25
3.4.3 Tercera mejora: corrección del potencial electrón-electrón	26
3.5 Función de onda	27
4 Resumen y conclusiones	33
Anexo A	37
LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER	37
La ecuación de ondas de Schrödinger	37
La ecuación de ondas independiente del tiempo	37
Propiedades de las funciones de onda	38
Soluciones generales de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	38
Zonas clásicamente prohibidas	39
Zonas clásicamente permitidas	39
Condiciones de contorno	40

Anexo B	41
<i>OBTENCIÓN DEL VALOR DE V_0</i>	41
1. <i>El potencial pozo cuadrado finito</i>	41
2. <i>Soluciones ecuación de Schrödinger en la zona II</i>	42
3. <i>Soluciones ecuación de Schrödinger en las zonas I y III</i>	42
4. <i>Condiciones de continuidad</i>	43
5. <i>Resultado</i>	45
6. <i>Resolución en Matlab</i>	45
6.1 Datos	45
6.2 Código Matlab	45
Anexo C	47
<i>RESOLUCIÓN NUMÉRICA EN MATLAB</i>	47
<i>REPRESENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE ONDA</i>	49
Anexo D	53
<i>TABLAS DE RESULTADOS</i>	53
Referencias	57
Bibliografía	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Orbital 1s del átomo de hidrógeno	6
Figura 2. Distancia internuclear	7
Figura 3. Energía potencial de la molécula de hidrógeno	9
Figura 4. Orbitales en átomos de hidrógeno	10
Figura 5. Configuración simétrica	10
Figura 6. Configuración antisimétrica	11
Figura 7. Representación del sistema de estudio y su potencial	14
Figura 8. Valores de energía permitidos	20
Figura 9. Primer resultado	21
Figura 10. Potencial de largo alcance	22
Figura 11. Caso en el que $\epsilon > v_{1a}$ para separaciones grandes	23
Figura 12. Caso en el que $\epsilon < v_{1a}$ para separaciones pequeñas.	23
Figura 13. Primera mejora con inclusión de v_{1a}	24
Figura 14. Segunda mejora con $v_{1a} = 83/d$ eVÅ	25
Figura 15. Tercera mejora con reordenación electrónica	27
Figura 16. Función de onda y densidad de probabilidad para $d=4.5\text{Å}$	30
Figura 17. Función de onda para $d=6.5\text{Å}$ y $d=8\text{Å}$	31
Figura 18. Potencial de pozo cuadrado	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6-1. Efecto de reordenación	26
Tabla D-1. Resultados para Figura 8 y Figura 9	53
Tabla D-2. Resultados para Figura 13	54
Tabla D-3. Resultados para Figura 14	55
Tabla D-4. Resultados para Figura 15	56

1 INTRODUCCIÓN

En el presente documento se expone el desarrollo completo, tanto teórico, analítico como numérico, de un modelo que sirve como herramienta para el cálculo de potenciales de interacción en moléculas. Dicho de otro modo, el modelo estudia cómo distintos átomos cercanos se influyen recíprocamente, uniéndose en ocasiones para formar una molécula.

Esta unión interatómica conforma los enlaces moleculares, esenciales para la existencia de moléculas y la determinación de sus propiedades. Al influir en las propiedades de las moléculas, resultan condicionantes en el comportamiento de gases y líquidos. Además, dado que un número muy grande de átomos se puede unir para formar un sólido, del mismo modo que unos pocos se unen para formar una molécula, el fenómeno de enlace molecular es también muy importante para las propiedades y comportamiento de los sólidos. La motivación para el estudio de interacciones moleculares, además de su interés intrínseco, radica en consideraciones prácticas, siendo de especial interés en áreas de la química y ciencias de los materiales.

1.1 Alcance y objetivos

Pese a que el modelo introducido podría ser ampliado para todo tipo de moléculas, se aplica únicamente a moléculas diatómicas, en concreto, se describirá la representación física de la molécula de hidrógeno. Se parte pues del caso más sencillo, a partir del cual es posible lograr la representación de moléculas más complejas, quedando esta posibilidad fuera del alcance de este proyecto.

En consecuencia, el objetivo fundamental del trabajo es la obtención de un modelo que estudie la interacción que existe entre dos átomos de hidrógeno que se acercan entre sí para formar una molécula. En esta molécula, cada uno de los átomos que la compone está formado, a su vez, por un electrón y un protón. Para la realización del modelo, el sistema objeto de estudio estará formado por el conjunto de las cuatro partículas que conforman la molécula de hidrógeno, tratándose de un modelo **unidimensional**.

A fin de lograr la reproducción de la interacción que ocurre en la molécula de hidrógeno, el estudio tiene como resultado principal la obtención de una representación gráfica fiable y consistente de la energía de interacción en la molécula en función de la distancia que separa a los dos átomos de hidrógeno. La energía representada tendrá un mínimo en el intervalo de separaciones donde se formaría el enlace molecular.

1.2 Estructura

Para la precisa exposición del modelo se introducirá, en primer lugar, una base teórica breve donde se expondrán de manera concisa los conceptos fundamentales necesarios para la comprensión del mismo. De este modo, en el Capítulo 2 se describirán las características del átomo de hidrógeno, a fin de lograr la completa comprensión del sistema que se estudia y del cual parte el desarrollo del modelo. Posteriormente, en el mismo capítulo, se describe la molécula y se especifica, descriptiva y matemáticamente, cómo las partículas que conforman el sistema interactúan entre sí.

A continuación, se explicarán las bases del modelo en el Capítulo 3, detallando su planteamiento y puntualizando en las aproximaciones y simplificaciones tomadas para, seguidamente, dar pie a su desarrollo analítico y numérico, con la consecuente obtención de los resultados en forma de representaciones gráficas. Más adelante se discutirán los resultados y se aplicarán una serie de modificaciones con el fin de mejorar lo máximo posible los resultados obtenidos, de modo que reproduzcan con mayor fiabilidad la realidad. La sección se cerrará con el cálculo y representación de la función de onda y la función densidad de probabilidad.

Por último, en el Capítulo 4 se resumirá el contenido de la memoria y se expondrán las conclusiones a las cuales se ha llegado.

Por otra parte, en el Anexo A se aclarará la base matemática utilizada, fundamentada en la conocida ecuación de Schrödinger, y se desarrollarán ciertos cálculos no detallados en la memoria en el Anexo B. Además, en el Anexo C se especifican los códigos utilizados para obtener los resultados, mientras que en el Anexo D se dan los valores tabulados con los que se han obtenido los resultados gráficos.

2 EL ÁTOMO Y LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO

Como la molécula de hidrógeno está formada por dos átomos del mismo elemento es conveniente, en primer lugar, reparar en el átomo de hidrógeno libre, para luego proceder al estudio de la molécula completa.

2.1 El átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón, tratándose del elemento más simple de la tabla periódica. Para su estudio, se advierte que la masa del núcleo es varios órdenes de magnitud mayor que la masa del electrón, siendo su masa reducida μ esencialmente idéntica a m :

$$\mu = \left(\frac{M}{m + M} \right) m \approx m, \quad (2-1)$$

donde m es la masa del electrón y M es la masa del núcleo. Debido a esta diferencia de masa, la velocidad del electrón es muy superior a la del núcleo que, en consecuencia, es considerado completamente estacionario [1].

Se representa el estado del átomo a través de una función de las coordenadas del electrón, llamada función de onda Ψ . Esta función contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema y representa la amplitud de probabilidad de que la partícula se encuentre en una región del espacio en un determinado momento [2]. La función de onda es, en muchas ocasiones, separable en espacio y tiempo y, por lo general, se trata de una función compleja, por lo que no es una cantidad que se pueda medir. Como consecuencia, se trabaja con la densidad de probabilidad $|\Psi|^2$ que no es más que “la probabilidad relativa por cada unidad de volumen de que la partícula [en este caso el electrón] se encuentre en cualquier punto determinado en el volumen” [3]. Matemáticamente, coincide con el cuadrado absoluto de la función de onda. Como se verá más adelante, esta función representa los orbitales atómicos, que no son más que nubes de probabilidad de hallar el electrón en una región del espacio a lo largo del tiempo.

La función de onda permite, gracias a su obtención mediante la famosa ecuación de ondas de Schrödinger, el conocimiento del estado energético del átomo.

La energía total que posee el átomo debe su origen a las cargas del electrón y del protón que lo forman, que son iguales y de signo opuesto, surgiendo entre ellos una fuerza electrostática, en concreto una fuerza de Coulomb, que los mantiene fuertemente unidos.

A su vez, las partículas se mueven bajo la influencia de su mutua atracción. El átomo posee, por tanto,

energía cinética, considerándose únicamente el movimiento del electrón. Por otro lado, la misma fuerza atractiva origina una energía potencial que representa la energía ‘almacenada’ del sistema físico, en virtud de su posición y/o configuración [3]. Así, el átomo poseerá también energía potencial. Dicho potencial es de tipo coulombiano, de simetría esférica, y sólo depende de la distancia del electrón al núcleo, como puede observarse a continuación:

$$V(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2-2)$$

donde

- q_1 y q_2 son las cargas de las partículas correspondientes. La carga del electrón es $-1.60218 \times 10^{-19}C$ y la del protón es igual, pero de signo contrario a la del electrón.
- ϵ_0 es la permitividad del vacío, cuyo valor es $8.8542 \times 10^{-12}C^2/N \cdot m^2$.
- r es la distancia que separa las partículas.

Finalmente, la energía total del átomo se expresa mediante el operador Hamiltoniano cuyo valor no será la suma del operador energía cinética y el operador energía potencial:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r), \quad (2-3)$$

donde ∇ es el operador nabla en coordenadas esféricas [2].

La combinación de la expresión de energía total como suma de energía potencial y cinética con la mencionada función de onda da lugar a la ecuación de Schrödinger. La forma en la que se utiliza la ecuación de Schrödinger a lo largo de este proyecto viene detallada en el Anexo A. La teoría de Schrödinger para átomos con un electrón parte de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Como el potencial que liga al electrón es de simetría esférica, la ecuación es desarrollada en coordenadas esféricas, de modo que sus variables puedan ser separadas:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r, \theta, \varphi) + V(r)\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi), \quad (2-4)$$

donde r es la distancia que hay entre el electrón y el núcleo mientras que θ y φ corresponden a los ángulos polar y azimutal que especifican la orientación en el espacio. Como consecuencia de la separación de variables de (2-4) se obtienen tres ecuaciones, una por cada coordenada espacial. En cada una de estas expresiones aparece una constante, llamadas n , m_l y l . Estas constantes se corresponden con los llamados números cuánticos. El primer número cuántico, asociado con la función radial (dependiente de la variable r) de la función de ondas completa, es conocido como número cuántico principal n . El número cuántico orbital l resulta de la ecuación diferencial para la variable θ y se asocia con el movimiento angular orbital del electrón, mientras que el número cuántico m_l resulta de la ecuación diferencial para φ . Las soluciones aceptables de la ecuación (2-4) sólo se obtienen para ciertos valores de los números cuánticos n , m_l y l , los cuales están relacionados entre sí de la siguiente manera:

- $n = 0, 1, 2, 3, \dots$
- $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$
- $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$

Aquellos estados que no cumplan estas condiciones no existen pues no satisfacen las condiciones de contorno de la función de onda [1].

La ecuación (2-4) solo tiene soluciones aceptables correspondientes a estados ligados si la energía total tiene uno de los siguientes valores:

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^22\hbar^2n^2} = \frac{-13.606 \text{ eV}}{n^2}, \quad (2-5)$$

donde

- m es la masa reducida del electrón.
- Z es la carga nuclear ($Z = 1$ para el hidrógeno neutro).
- e es la carga del electrón.
- ϵ_0 es la permitividad del vacío.
- \hbar es la constante de Planck reducida.
- n es el número cuántico principal.

La ecuación (2-5) es igualmente predicha por el modelo de Bohr e indica valores cuantizados de energía. Para distintos valores del número cuántico principal, el átomo tomará distintos valores discretos de energía. Cuando $n = 1$ se obtiene la energía del estado fundamental. En este estado de mínima energía el átomo de hidrógeno posee una energía total de valor -13.606 eV [3]. Para ionizar el átomo de hidrógeno, para que éste pierda su electrón, es posible aportarle un cierto valor de energía suficiente para vencer la fuerza de atracción sufrida por ambas partículas. Este valor es justamente 13.606 eV. En otras palabras, cuando el átomo alcanza el valor cero de energía se ioniza. El valor mínimo de energía necesaria a aportar a un átomo para que un electrón de su capa de valencia se desprenda se llama energía de ionización. El átomo ajustará su tamaño de manera tal que alcance este mínimo de energía total, sujetándose a la tendencia general de todos los sistemas físicos de ser lo más estables posible. En este estado el hidrógeno tiene un radio atómico cuadrático medio igual a 0.529\AA correspondiente con el radio de Bohr, de expresión:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}. \quad (2-6)$$

A partir del valor del radio para el estado fundamental del átomo de hidrógeno, cuyos números cuánticos son $n = 1$, $l = 0$ y $m_l = 0$, la expresión de la función de onda es:

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}. \quad (2-7)$$

La expresión (2-7) es válida para cualquier átomo con un electrón. Particularizando para el átomo de

hidrógeno, de modo que $Z = 1$, y representando la función densidad de probabilidad mediante el cuadrado absoluto de la función (2-7) se obtiene el orbital correspondiente al átomo de hidrógeno para el estado fundamental [1, 4]. El orbital refleja el grado de indeterminación en la posición que tiene el electrón dentro del átomo, es decir, manifiesta los lugares en los que hay más probabilidad de detectar el electrón si le forzamos a definir su posición, pues lo normal es que su posición esté indeterminada dentro de la nube de probabilidad que forma el orbital.

En este caso el electrón se mueve en un orbital de tipo 1s, nombrado de este modo debido a que el electrón se encuentra en la capa 1, definida por los estados con el mismo número n , y en la subcapa s formada por los estados con idénticos valores de n y l . El orbital 1s del átomo de hidrógeno es representado en la Figura 1:



Figura 1. Orbital 1s del átomo de hidrógeno

Del mismo modo que (2-5) surge de la solución de la ecuación de Schrödinger y la aplicación de condiciones de contorno, se obtienen dos expresiones más a partir de (2-4):

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar. \quad (2-8)$$

Esta expresión evidencia la cuantización del momento angular, que solo puede tomar valores discretos para un mismo valor del número cuántico principal n . Para la nube de electrones de la Figura 1 el momento angular es nulo ($L = 0$) y no tiene un eje de rotación fundamental. Por otro lado:

$$L_z = m_l \hbar. \quad (2-9)$$

Esta expresión significa que la proyección del momento angular sobre el eje z solo puede tomar valores discretos. El número cuántico orbital magnético m_l define los valores permitidos de L_z bajo la influencia de un campo magnético externo [1].

Existe un cuarto número cuántico relacionado con el espín del electrón S , el cual no proviene de la ecuación de Schrödinger. Se trata de una propiedad intrínseca de la partícula que es descrita por el número cuántico $s = \frac{1}{2}$, cuyo valor numérico nunca cambia. Al igual que para la cantidad de movimiento angular orbital L , el espín S está cuantizado. Puede tener dos orientaciones en relación al eje z , definidas por el signo del número cuántico magnético del espín ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) [3]:

$$S_z = m_s \hbar. \quad (2-10)$$

Los dos valores que toma S_z corresponden a las dos orientaciones posibles para S , nombradas como “espín hacia arriba” cuando $m_s = +\frac{1}{2}$ y “espín hacia abajo” para $m_s = -\frac{1}{2}$. La energía del electrón es ligeramente diferente para los dos sentidos del espín en presencia de un campo magnético.

2.2 La molécula de hidrógeno

La molécula de hidrógeno está formada por dos átomos de hidrógeno, es decir, dos protones y dos electrones. Del mismo modo que entre el electrón y el núcleo de un átomo de hidrógeno surge una fuerza de Coulomb, nuevas fuerzas de interacción aparecen entre las cuatro partículas. El sistema diatómico contará con una energía potencial sumatorio de todos los potenciales de interacción que tienen lugar en el sistema. En el sistema molecular también existe una energía cinética debida al movimiento de las partículas bajo la influencia del campo electrostático. Nuevamente, la energía total del sistema será la suma de la energía potencial y la energía cinética, y vendrá expresada por el operador Hamiltoniano [1,2]:

$$H = T + V, \quad (2-11)$$

Este operador puede ser simplificado gracias a la aproximación Born-Oppenheimer [5,2], que evidencia el desacoplamiento del movimiento electrónico y nuclear, al ser la masa del núcleo varios órdenes de magnitud mayor que la de los electrones. La velocidad relativa del núcleo respecto a los electrones es muy baja, por lo que puede considerarse que el núcleo está quieto. En este trabajo se consideran pues los protones en reposo, mientras que los electrones sí cuentan con energía cinética.

La aproximación de Born-Oppenheimer también simplifica el cálculo de la energía total de la molécula. Se define a continuación la distancia internuclear:

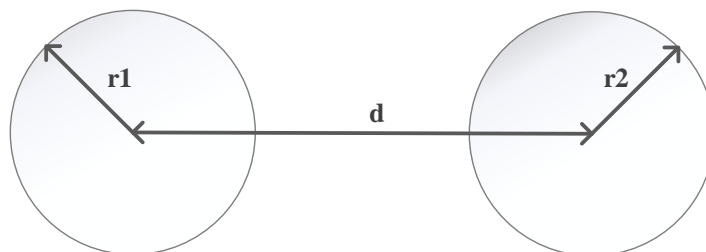


Figura 2. Distancia internuclear

En la Figura 2 la distancia internuclear d es dada por longitud que une los centros de los dos protones, mientras que r_1 y r_2 son la posición de cada electrón respecto a cada uno de sus núcleos. El valor medio de r_1 y r_2 es aproximadamente igual al radio de Bohr [6] cuando los átomos están muy separados:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529\text{\AA}. \quad (2-12)$$

La energía total del sistema dependerá de la distancia d , que será considerado un parámetro fijo/no dinámico según la aproximación de Born-Oppenheimer.

Una vez tomada la mencionada aproximación, la energía total del sistema expresada según (2-11) viene dada por la suma de la energía cinética de los electrones y la energía potencial de todas las partículas. El Hamiltoniano indica la suma de todos los potenciales de interacción y de la energía cinética de cada electrón, es el operador correspondiente al observable de energía:

$$H = T_{e1} + T_{e2} + V_{p_1-p_2}(d) + V_{e_1-e_2}(\mathbf{r}_1, d, \mathbf{r}_2) + V_{p_1-e_2}(d, \mathbf{r}_2) + V_{p_2-e_1}(\mathbf{r}_1, d) + V_{p_1-e_1}(\mathbf{r}_1) + V_{p_2-e_2}(\mathbf{r}_2). \quad (2-13)$$

Profundizando en la naturaleza de las componentes de (2-13) correspondientes a la energía potencial V , se conoce que entre las partículas que componen la molécula de hidrógeno surge una fuerza debida a las diferentes cargas de las partículas. Dichas fuerzas de interacción son de tipo electrostática, pues las partículas están cargadas positiva (protones) o negativamente (electrones). Se expresan mediante potenciales de Coulomb entre dos cargas puntuales, según la ecuación (2-2). Nótese que, si las cargas son del mismo signo, el potencial es positivo puesto que cargas del mismo signo se repelen y el trabajo que debería realizarse sobre el sistema para acercar las dos cargas sería positivo. Se trata de un potencial repulsivo, correspondiente a una fuerza de repulsión debida a cargas del mismo signo. Por el contrario, si las cargas son de signos opuestos el potencial es negativo, debería realizarse un trabajo negativo sobre el sistema en contra de la fuerza de atracción entre cargas de signo opuesto. Es un potencial atractivo. Las componentes de la energía potencial V resultan:

- Interacción protón-protón $V_{p_1-p_2}(d)$. Es la fuerza de interacción que surge entre los protones de cada átomo. Esta fuerza depende de la distancia que separa los núcleos, esta es, la distancia internuclear. Se trata de una fuerza repulsiva, debido a que las partículas son de la misma naturaleza. Tendrá, por tanto, signo positivo en el sistema elegido y será mayor cuanto menor sea la distancia que separa los átomos.
- Electrón-electrón $V_{e_1-e_2}(\mathbf{r}_1, d, \mathbf{r}_2)$. Fuerza de interacción entre los dos electrones. Nuevamente, cuanto más se acerquen los átomos, mayor será esta fuerza, pues los electrones tienen carga negativa y se repelen. Esta fuerza será también de signo positivo y depende de la distancia que separa los electrones. Esta distancia se mide tomando como referencia a los protones, es decir, midiendo la distancia que separa a cada electrón del protón de su mismo átomo (radio atómico, dos veces), más la distancia que separa ambos protones (distancia internuclear).
- Protón 1º átomo- electrón 2º átomo $V_{p_1-e_2}(d, \mathbf{r}_2)$. Fuerza de atracción entre protón de un átomo y el electrón del otro átomo. Se trata de una fuerza atractiva y, por tanto, de signo negativo. Depende de la distancia que separa las partículas, calculada como la suma del radio atómico (una vez) más la distancia internuclear.
- Protón 2º átomo- electrón 1º átomo $V_{p_2-e_1}(\mathbf{r}_1, d)$. Ídem anterior.
- Protón 1º átomo- electrón 1º átomo $V_{p_1-e_1}(\mathbf{r}_1)$. Es la interacción interna que surge en un átomo de hidrógeno entre su protón y su electrón. Debido al distinto signo de las cargas de las partículas y a la reducida distancia que los separa (el radio atómico) se trata de una fuerza fuertemente atractiva. Cuando el átomo está aislado, este término coincide con la energía potencial total, pues es el único componente de la energía potencial que corresponde a una interacción interna del átomo y no con alguna de las partículas del otro átomo.
- Protón 2º átomo- electrón 2º átomo $V_{p_2-e_2}(\mathbf{r}_2)$. Puesto que la molécula estudiada está compuesta por átomos iguales, esta energía es exactamente igual a la anterior, pero correspondiente al segundo átomo de hidrógeno.

Finalmente, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [1,7] viene dada por:

$$H\psi(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2; d) = E_{tot}\psi(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2; d), \quad (2-14)$$

lo cual equivale a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} \right) + V(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2; d)\psi = E_{tot}\psi. \quad (2-15)$$

Se obtendrá como resultado el valor de la energía total del sistema E_{tot} . Se trata de la magnitud que se pretende representar; la energía total del sistema molecular, en función de la distancia de separación de los átomos:

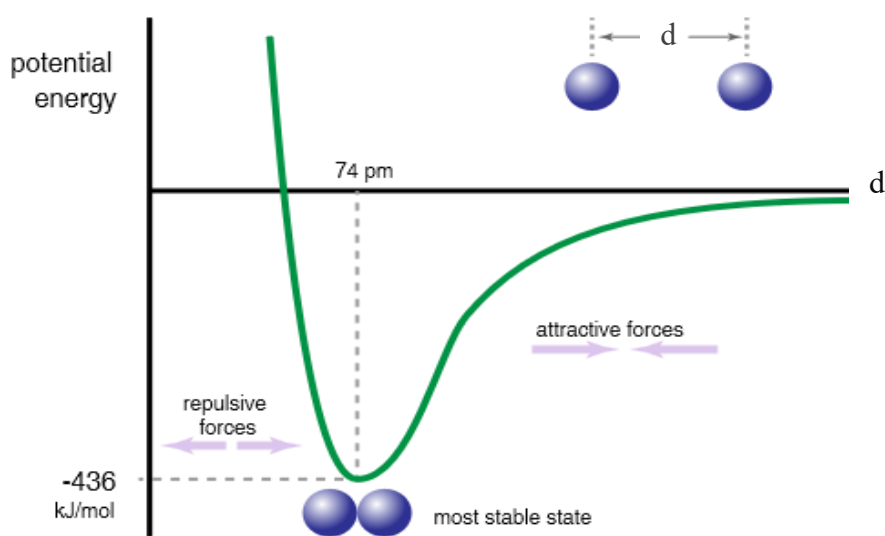


Figura 3. Energía potencial de la molécula de hidrógeno

El potencial de la Figura 3 representa el potencial de un par de átomos de hidrógeno que podrían estar ligados formando una molécula. La coordenada d representa la distancia que separa los centros de los átomos, más concretamente, la distancia internuclear. La derivada de la energía total coincide con la fuerza que actúa sobre el sistema:

$$\vec{F} = -\frac{\partial E_{tot}(d)}{\partial d} \vec{u} \quad (2-16)$$

El mínimo de energía ocurre para la separación de equilibrio, donde la derivada de energía se anula y, por tanto, la fuerza aplicada al sistema es cero. Conforme decrezca la distancia internuclear, la derivada se volverá negativa y la fuerza positiva, aparece una fuerza repulsiva. Por lo contrario, cuando crezca la separación desde el equilibrio aparecerá una fuerza atractiva. Si la separación se vuelve suficientemente grande la energía se mantiene aproximadamente constante, su derivada vuelve a anularse y desaparece entonces la fuerza de interacción, los átomos dejan de estar ligados [1].

Si existe una distancia en la que el sistema alcanza una energía total inferior a la que tendrían los átomos por separados, entonces se forma el enlace químico. Este mínimo de energía es precisamente la cantidad de energía a aportar al sistema para disociar el enlace, se trata de la energía de disociación. La separación interatómica a la cual se da la formación del enlace se llama longitud de enlace.

Para la molécula de hidrógeno el mínimo de energía total se da a -4.92 eV a una longitud de enlace de 0.74 \AA [8].

2.3 El enlace covalente

Como la molécula de hidrógeno está formada por dos átomos iguales la unión entre ellos es apolar, se forma una unión por enlace covalente. En este enlace los átomos comparten un par de electrones que se distribuyen por toda la molécula de tal manera que minimizan su energía, en comparación con la energía que tendrían los átomos por separado.

La unión se origina a partir de dos átomos de hidrógeno, cuyos orbitales son del tipo $1s$ como se muestra en la Figura 4. Cuando ambos átomos estén suficientemente cerca, se irán compartiendo las nubes de probabilidad que conforman el orbital $1s$ de cada átomo de hidrógeno:

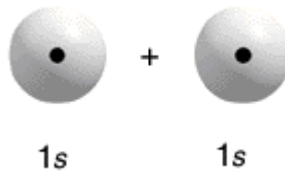


Figura 4. Orbitales en átomos de hidrógeno

Como resultado del acercamiento, los orbitales van dejando de ser esféricos formando un nuevo orbital compartido, designado como orbital σ_{1s} . Esta nueva distribución es producida por la superposición de las funciones de onda que corresponden al electrón de ambos átomos. Estas funciones de onda tienen dos maneras distintas de sumarse: una simétrica y otra antisimétrica. En la configuración simétrica ambos orbitales se traslapan quedando un espacio intermedio con densidad de probabilidad positiva $|\Psi_S|^2$, pues las fuerzas atractivas que ejercen los núcleos sobre los electrones vencen las fuerzas repulsivas de ambos, existiendo así una alta probabilidad de encontrar a los electrones en el espacio comprendidos entre los núcleos, como se aprecia en la parte derecha de la Figura 5:

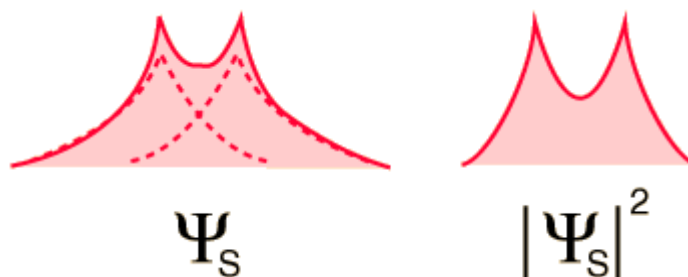


Figura 5. Configuración simétrica

En la parte izquierda de la Figura 5 las líneas punteadas corresponden a las funciones de onda individuales dadas ambas por ecuación para ψ_{1s} :

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \quad (2-17)$$

mientras que la línea sólida de la figura izquierda corresponde a la suma Ψ s de las funciones de onda, que resulta ser una función de onda simétrica con respecto a la línea vertical central que separa a las funciones de onda individuales. Al irse acercando los átomos entre sí, sus orbitales esféricos (1s) se han ido deformando, dando lugar a un nuevo orbital común llamado orbital *enlazante* σ_{is} . Por otro lado, existe otro tipo de unión combinada antisimétrica, representada en la Figura 6, que no presenta una región intermedia compartida por ambas nubes electrónicas, es decir, la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ de encontrar los electrones en el espacio comprendido entre los dos orbitales 1s es cero y no favorece la formación del enlace. Esta configuración da lugar a un orbital *no enlazante* σ_{is}^* [4,9]

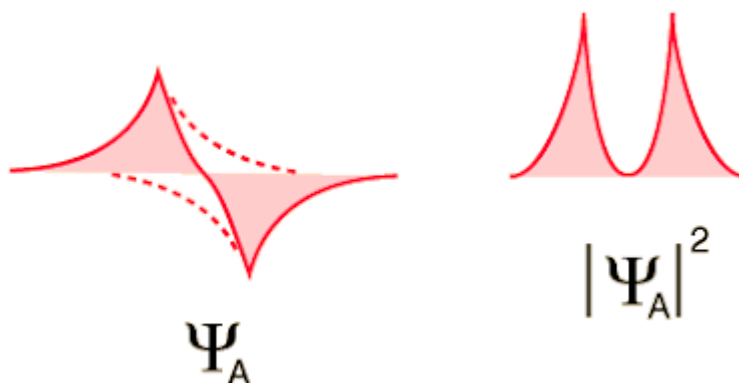


Figura 6. Configuración antisimétrica

En la Figura 6 la parte izquierda representa con una línea sólida la diferencia entre las funciones de onda de los electrones separados, representadas con líneas de punto. En la parte derecha, se observa como la densidad de probabilidad de encontrar los electrones entre ambos núcleos es nula.

Si los dos electrones ocupan el orbital Ψ_s , que es el de menor energía, sus espines deben ser antiparalelos, según el principio de exclusión de Pauli [3].

3 MODELO DE INTERACCIÓN MOLECULAR

Basándonos en los apartados anteriores se procede a la descripción del modelo en sí. Se ha especificado el potencial de interacción entre todas las partículas que intervienen en el sistema. Ahora bien, se pretende aplicar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo al potencial de interacción estudiado, a fin de observar la energía total de la molécula según varía la separación de los átomos.

Para ello, en primer lugar, debe aclararse cómo se aproxima este potencial de interacción, pues no se calcularán todas las componentes del mismo como potenciales de Coulomb, si no que algunas de ellas se simplificarán a uno de tipo pozo cuadrado.

A continuación, una vez obtenido el potencial $V(x)$ que se aplicará en la ecuación de Schrödinger, se procede a la resolución analítica del problema partiendo de las soluciones generales de la ecuación según los valores que toma $V(x)$ e imponiendo las condiciones de contorno donde el potencial cambia de valor. Se llegará a un sistema lineal homogéneo y la energía tomará valores discretos justo cuando el determinante de la matriz se anule. Este último paso se resuelve con Matlab.

Una vez obtenidos los valores de energía variando la separación entre los átomos, se realizan las correcciones pertinentes, incorporando las componentes del potencial que sí se calculan por Coulomb y se representa esta energía frente a la separación d .

Por último, se calculará la función de onda del sistema.

3.1 Aproximaciones del modelo

Para simular el potencial de interacción total con todas sus componentes, es decir, entre las cuatro partículas del sistema molecular bajo estudio, se realizarán una serie de aproximaciones:

- Los potenciales serán dependientes la longitud de la recta que separa ambos átomos, situada en el eje x . Al desplazarse los electrones por este eje los cambios en la energía potencial son significativos respecto a la situación de átomos aislados, mientras que los desplazamientos de los electrones en las otras direcciones son similares a la de la situación de los átomos aislados. Basándonos en estas consideraciones, se ha optado por simplificar el problema desarrollando un modelo unidimensional.
- Se utilizará la ecuación de Schrödinger aplicada a cada electrón por separado. En la ecuación se evaluará la energía cinética de los electrones y también su energía potencial. Como en este caso los átomos son idénticos se obtendrá el valor de la energía E del electrón y se tomará en consideración dos veces (multiplicada por dos).

- El potencial de interacción $V(x)$ para cada electrón, a partir del cual se realizarán los cálculos oportunos, estará compuesto por el potencial de interacción del electrón con el protón del mismo átomo y con el protón del otro átomo, que serán aproximados en primera instancia por potencial cuadrado.
- El potencial de interacción entre los dos electrones se calculará como potencial de Coulomb, con sus distribuciones de densidad originales, y se añadirá al final, una vez obtenidos los resultados. Esta aproximación se mejorará más adelante.
- Las interacciones de los protones también son tenidas en cuenta, aunque estos no poseen energía cinética, según la aproximación Born-Oppenheimer. No obstante, el potencial de interacción protón-protón será calculado del mismo modo que el potencial electrón-electrón. De hecho, ambos potenciales tienen el mismo valor numérico (se verá el cálculo concreto más adelante).
- A partir de ahora y durante el desarrollo analítico del problema, se hará referencia a la energía potencial $V(x)$ como potencial de interacción, energía potencial o simplemente potencial, aunque esta no represente por completo a todas las componentes del mismo, si no únicamente a las interacciones electrón-protones.
- El valor de $\frac{\hbar^2}{2\mu}$ es calculado teniendo en cuenta el valor de la constante de Planck reducida $\hbar = 6.6 \times 10^{-16} eVs$, y la masa reducida del electrón $\mu = 0.5 MeV/c^2$. El resultado numérico es $4eV\text{\AA}$.

Por último, aclarar las unidades utilizadas: electronvoltio (eV) para energía y Armstrong (\AA) para distancias.

3.2 Descripción del sistema molecular

El sistema molecular descrito en la Figura 7 presenta, en la mitad superior, el esquema de los átomos de hidrógeno separados por una distancia internuclear d y en la mitad inferior los correspondientes potenciales de pozo cuadrado, a los cuales los electrones permanecen ligados. La energía E del electrón será un resultado, y se evaluará para diferentes valores de la distancia d :

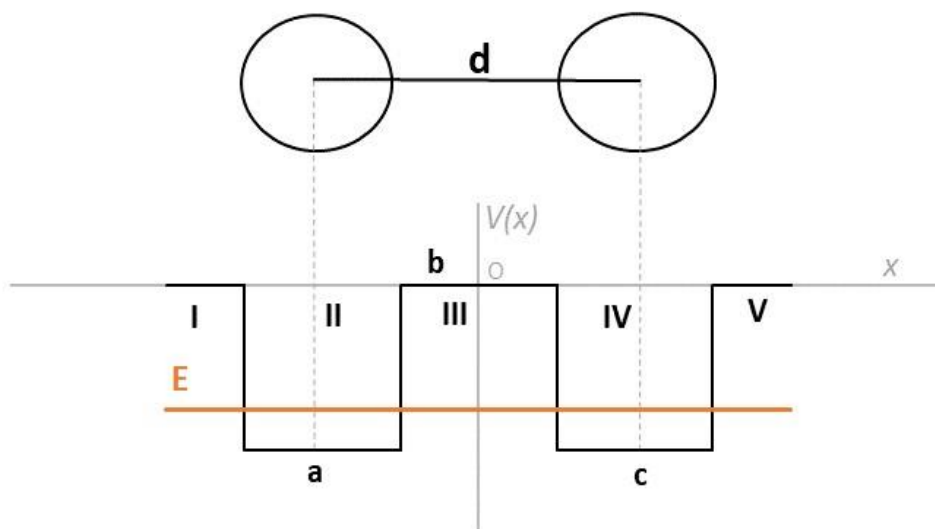


Figura 7. Representación del sistema de estudio y su potencial

El sistema es dividido en cinco zonas numeradas de izquierda a derecha, de modo que en cada zona el potencial sea continuo. Las anchuras de los pozos, a y c , toman el mismo valor $a = c = 1\text{Å}$ (el doble del átomo de Bohr, aproximadamente). Así, la forma de la función potencial es la siguiente:

$$V(x) \begin{cases} 0 & \text{si } x < -\left(a + \frac{b}{2}\right), -\frac{b}{2} < x < \frac{b}{2} \text{ o } \left(\frac{b}{2} + c\right) < x, \\ -V_0 & \text{si } -\left(a + \frac{b}{2}\right) < x < -\frac{b}{2} \text{ o } \frac{b}{2} < x < \left(\frac{b}{2} + c\right). \end{cases} \quad (3-1)$$

El valor de V_0 se obtiene analizando el sistema cuando la separación entre los átomos es grande y se puede decir que no interactúan entre sí. No es más que la energía de interacción entre el electrón y el protón del mismo átomo, es decir, $V_{p_2-e_2}(r_2)$. Cuando el átomo está aislado es conocido el valor de la energía total E_{tot} , que coincide con la energía de ionización del átomo de hidrógeno. Resolviendo la ecuación de Schrödinger para el átomo aislado se obtiene un valor de potencial $V_0 = 24.8 \text{ eV}$. La obtención de V_0 se detalla en el Anexo B.

En la Figura 7:

- El valor E es llamado energía del punto cero, y es el valor más bajo de la energía que puede tener una partícula, en este caso el electrón, ligada a la región del pozo (véase Sección 2).
- La distancia internuclear d , a través de la cual se define la separación entre los átomos y de la que dependen los potenciales de interacción (véase Figura 2. Distancia *internuclear*”), tiene un valor numérico que depende del radio atómico y de la anchura b de la barrera de potencial que separa ambos pozos:

$$d = b + \frac{a}{2} + \frac{c}{2}. \quad (3-2)$$

Las discontinuidades de la función potencial hacen de frontera en cada una de las zonas en las que se divide el sistema, donde deberán analizarse las funciones de onda de modo que se cumpla la condición de continuidad. Estas “fronteras” son dadas en $x = -\left(a + \frac{b}{2}\right)$, $x = -\frac{b}{2}$, $x = \frac{b}{2}$ y $x = \left(\frac{b}{2} + c\right)$. Las áreas intermedias son llamadas zonas y numeradas de izquierda a derecha.

3.3 Desarrollo analítico

3.3.1 Función de onda por zonas

El sistema puede dividirse en cinco zonas o intervalos. Como se detalla en el apartado “*Soluciones generales de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*” del ANEXO A, según el valor que tome el potencial, la función de ondas solución tendrá una determinada forma. Las zonas I, III y V son clásicamente prohibidas y las zonas II y IV clásicamente permitidas cuando $E < 0$. En consecuencia, las funciones de onda para cada zona serán:

$$\psi_I(x) = Ae^{k_1x}, \quad (3-3)$$

$$\psi_{II}(x) = B \cos(k_{II}x) + C \sin(k_{II}x), \quad (3-4)$$

$$\psi_{III}(x) = D e^{k_I x} + E e^{-k_I x}, \quad (3-5)$$

$$\psi_{IV}(x) = F \cos(k_{II}x) + G \sin(k_{II}x), \quad (3-6)$$

$$\psi_V(x) = H e^{-k_I x}, \quad (3-7)$$

donde A, B, C, D, E, F, G y H son coeficientes a determinar mediante la aplicación de condiciones de contorno y normalización. En la zona I se anula la exponencial negativa, así como la positiva en la zona V, a fin de evitar que la función de ondas tienda a infinito. Las constantes a determinar correspondientes a estos términos tienen valor cero.

Los parámetros que aparecen en la ecuación de ondas tienen las siguientes expresiones:

$$k_I = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}, \quad (3-8)$$

$$k_{II} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - \varepsilon)}}{\hbar}, \quad (3-9)$$

donde ε es la energía en valor absoluto, $\varepsilon = -E$. Ahora bien, como las funciones de onda son soluciones a la ecuación de Schrödinger, para que estas sean aceptables deben ser finitas, monovaluadas y continuas. Para que la segunda derivada que aparece en la ecuación de Schrödinger sea finita, las condiciones de continuidad deben cumplirse también en la primera derivada, a fin nuevamente de cumplir los requisitos de la función de ondas a lo largo de todo el eje x . Las derivadas de la función de ondas en cada zona son:

$$\psi'_I(x) = A k_I e^{k_I x}, \quad (3-10)$$

$$\psi'_{II}(x) = -B k_{II} \sin(k_{II}x) + C k_{II} \cos(k_{II}x), \quad (3-11)$$

$$\psi'_{III}(x) = D k_I e^{k_I x} - E k_I e^{-k_I x}, \quad (3-12)$$

$$\psi'_{IV}(x) = -F k_{II} \sin(k_{II}x) + G k_{II} \cos(k_{II}x), \quad (3-13)$$

$$\psi'_V(x) = -H k_I e^{-k_I x}. \quad (3-14)$$

3.3.2 Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno o condiciones frontera, de las cuales se hablaba en el apartado “Condiciones” en el ANEXO A, deben cumplirse en los cuatro puntos críticos o discontinuidades.

Continuidad en la función de ondas en el punto crítico $x = -\left(a + \frac{b}{2}\right)$:

$$\psi_I \left[-\left(a + \frac{b}{2}\right) \right] = \psi_{II} \left[-\left(a + \frac{b}{2}\right) \right]. \quad (3-15)$$

Condición de continuidad en la primera derivada en el punto $-\left(a + \frac{b}{2}\right)$:

$$\psi'_I \left[-\left(a + \frac{b}{2}\right) \right] = \psi'_{II} \left[-\left(a + \frac{b}{2}\right) \right]. \quad (3-16)$$

Continuidad en la función en $x = -\frac{b}{2}$:

$$\psi_{II} \left(-\frac{b}{2} \right) = \psi_{III} \left(-\frac{b}{2} \right). \quad (3-17)$$

Condición de continuidad en la derivada en $x = -\frac{b}{2}$:

$$\psi'_{II} \left(-\frac{b}{2} \right) = \psi'_{III} \left(-\frac{b}{2} \right). \quad (3-18)$$

Continuidad en la función en $x = \frac{b}{2}$:

$$\psi_{III} \left(\frac{b}{2} \right) = \psi_{IV} \left(\frac{b}{2} \right). \quad (3-19)$$

Condición de continuidad en la derivada en $x = \frac{b}{2}$:

$$\psi'_{III} \left(\frac{b}{2} \right) = \psi'_{IV} \left(\frac{b}{2} \right). \quad (3-20)$$

Continuidad en la función en $x = c + \frac{b}{2}$:

$$\psi_{IV} \left(c + \frac{b}{2} \right) = \psi_V \left(c + \frac{b}{2} \right). \quad (3-21)$$

Condición de continuidad en la derivada en $x = c + \frac{b}{2}$:

$$\psi'_{IV} \left(c + \frac{b}{2} \right) = \psi'_V \left(c + \frac{b}{2} \right). \quad (3-22)$$

3.3.3 Obtención del sistema de ecuaciones

A continuación, se plantean y desarrollan las ecuaciones de continuidad de la función y la derivada en los puntos anteriormente mencionados. Para ello, se sustituye en cada condición de continuidad la ecuación de ondas correspondiente para el punto indicado. De este modo se obtiene un sistema de ocho ecuaciones.

Ecuación 1. Continuidad de la función en $x = -\left(a + \frac{b}{2}\right)$:

$$-Ae^{-k_I\left(a+\frac{b}{2}\right)} + B \cos \left[k_{II} \left(a + \frac{b}{2} \right) \right] - C \sin \left[k_{II} \left(a + \frac{b}{2} \right) \right] = 0. \quad (3-23)$$

Ecuación 2. Continuidad de la derivada en $x = -\left(a + \frac{b}{2}\right)$:

$$-Ak_I e^{-k_I\left(a + \frac{b}{2}\right)} + B k_{II} \sin \left[k_{II} \left(a + \frac{b}{2} \right) \right] + C k_{II} \cos \left[k_{II} \left(a + \frac{b}{2} \right) \right] = 0. \quad (3-24)$$

Ecuación 3. Continuidad de la función en $x = -\frac{b}{2}$:

$$-D e^{-k_I\left(\frac{b}{2}\right)} - E e^{k_I\left(\frac{b}{2}\right)} + B \cos \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] - C \sin \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] = 0. \quad (3-25)$$

Ecuación 4. Continuidad de la derivada en $x = -\frac{b}{2}$:

$$-D k_I e^{-k_I\left(\frac{b}{2}\right)} + E k_I e^{k_I\left(\frac{b}{2}\right)} + B k_{II} \sin \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] + C k_{II} \cos \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] = 0. \quad (3-26)$$

Ecuación 5. Continuidad de la función en $x = \frac{b}{2}$:

$$-D e^{k_I\left(\frac{b}{2}\right)} - E e^{-k_I\left(\frac{b}{2}\right)} + F \cos \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] + G \sin \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] = 0. \quad (3-27)$$

Ecuación 6. Continuidad de la derivada en $x = \frac{b}{2}$:

$$-D k_I e^{k_I\left(\frac{b}{2}\right)} + E k_I e^{-k_I\left(\frac{b}{2}\right)} - F k_{II} \sin \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] + G k_{II} \cos \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] = 0. \quad (3-28)$$

Ecuación 7. Continuidad de la función en $x = c + \frac{b}{2}$:

$$-H e^{-k_I\left(c + \frac{b}{2}\right)} + F \cos \left[k_{II} \left(c + \frac{b}{2} \right) \right] + G \sin \left[k_{II} \left(c + \frac{b}{2} \right) \right] = 0. \quad (3-29)$$

Ecuación 8. Continuidad de la derivada en $x = c + \frac{b}{2}$:

$$H k_I e^{-k_I\left(c + \frac{b}{2}\right)} - F k_{II} \sin \left[k_{II} \left(c + \frac{b}{2} \right) \right] + G k_{II} \cos \left[k_{II} \left(c + \frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-30)$$

3.3.4 Matriz

Estas ecuaciones dependen de los parámetros k_I y k_{II} que, a su vez, dependen de la energía total ε , la cual es objetivo de este proyecto calcular. Esta energía tomará un valor distinto para cada valor que tome la distancia b . Los valores permitidos de energía se dan cuando el determinante de la matriz formada por el sistema de ecuaciones del apartado previo se anula, es decir, cuando el sistema de ecuaciones tiene solución distinta de la trivial (solución que anula todos los coeficientes $A=B=C\dots=G=0$). Por tanto:

$$\begin{vmatrix}
-e^{-k_I(a+\frac{b}{2})} \cos\left[k_{II}\left(a+\frac{b}{2}\right)\right] & -\sin\left[k_{II}\left(a+\frac{b}{2}\right)\right] & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-k_I e^{-k_I(a+\frac{b}{2})} k_{II} \sin\left[k_{II}\left(a+\frac{b}{2}\right)\right] & k_{II} \cos\left[k_{II}\left(a+\frac{b}{2}\right)\right] & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \cos\left[k_{II}\left(\frac{b}{2}\right)\right] & -\sin\left[k_{II}\left(\frac{b}{2}\right)\right] & -e^{-k_I\left(\frac{b}{2}\right)} & -e^{k_I\left(\frac{b}{2}\right)} & 0 & 0 & 0 \\
0 & k_{II} \sin\left[k_{II}\left(\frac{b}{2}\right)\right] & k_{II} \cos\left[k_{II}\left(\frac{b}{2}\right)\right] & -k_I e^{-k_I\left(\frac{b}{2}\right)} & k_I e^{k_I\left(\frac{b}{2}\right)} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -e^{k_I\left(\frac{b}{2}\right)} & -e^{-k_I\left(\frac{b}{2}\right)} & \cos\left[k_{II}\left(\frac{b}{2}\right)\right] & \sin\left[k_{II}\left(\frac{b}{2}\right)\right] & 0 \\
0 & 0 & 0 & -k_I e^{k_I\left(\frac{b}{2}\right)} & k_I e^{-k_I\left(\frac{b}{2}\right)} & -k_{II} \sin\left[k_{II}\left(\frac{b}{2}\right)\right] & k_{II} \cos\left[k_{II}\left(\frac{b}{2}\right)\right] & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos\left[k_{II}\left(c+\frac{b}{2}\right)\right] & \sin\left[k_{II}\left(c+\frac{b}{2}\right)\right] & -e^{-k_I\left(c+\frac{b}{2}\right)} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -k_{II} \sin\left[k_{II}\left(c+\frac{b}{2}\right)\right] & k_{II} \cos\left[k_{II}\left(c+\frac{b}{2}\right)\right] & k_I e^{-k_I\left(c+\frac{b}{2}\right)}
\end{vmatrix} = 0.$$

3.4 Resolución numérica

El determinante de la matriz 8×8 obtenida en el apartado anterior es resuelto con Matlab, mediante un código detallado en el Anexo C. Dicho programa permite la obtención de todos los valores de energía permitidos para una determinada distancia internuclear. Resolviendo la matriz para una anchura de pozo $a = 1 \text{ \AA}$, un valor del pozo de potencial $V_0 = 24.8 \text{ eV}$ (correspondiente al potencial de átomo aislado, véase Anexo B) y variando la distancia internuclear, se obtienen los siguientes valores de energía permitidos:

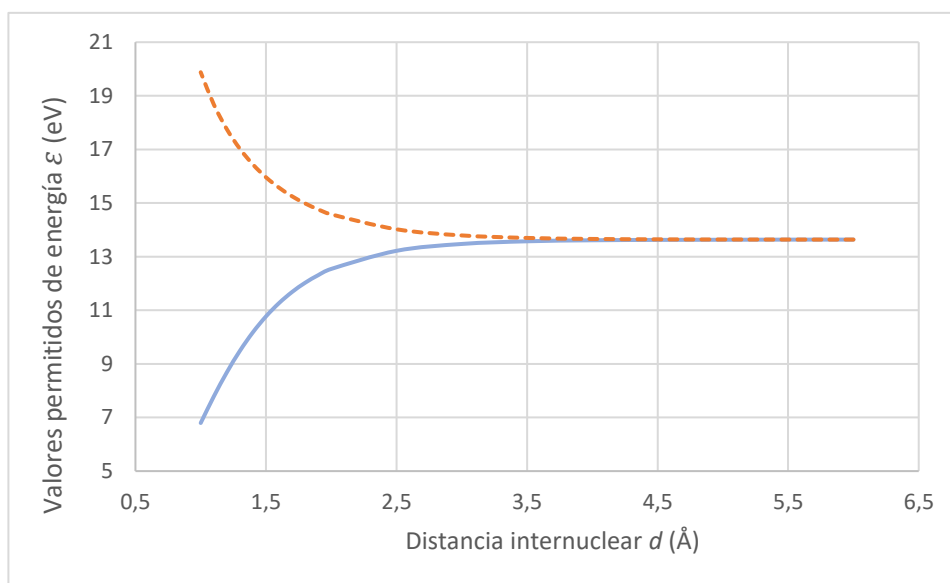


Figura 8. Valores de energía permitidos

Es conveniente resaltar que la Figura 8 ilustra los valores de energía ϵ y no E , de valor negativo. El criterio de signos tomado en el estudio es especificado en el Anexo A. Puede observarse en la figura que los valores de energía permitidos son dos para separaciones interatómicas pequeñas, y que éstos convergen a un único valor al crecer la separación d . La bajada de energía que presupone la curva roja de la figura se puede entender como una disminución de la energía cinética del electrón, ya que al aproximarse los dos pozos cuadrados el electrón dispone del doble de espacio para moverse, lo que por el principio de incertidumbre Heisenberg disminuye su cantidad de movimiento.

El mínimo valor de energía E correspondiente a la primera cuantización aparece en la Figura 8 “Valores de energía permitidos” en línea de puntos. A partir de dicho valor se obtiene la energía total de interacción mediante:

$$E_{tot} = 2E + V_r + 27.2 \text{ eV}, \quad (3-31)$$

donde

- $E = -\epsilon$, siendo ϵ el mínimo valor de energía obtenido en Matlab.
- V_r es el potencial repulsivo de Coulomb.
- El valor 27.2 eV es la energía de referencia que corresponde con el valor del doble de la energía del átomo aislado, es decir, el correspondiente a la energía de ionización, 13.6 eV .

El potencial repulsivo V_r se calcula como la suma de los potenciales de Coulomb correspondientes al potencial de interacción electrón-electrón y protón-protón, tratando las partículas como esferas de carga separada. Estos potenciales de Coulomb se expresan como sigue:

$$V(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3-32)$$

donde

- q_1 y q_2 son las cargas de las partículas correspondientes. La carga del electrón es $e = -1.60218 \times 10^{-19} \text{C}$ y la del protón es igual, pero de signo contrario a la del electrón.
- ϵ_0 es la permitividad del vacío, cuyo valor es $8.8542 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$.
- r es la distancia que separa las partículas, tomada como la distancia internuclear d en este desarrollo.

Sustituyendo numéricamente en (3-32) se obtiene un valor de $14.40 \text{ eV} \text{ \AA}/d$, luego:

$$V_r = V_{p_1-p_2}(d) + V_{e_1-e_2}(d) = 2 \cdot \frac{14.40}{d} = \frac{28.8}{d}, \quad (3-33)$$

donde el potencial es expresado en eV y d en \AA . La ecuación (3-31) se evalúa para distintas separaciones internucleares, en concreto, desde 6 hasta 1\AA , obteniéndose el siguiente resultado:

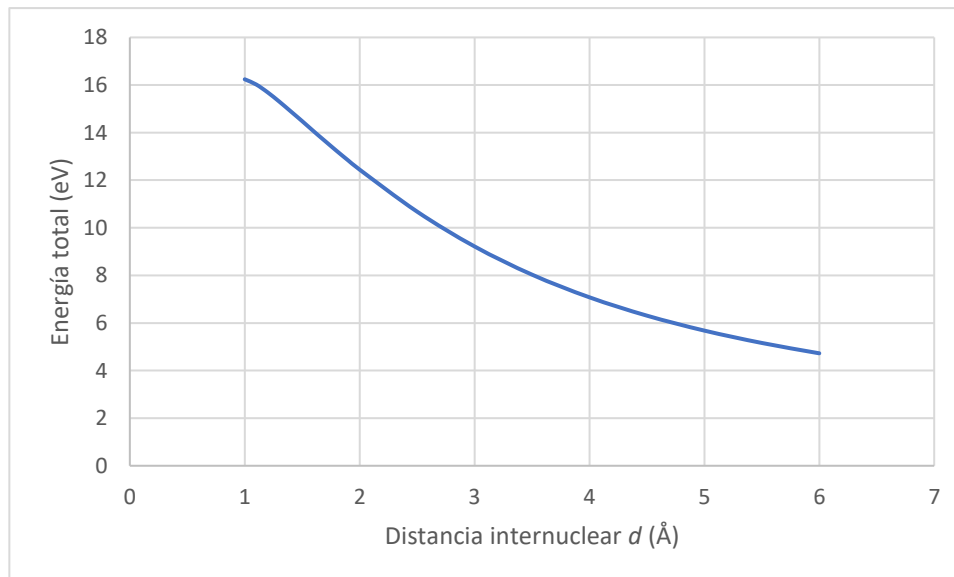


Figura 9. Primer resultado

Como puede observarse, este primer resultado es bastante distinto al esperado según la Figura 3. *Energía potencial de la molécula de hidrógeno*, donde la curva era mayormente negativa y se apreciaba un mínimo de energía para -4.52eV . En cambio, en la Figura 9 la curva es decreciente en todo su dominio, no presenta ningún mínimo ni tramo creciente de energía. Por tanto, y debido a que es decreciente, el potencial es completamente repulsivo, al igual que en la zona izquierda de la curva de la Figura 3, pero para todos los valores de separación, por lo que los átomos no tenderían a unirse, lo cual no tiene sentido físico.

3.4.1 Primera mejora: inclusión del potencial de largo alcance

A fin de corregir el anterior mal resultado, se mejora el modelo teniendo en cuenta que, al aproximarse los dos protones, el valor del potencial en la zona III no es cero como se aprecia en la Figura 7, sino que adquiere un valor negativo debido a que el potencial de Coulomb es de largo alcance.

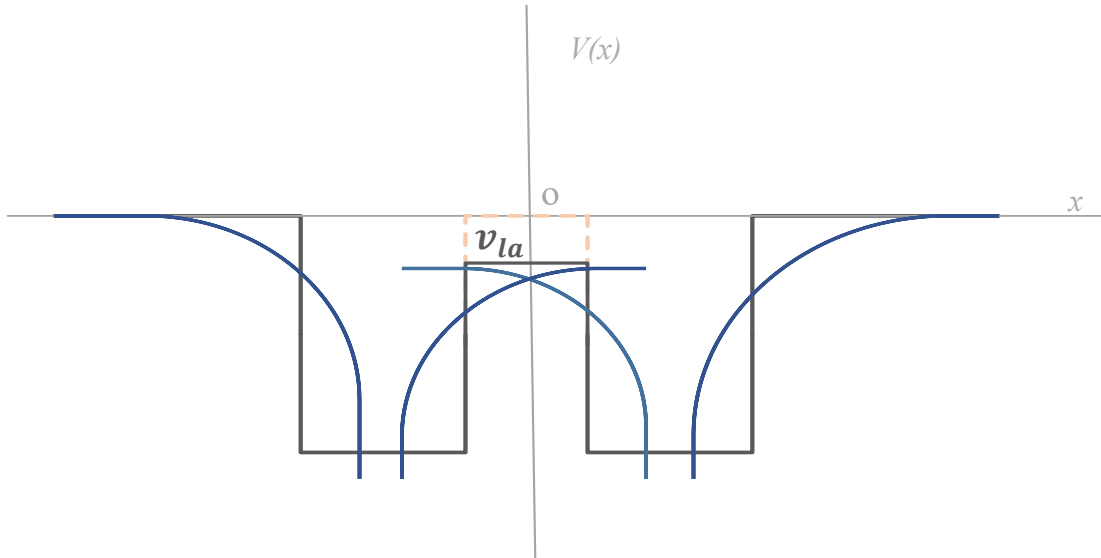


Figura 10. Potencial de largo alcance

En la Figura 10 la línea de puntos indica el potencial en la zona III, correspondiente a la barrera que une los pozos de ambos átomos, considerado para la obtención de los primeros resultados. En color azul, se aprecia un corte unidimensional del potencial de Coulomb. Por tanto, en la realidad el potencial en la zona intermedia no es cero, si no que adquiere un valor negativo. El potencial de largo alcance v_{la} es el nuevo potencial considerado en la zona III, y corresponde a un potencial coulombiano evaluado en el punto medio entre ambos protones, esto es, a una distancia $d/2$ (en la Figura 10 este punto es representado en el origen de abscisas). Su expresión es la siguiente:

$$v_{la} = 2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{d}{2}\right)} = \frac{57.6}{d}, \quad (3-34)$$

donde

- v_{la} es expresado en eV ,
- e representa la carga del electrón,
- ϵ_0 es la permitividad del vacío,
- $d/2$ es el punto medio entre ambos protones en Å .

Como ha sido mencionado, este potencial reduce la barrera que separa ambos átomos, y, por tanto, es tenido en cuenta matemáticamente en la expresión de la constante cinética en la zona III, de modo que el potencial en esta zona se ve reducido de la siguiente forma:

$$k_{III} = \frac{\sqrt{2m(\varepsilon - v_{la})}}{\hbar} \tag{3-35}$$

Por otro lado, se debe tener en cuenta que, a medida que decrece la separación, el potencial en la zona III se va reduciendo cada vez más, hasta que es posible que alcance un valor inferior al de la energía:

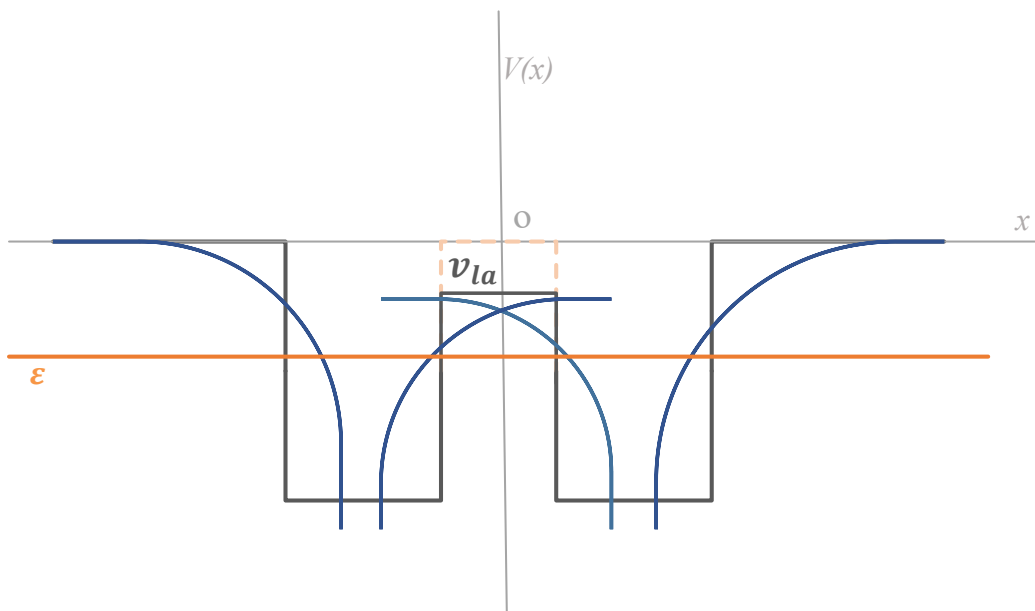


Figura 11. Caso en el que $\varepsilon > v_{la}$ para separaciones grandes

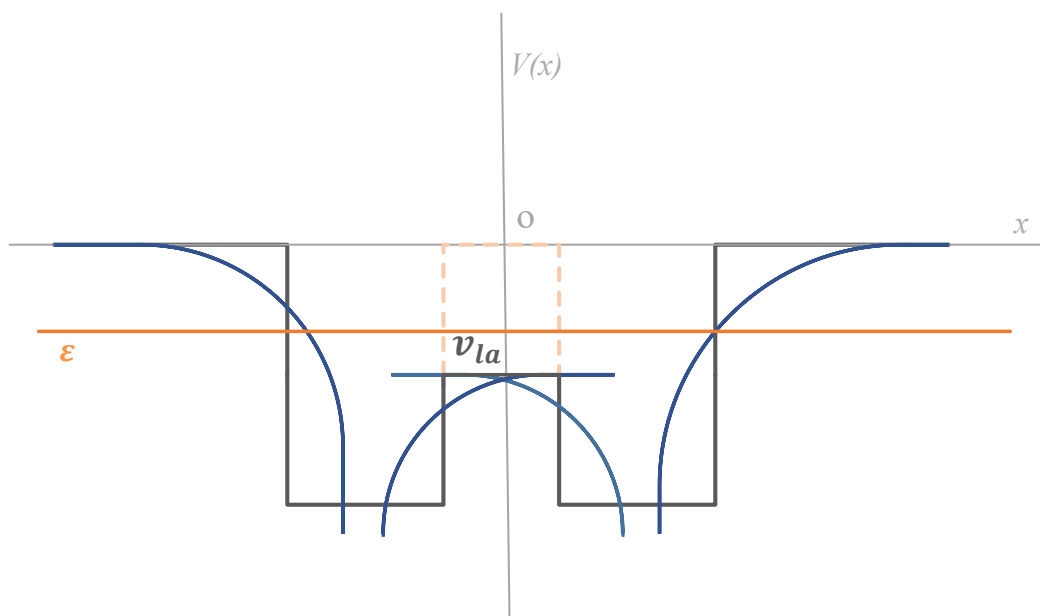


Figura 12. Caso en el que $\varepsilon < v_{la}$ para separaciones pequeñas.

Cuando esto ocurre y se da la situación de la Figura 12, la función de ondas en la zona III cambia, pues pasa de ser una zona clásicamente prohibida a una zona clásicamente permitida (el potencial pasa de $\varepsilon > v_{la}$ a $\varepsilon < v_{la}$). Por ello, el programa, realizado en base a la función de onda original correspondiente a la Figura 11, deja de responder adecuadamente. Así pues el valor de la energía total

del sistema será calculado siempre que sea posible, a través de la ecuación (3-31) y el programa de Matlab, pero no quedará más remedio que realizar una nueva aproximación para valores pequeños de separación internuclear (Figura 12), para los cuales el programa deja de dar solución. Con el fin de suplir esta limitación se realiza una extrapolación lineal para valores de separación pequeños, a partir del momento en el cual el programa deja de obtener resultados. En este caso, el último valor obtenido con el programa es para $d = 2.9\text{\AA}$, punto en el que v_{la} iguala la energía, de modo que los valores comprendidos entre $d = 2.8\text{\AA}$ y $d = 1\text{\AA}$ se obtienen por la siguiente extrapolación lineal:

$$E = -30,803 + 3,77d. \quad (3-36)$$

Esta extrapolación es calculada con los dos últimos valores obtenidos mediante el programa, siendo escogida por tratarse de un método sencillo, que provee buenos resultados cuando se usa para extender la gráfica de una función aproximadamente lineal o no muy lejana de los datos conocidos. Corrigiendo según el potencial especificado en (3-34) se representan los valores de energía frente a la separación internuclear:

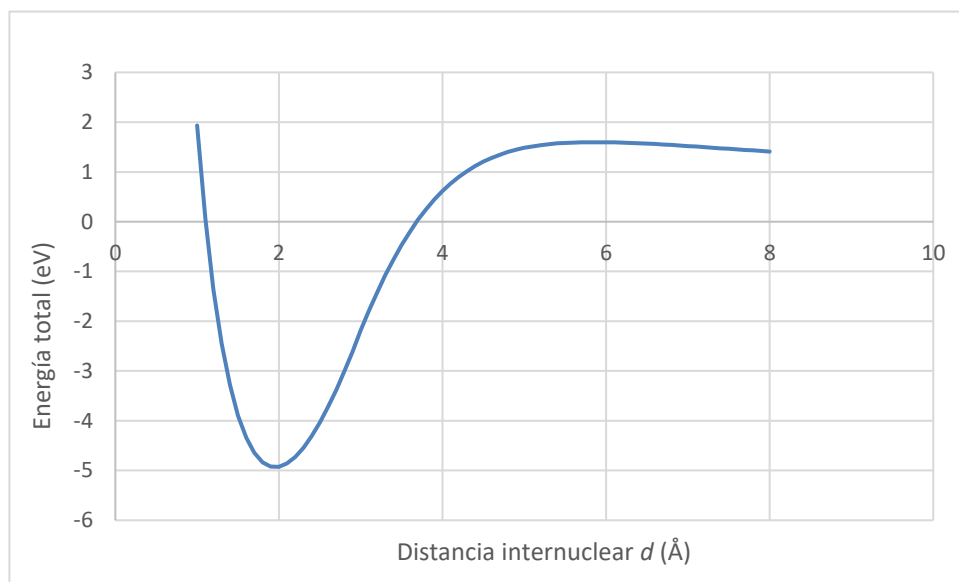


Figura 13. Primera mejora con inclusión de v_{la}

En esta ocasión la forma de la Figura 13 es mucho más cercana a la forma de la Figura 3 de lo que se representaba en el apartado anterior. Se diferencia claramente una zona repulsiva (izquierda) de otra atractiva (derecha), y se presenta un evidente mínimo de energía donde se formaría el enlace molecular. El mínimo de energía se alcanza para una separación de 2\AA siendo su valor -4.926 eV . Los valores de separación de equilibrio y mínima energía de la molécula real son, respectivamente, 0.72\AA y -4.52 eV . Mediante este modelo, no es posible obtener el valor real de separación, pero, dado que el mínimo es de 1\AA , el valor obtenido es razonable. Además, el valor de mínima energía sí resulta ser muy aproximado. Finalmente, reparando en la zona derecha se observa, a diferencia de la Figura 3, que el valor de energía se vuelve positivo a partir de una distancia $d = 3.5\text{\AA}$. Esta pequeña barrera de potencial no existe en la Figura 3, pues el valor de energía tiende a ser próximo a cero. Se pretende corregir este defecto incluyendo un potencial corrector de largo alcance.

3.4.2 Segunda mejora: corrección del potencial de largo alcance

En la Figura 13 aparece una barrera de potencial de aproximadamente 1.5 eV a una distancia de unos $d = 5.5\text{\AA}$. En la Figura 3 para la molécula real no aparece dicha barrera, sino que el potencial tiende a cero conforme la separación crece, lo cual tiene sentido pues a grandes separaciones los átomos dejarán de estar enlazados.

Dicha barrera puede deberse a las aproximaciones del modelo, en concreto, a la simplificación del potencial por pozo cuadrado, que no simula correctamente la “parabolicidad” del potencial de Coulomb (véase Figura 10). A fin de corregir dicho efecto, se introduce el coeficiente α , definido en la siguiente ecuación, probando para valores mayores del mismo, hasta encontrar un valor crítico en el cual el potencial no pase a valores positivos para distancias de separación grandes.

$$v_{la} = \frac{\alpha}{d} \text{ eV}\text{\AA}. \quad (3-37)$$

El mencionado valor crítico del coeficiente es hallado para $\alpha = 83$. Resolviendo el problema para el nuevo valor del potencial de largo alcance v_{la} , se obtienen valores de energía desde $d = 8\text{\AA}$ hasta $d = 4.5\text{\AA}$. A partir de este valor la energía es calculada por extrapolación lineal, al igual que en el apartado anterior, según la expresión:

$$E = -30,764 + 2,62d. \quad (3-38)$$

Se representan los resultados en la siguiente figura:

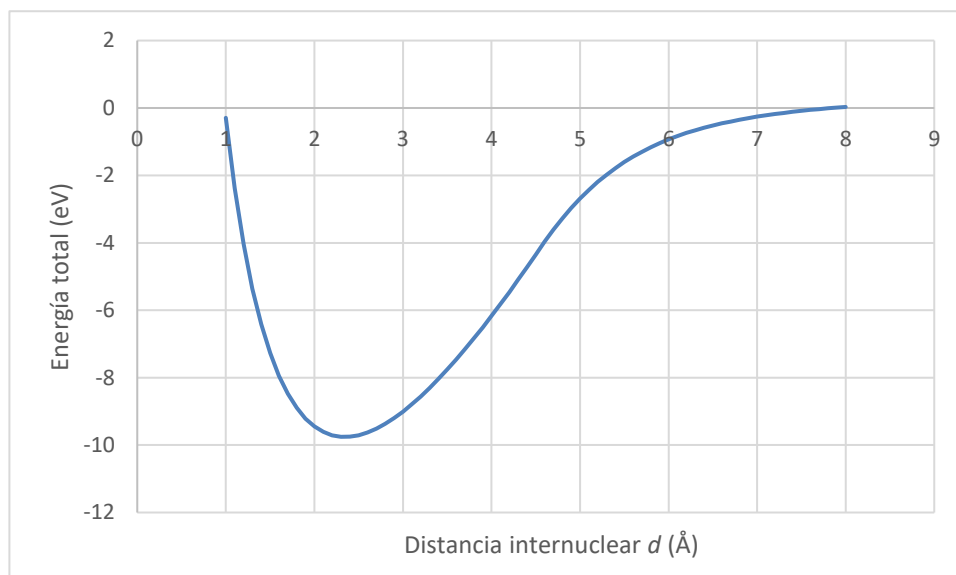


Figura 14. Segunda mejora con $v_{la} = 83/d \text{ eV}\text{\AA}$

Como puede observarse, se ha conseguido corregir la barrera de potencial indeseada para grandes valores de separación d . La zona externa es simulada apropiadamente, corrigiéndose los errores cometidos en apartados anteriores. Por otro lado, en la zona interna el mínimo de energía se ha desviado, alcanzándose en esta ocasión a -9.75 eV y 2.3 Å, lo cual se separa considerablemente de la realidad. Esto es debido a que al crecer el valor de v_{la} , la energía y el potencial de largo alcance se igualan a una separación mayor y se pasa al caso representado en la Figura 12 para un valor mayor de separación que en el caso anterior, en concreto, para un valor de $d = 4.5\text{\AA}$. Como consecuencia la

extrapolación lineal abarca mayor rango de separaciones que en el caso anterior, y pudiendo dejar de ser tan exacta.

3.4.3 Tercera mejora: corrección del potencial electrón-electrón

Pese a que en la Figura 14 se consigue mejorar la parte externa eliminando la barrera de potencial presente en la Figura 13, en la zona interna se obtiene mucha interacción, pues el mínimo de energía es muy profundo y a demasiada distancia. Estos resultados pueden deberse a una de las aproximaciones tomadas, en relación al tratamiento del potencial de interacción electrón-electrón como dos distribuciones esféricamente simétricas de carga, cada una centrada en su protón, tal como expresa la ecuación (3-33). Sin embargo, como se comentaba en la sección 2.3. “*El enlace covalente*” cuando los átomos se encuentran separados por distancias pequeñas, sus orbitales se deforman, dando lugar a un nuevo orbital común. Esta consideración no es tenida en cuenta en el modelo, pues sea cual sea la distancia, los potenciales de cada átomo son tratados como esféricamente simétricos, es decir, como si no sufrieran alteración al acercarse entre sí. Lo que ocurre en realidad es que la densidad de probabilidad se concentra más en el centro, como puede apreciarse en la Figura 5. Configuración *simétrica*”. Para estimar este efecto, se modifica el valor del potencial de repulsión entre electrones, que será mayor que el expresado en (3-33) a distancias pequeñas. De este modo se introduce un término de orden superior y una distancia de reordenación electrónica β :

$$V_{e_1-e_2}(r_1, d, r_2) = 14.4 \left(\frac{1}{d} + \frac{\beta}{d^2} \right). \quad (3-39)$$

Si se toma $\beta = 1 \text{ \AA}$ el potencial es doble a $d = 1 \text{ \AA}$ con este añadido, mientras que para $\beta = 0$ se vuelve a la expresión (3-33). El potencial repulsivo resulta entonces:

$$V_r = V_{p_1-p_2}(d) + V_{e_1-e_2}(r_1, d, r_2) = \frac{14.4}{d} + 14.4 \left(\frac{1}{d} + \frac{\beta}{d^2} \right) eV\text{\AA}. \quad (3-40)$$

De este modo, es posible comparar mediante el coeficiente β los efectos de ordenación electrónica. Se realizan nuevos cálculos combinando distintos valores de v_{la} y grados de reordenación, siendo los principales resultados:

Tabla 3-1. Efecto de reordenación

$v_{la} = 83/d$			$v_{la} = 90/d$		
$\beta(\text{\AA})$	$d(E_{\min})(\text{\AA})$	$E_{\min}(eV)$	$\beta(\text{\AA})$	$d(E_{\min})(\text{\AA})$	$E_{\min}(eV)$
0	2,3	-9,754	0	2,2	-12,945
0,25	2,5	-9,132	0,25	2,3	-12,254
0,5	2,6	-8,562	0,5	2,4	-11,626
0,75	2,7	-8,032	0,75	2,5	-11,048
1	2,7	-7,538	1	2,6	-10,509

Se encuentra el mejor resultado para el potencial $v_{la} = 83/d$ y distancia de reordenación máxima ($\beta = 1 \text{ \AA}$). Dicho resultado es representado a continuación, en la Figura 15:

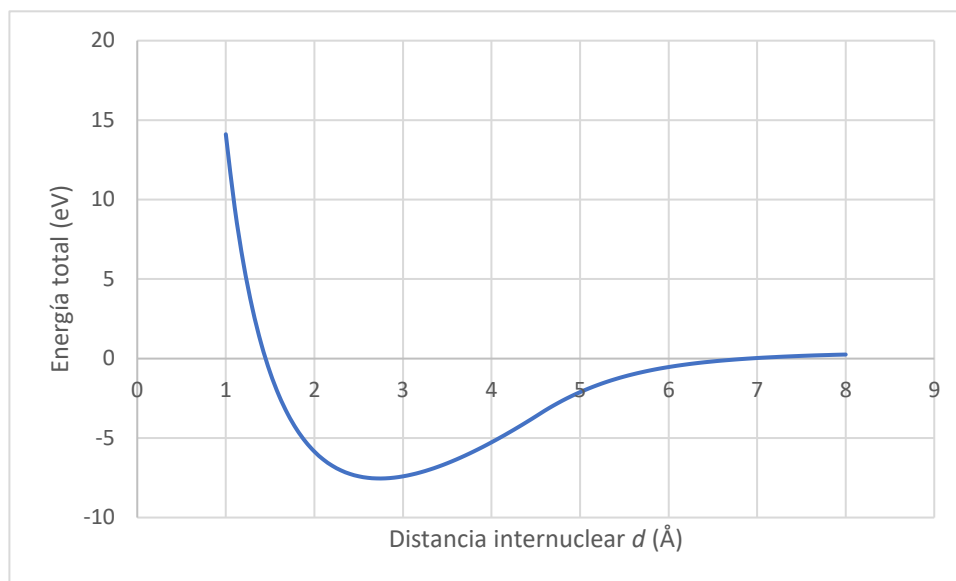


Figura 15. Tercera mejora con reordenación electrónica

Como era de esperar, se encuentran mejoras respecto a la figura anterior. La parte externa permanece correcta, mientras que la parte interna es mejorada notablemente, alcanzando el mínimo en esta ocasión un valor de -7.538 eV. Además, la tendencia a valores positivos de energía para d muy pequeños es similar a la de la figura para la molécula de hidrógeno real.

3.5 Función de onda

En este capítulo se lleva a cabo la representación gráfica de la función de onda. Esta viene dada por diferentes expresiones según el valor tomado por la función potencial $V(x)$. Para la determinación de las funciones de onda:

$$\psi_I(x) = Ae^{k_I x}, \quad (3-41)$$

$$\psi_{II}(x) = B \cos(k_{II} x) + C \sin(k_{II} x), \quad (3-42)$$

$$\psi_{III}(x) = De^{k_{III} x} + Ee^{-k_{III} x}, \quad (3-43)$$

$$\psi_{IV}(x) = F \cos(k_{IV} x) + G \sin(k_{IV} x), \quad (3-44)$$

$$\psi_V(x) = He^{-k_V x}, \quad (3-45)$$

es necesario determinar los coeficientes A, B, C, D, E, F, G y H. Con este fin, se aplican condiciones de contorno, de modo que la función sea continua, monovaluada y finita en todo x . Reordenando (véase apartado 3.3.3) se obtiene el siguiente sistema de ocho ecuaciones:

$$-Ae^{-k_I(a+\frac{b}{2})} + B \cos \left[k_{II} \left(a + \frac{b}{2} \right) \right] - C \sin \left[k_{II} \left(a + \frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-46)$$

$$-Ak_I e^{-k_I(a+\frac{b}{2})} + B k_{II} \sin \left[k_{II} \left(a + \frac{b}{2} \right) \right] + C k_{II} \cos \left[k_{II} \left(a + \frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-47)$$

$$-D e^{-k_I(\frac{b}{2})} - E e^{k_I(\frac{b}{2})} + B \cos \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] - C \sin \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-48)$$

$$-D k_I e^{-k_I(\frac{b}{2})} + E k_I e^{k_I(\frac{b}{2})} + B k_{II} \sin \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] + C k_{II} \cos \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-49)$$

$$-D e^{k_I(\frac{b}{2})} - E e^{-k_I(\frac{b}{2})} + F \cos \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] + G \sin \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-50)$$

$$-D k_I e^{k_I(\frac{b}{2})} + E k_I e^{-k_I(\frac{b}{2})} - F k_{II} \sin \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] + G k_{II} \cos \left[k_{II} \left(\frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-51)$$

$$-H e^{-k_I(c+\frac{b}{2})} + F \cos \left[k_{II} \left(c + \frac{b}{2} \right) \right] + G \sin \left[k_{II} \left(c + \frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-52)$$

$$H k_I e^{-k_I(c+\frac{b}{2})} - F k_{II} \sin \left[k_{II} \left(c + \frac{b}{2} \right) \right] + G k_{II} \cos \left[k_{II} \left(c + \frac{b}{2} \right) \right] = 0 \quad (3-53)$$

El sistema es homogéneo, por lo que, si el rango de la matriz de los coeficientes y de la matriz ampliada es igual al número de incógnitas, el sistema será compatible determinado, mientras que, si el rango es menor al número de incógnitas, el sistema será compatible indeterminado.

El determinante es igual a cero (véase sección 3.3.4 “*Matriz*”), lo que significa que el rango de la matriz de los coeficientes es menor que el número de incógnitas y, por tanto, el sistema es compatible indeterminado, tiene infinitas soluciones. Que el rango de las matrices sea menor al número de incógnitas significa que el número de ecuaciones linealmente independientes del sistema es también menor al número de incógnitas, lo que quiere decir que una ecuación se forma como combinación lineal de las otras y, por tanto, no aporta nada a la solución. Para resolver este sistema compatible indeterminado, se trabaja con las siete ecuaciones linealmente independientes que forman un subsistema. Para ello, se ha tomado $A = 1$ y se ha “eliminado” la ecuación (3-46). Se debe tener en cuenta que la ecuación (4-7) tiene ahora un término independiente no nulo, formado por el término en el cual aparece A , por lo que la submatriz tiene determinante distinto de cero y el subsistema es compatible determinado. Se resuelve el sistema eligiendo una separación internuclear de 4.5 \AA , pues este es el último valor para el cual el sistema anterior es válido. Para valores inferiores, el sistema a resolver sería distinto debido a que v_{la} toma un valor numérico inferior al de la energía ε . El sistema es resuelto para:

$$b = d - 1 \text{ \AA} = 3.5 \text{ \AA}, \quad (3-54)$$

y su valor de energía $\varepsilon = 18.974 \text{ eV}$, utilizando el método de eliminación de Gauss-Jordan: sus soluciones se obtienen mediante la reducción del sistema dado a otro equivalente en el que cada ecuación tiene una incógnita menos que la anterior. El método de Gauss transforma la matriz de coeficientes en una matriz triangular superior. Los valores de los parámetros obtenidos son:

$$\begin{aligned}
A &= 1, \\
B &= -0.0033, \\
C &= -0.0040, \\
D &= 0.0022, \\
E &= 0.0022, \\
F &= -0.0033, \\
G &= 0.0040, \\
H &= 0.9990.
\end{aligned}$$

A continuación, la función de onda debe ser normalizada, es decir, se adecúan los parámetros anteriores para que se cumpla la siguiente condición:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1, \quad (3-55)$$

que indica que la integral de la densidad de probabilidad en todo el dominio de la función debe ser 1, es decir, la probabilidad de encontrar al electrón en alguna parte del dominio debe ser 1. Como la función de onda es, en este caso, una función a trozos se puede particularizar:

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{-(a+\frac{b}{2})} |\psi_I(x)|^2 dx + \int_{-(a+\frac{b}{2})}^{-\frac{b}{2}} |\psi_{II}(x)|^2 dx + \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} |\psi_{III}(x)|^2 dx \\
&+ \int_{\frac{b}{2}}^{(a+\frac{b}{2})} |\psi_{IV}(x)|^2 dx + \int_{(a+\frac{b}{2})}^{\infty} |\psi_V(x)|^2 dx = N,
\end{aligned} \quad (3-56)$$

donde N es la constante de normalización que permitirá que la condición (3-56) se cumpla. Sustituyendo en (3-56) los parámetros A, B, C, \dots, H hallados anteriormente, y los correspondientes valores de energía y separación internuclear se obtiene un valor de la constante de normalización $N = 3.0594 \times 10^{-4} \text{ \AA}$. Finalmente, los parámetros de la función normalizados se obtienen de la siguiente forma:

$$\text{Parámetro normalizado } (A_n, B_n, C_n, \dots) = \frac{\text{Parámetro } (A, B, C, \dots)}{\sqrt{N}}. \quad (3-57)$$

Los parámetros normalizados resultan, en $\text{ \AA}^{-1/2}$:

$$\begin{aligned}
A_n &= 57.1719, \\
B_n &= -0.1887, \\
C_n &= -0.2287, \\
D_n &= 0.1258, \\
E_n &= 0.1258,
\end{aligned}$$

$$F_n = -0.1887,$$

$$G_n = 0.2287,$$

$$H_n = 57.1147.$$

Representando la función de onda normalizada, es decir, utilizando los parámetros normalizados, a lo largo del eje x según las expresiones (3-41), (3-42), (3-43), (3-44) y (3-45) :

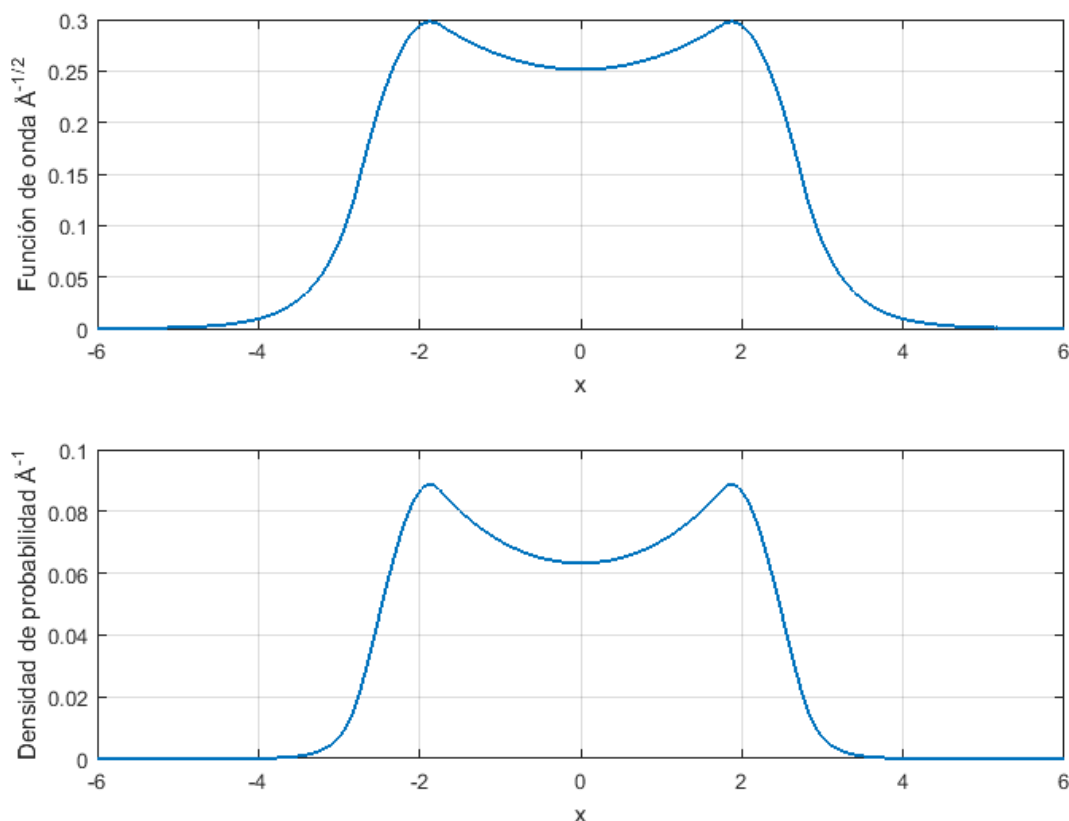


Figura 16. Función de onda y densidad de probabilidad para $d=4.5\text{Å}$

En la Figura 16 se aprecia en la parte superior la función de onda correspondiente a la molécula de hidrógeno, para una separación internuclear de 4.5Å . Por otro lado, en la parte inferior se encuentra la función densidad de probabilidad. Esta función indica las zonas donde es más probable encontrar al electrón, teniendo su máximo en las zonas correspondientes a los átomos de hidrógeno. Puede apreciarse que a esta distancia la interacción es notable, pues se observa en la zona central de la gráfica una unión entre los picos que representan a los átomos de hidrógeno, debida a la deformación de los orbitales de cada átomo. En esta zona de unión se forma el enlace molecular, a través de la formación de un nuevo orbital enlazante σ_{1s} .

Observando los valores obtenidos de los parámetros, se advierte que éstos están relacionados dos a dos; el valor de A y H , correspondientes a los términos exponenciales de la función en las zonas I y V, respectivamente, es aproximadamente el mismo. Lo mismo ocurre con los parámetros B y F (relacionados a los cosenos en las zonas II y IV) y la pareja formada por D y E , relacionados con las exponenciales en la zona III. Estas igualdades en los valores de los parámetros justifican la simetría de la función de onda, teniendo en cuenta que la función seno es antisimétrica. Por ello, los valores de los parámetros C y G son iguales, pero de signo contrario. Esto es consecuencia de que el potencial es simétrico. Para su representación gráfica, se ha tenido en cuenta la media aritmética de cada valor

emparejado.

Volviendo a repetir las operaciones anteriores para distintas separaciones internucleares, en concreto, para $d = 6.5 \text{ \AA}$ y $d = 8 \text{ \AA}$ se obtiene:

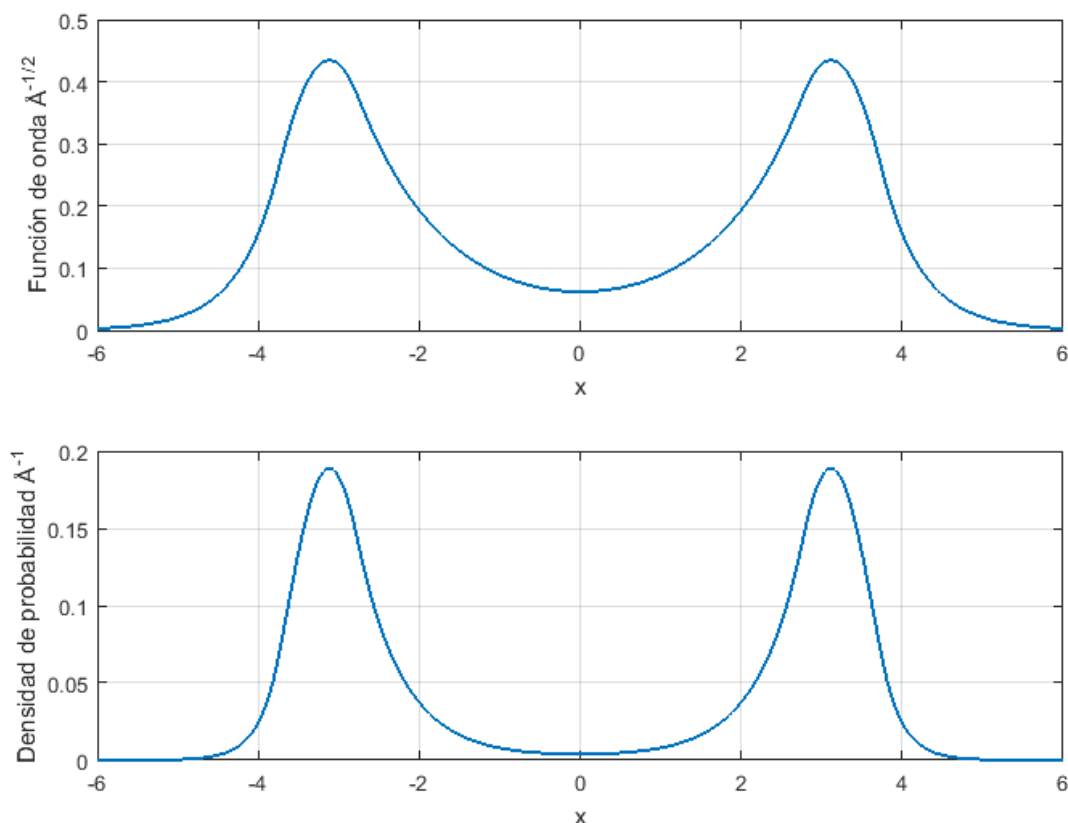


Figura 17. Función de onda y densidad de probabilidad para $d=6.5\text{\AA}$

Como puede observarse en la Figura 17, la función de onda va sufriendo una deformación a medida que aumenta la separación internuclear. En la parte superior de la figura se representa la función para una separación $d = 6.5 \text{ \AA}$ y en la parte inferior el cuadrado absoluto de la función, es decir, la densidad de probabilidad. En la Figura 18 se repite para $d = 8 \text{ \AA}$. A medida que la distancia aumenta, la función de onda tiende a cero en la zona central, indicando una nula posibilidad de encontrar los electrones en la zona intermedia, siendo la interacción cada vez más débil, hasta anularse por completo. La densidad de probabilidad se concentra entonces en los extremos, es decir, en las zonas donde se hallan los átomos libres.

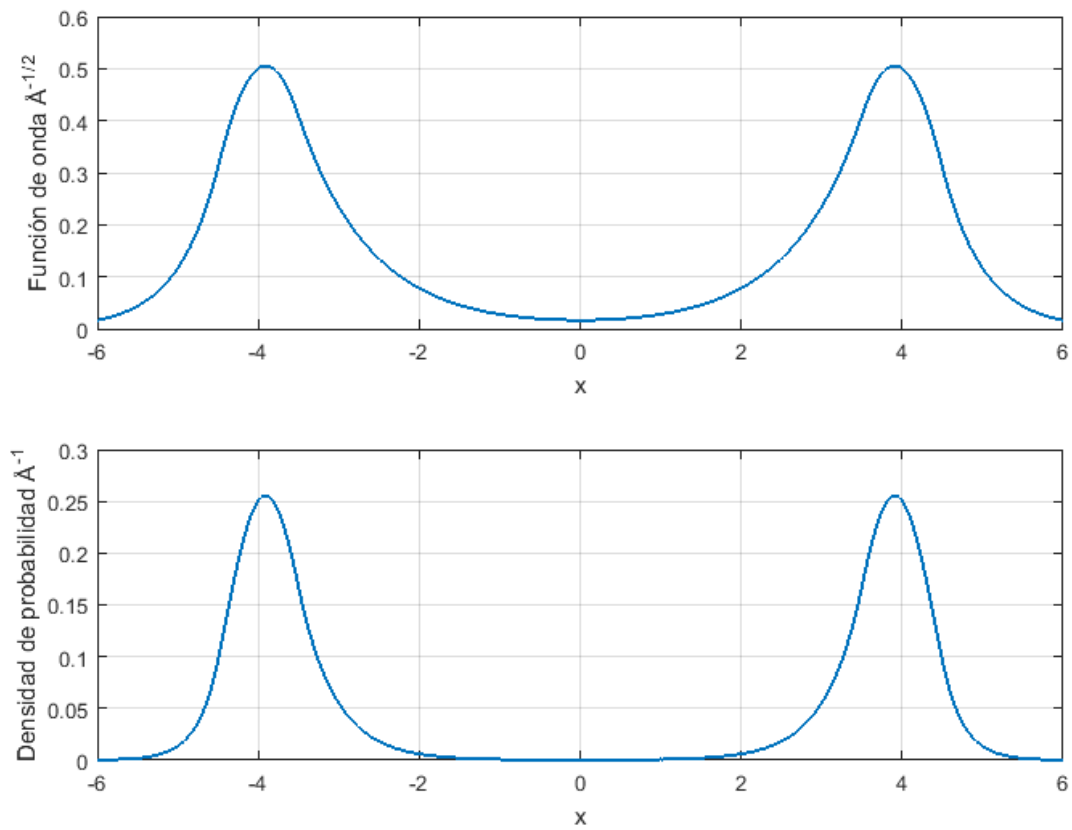


Figura 18. Función de onda y densidad de probabilidad para $d=8\text{Å}$

4 RESUMEN Y CONCLUSIONES

En la molécula de hidrógeno coexisten varias partículas que interactúan entre sí. En función de la posición relativa de estas partículas, la energía de los átomos puede llegar a tomar el valor adecuado para que el enlace molecular tenga lugar.

La molécula está formada por dos átomos de hidrógeno. En cada uno de ellos, la masa del electrón es notablemente inferior a la del núcleo, por lo que pueden considerarse los protones estacionarios y los electrones en movimiento. De este modo, se puede expresar el estado del átomo a través de la función de onda del electrón, la cual manifiesta la amplitud de probabilidad de encontrar el electrón en una determinada posición. El cuadrado absoluto de la función de onda representa los orbitales atómicos, siendo el orbital del átomo de hidrógeno en su estado fundamental del tipo $1s$, de simetría esférica. A partir de la separación de variables de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en coordenadas esféricas resultan los números cuánticos; el número cuántico principal n está relacionado con la cuantización de la energía, obteniéndose para $n = 1$ la energía del átomo en su estado fundamental. El número cuántico orbital l da lugar a la cuantización del momento angular, mientras que el número cuántico orbital magnético m_l evidencia la cuantización de la proyección del momento angular sobre el eje z . Existe un último número cuántico, que no proviene de la ecuación de Schrödinger, llamado número cuántico magnético del espín m_s y relacionado con la cuantización del espín del electrón.

Cuando dos átomos de hidrógeno se encuentran separados por una distancia pequeña, cada partícula interactúa con las demás, debido a la carga que presentan. Entre cada pareja de partículas se crea un potencial coulombiano, algunos de tipo repulsivo y otros de tipo atractivo, según la naturaleza de las partículas en cuestión. La suma de todos estos potenciales da lugar al operador de energía potencial de la molécula que, junto con el operador de energía cinética conforma el Hamiltoniano de energía total del sistema. Para su obtención, se hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer, teniendo en cuenta para el cálculo de la energía cinética únicamente el movimiento del electrón, y simplificando la energía potencial al definir un parámetro d constante, correspondiente a la distancia de separación entre los núcleos atómicos, es decir, la separación internuclear. A partir del operador Hamiltoniano y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se han obtenido los valores de la energía total del sistema, E_{tot} . De la representación gráfica de la energía frente a la separación internuclear se puede observar dónde se da el mínimo de energía, lugar en el que ocurre el enlace molecular, y la evolución de las fuerzas que actúan sobre el sistema, de tipo atractivo a separaciones grandes, y repulsivas a separaciones pequeñas. A medida que esta separación varía, las funciones de onda de ambos átomos se solapan, hasta producirse la formación de un nuevo orbital en el momento en el cual la separación entre los átomos es la correspondiente al estado de mínima energía. Siempre y cuando la forma en la

que se solapan las funciones de onda sea simétrica, dando lugar a un orbital de tipo enlazante, se formará el enlace molecular.

A fin de llevar a cabo la representación gráfica de la energía del sistema se desarrolla un modelo de interacción molecular, tomando una serie de aproximaciones; se utiliza la ecuación de Schrödinger aplicada una sola vez, pues los protones se consideran estacionarios según la aproximación de Born-Oppenheimer y a un solo electrón, pues ambos átomos son iguales; y el potencial de interacción coulombiano viene simplificado por un potencial de pozo cuadrado, exceptuando los potenciales de interacción electrón-electrón y protón-protón. El sistema es representado por dos pozos de potencial cuadrado, que puede dividirse en cinco zonas. En cada una de ellas, la función de onda será distinta según si la energía es mayor que el potencial, o viceversa. De acuerdo con esta división habrá, respectivamente, zonas clásicamente permitidas y zonas clásicamente prohibidas. Para la resolución analítica del problema la función de onda es resuelta en cada zona, se aplican condiciones de contorno a la función y a su derivada y se obtiene un sistema de ocho ecuaciones lineales. Este sistema tendrá solución diferente de la trivial cuando su determinante sea igual cero. A través del determinante del sistema y el uso de Matlab se obtienen valores de energía del electrón, que son corregidos al incluirse los potenciales coulombianos electrón-electrón, protón-protón y la energía de referencia del sistema. Una vez obtenida la energía total, se representa frente a la separación internuclear y se realizan una serie de mejoras.

En un primer momento no se consigue una buena representación de la interacción, debido a que el potencial obtenido es completamente repulsivo. Por ello, se realiza una mejora considerando un potencial de largo alcance para corregir el modelo en la zona de la barrera intermedia (entre los dos átomos). Esto mejora notablemente la forma de la curva, aunque no aproxima con precisión la parte externa de la misma, quizás debido a que el potencial de Coulomb es aproximado por pozo cuadrado. Por ello, se intenta y se consigue mejorar dicha zona corrigiendo el potencial de largo alcance, posiblemente subestimado anteriormente. De este modo, se consigue una buena representación de la zona externa, mientras que la zona interna empeora, si bien mantiene su forma. Finalmente, a fin de equilibrar la zona interna, se piensa en introducir un coeficiente de reordenación electrónica, que suple la sobreestimación a distancias pequeñas de la interacción repulsiva electrón-electrón, para finalmente hallar una representación equilibrada de toda la curva.

En definitiva, de la primera a la segunda mejora, se pierde calidad en la zona interna a costa de ganarla considerablemente en la parte externa. Después, en la tercera mejora, se llega a un equilibrio donde ambas partes se presentan de manera bastante fiel con la realidad, consiguiéndose una buena aproximación del comportamiento de la interacción que tiene lugar en la molécula de hidrógeno. Se prioriza pues una buena descripción cualitativa de la interacción a su obtención cuantitativa exacta, si bien se mantiene el orden de magnitud correspondiente.

El modelo podría mejorarse para separaciones pequeñas resolviendo el problema para los diferentes casos que se presentan en la zona interna, pudiendo dar mejores resultados que extrapolando. También podrían usarse directamente potenciales coulombianos en lugar de pozos cuadrados, pero implicaría reescribir el método de resolución de la ecuación de Schrödinger.

Por último, se lleva a cabo la representación de la función de onda. Para ello se resuelve el sistema de ecuaciones lineales conseguido al aplicar condiciones de contorno a la función. Como resultado, se obtienen los valores de los parámetros de la función, que posteriormente son normalizados. Al representar la función se aprecia la simetría de la misma respecto al eje de ordenadas, y su evolución

con la separación internuclear evidencia el acoplamiento de la función al darse una aproximación de los átomos.

Finalmente, mencionar que a lo largo del grado de ingeniería química he estudiado el concepto de enlace molecular y de orbital atómico desde un punto de vista completamente químico. Para la realización de este proyecto, he aprendido por primera vez fundamentos básicos de física cuántica, y he comprendido el origen de lo estudiado durante la carrera. Además, he tenido ocasión de familiarizarme con Matlab, generando numerosos códigos que permiten resolver diversos problemas de interacción molecular. Algunos de ellos se especifican en el Anexo C. Este proyecto me ha permitido valirme de nuevas herramientas, enriqueciendo y “poniendo la guinda” a mi carrera de ingeniería.

LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

La ecuación de ondas de Schrödinger

La ecuación que obtuvo Schrödinger es una ecuación en derivadas parciales, con similitudes a las ecuaciones de ondas clásicas, pero también con importantes diferencias. Las propiedades deseables para esta ecuación de onda eran varias: debía cumplirse que la longitud de onda de la función fuese inversamente proporcional al momento de la partícula y su frecuencia proporcional a la energía total de la partícula; debía coincidir con la ecuación de conservación de la energía total (suma de la energía cinética y potencial) y debía ser lineal, es decir, cualquier combinación lineal arbitraria de dos soluciones de la ecuación de ondas es igualmente solución de la ecuación. Este último requisito permitirá la posibilidad de sumar funciones de onda dando lugar a interferencias entre ellas, tanto constructivas como destructivas. Finalmente, la ecuación de ondas de Schrödinger para sistemas monodimensionales resulta:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}, \quad (\text{A-1})$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida, $\Psi(x, t)$ es la función de onda dependiente del tiempo y $V(x, t)$ es la función potencial dependiente del tiempo.

La ecuación de ondas independiente del tiempo

Mediante la técnica de separación de variables se convierte la ecuación (A-1) en un conjunto de ecuaciones derivadas ordinarias, lo cual permite la separación de las variables espacial y temporal. De este modo, se concluye que la función de la variable independiente x es solución de la ecuación de ondas, y se simplifica la misma dando lugar a una ecuación diferencial ordinaria, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x). \quad (\text{A-2})$$

En esta ecuación E representa la energía total del sistema y viene dada por:

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (\text{A-3})$$

Propiedades de las funciones de onda

Las soluciones a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo solo son aceptables si la función $\psi(x)$ y su derivada son finitas, monovaluadas y continuas.

Debido a que la probabilidad (el cuadrado de la función de ondas) de encontrar una partícula no puede ser discontinua de un punto a otro, la función de onda debe ser una función monovaluada y continua de x y t , de modo que no puede haber ambigüedades en las predicciones de la teoría. En la ecuación (A-2) se observa que la derivada segunda debe ser finita, pues tanto la función como las energías total y potencial lo son. Para que la segunda derivada sea finita, la primera derivada debe ser continua, pues la derivada de una función discontinua es infinita en el punto donde se produce la discontinuidad. A su vez, para que la primera derivada sea finita, la función debe ser continua.

Solo se encuentran soluciones aceptables, es decir, con la función de ondas y su derivada finitas, monovaluadas y continuas para determinados valores de la energía total E . Aparece, pues, la cuantización de la energía.

Como la energía está cuantizada existe un conjunto particular de valores de energía para un potencial $V(x)$ dado. Estos valores de energía están discretamente separados.

Las propiedades mencionadas de la función de onda permiten interpretarla como una función de cuadrado integrable, haciendo posible el uso de la función densidad de probabilidad.

Soluciones generales de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

En primer lugar, es conveniente aclarar el convenio de signos seguido en este proyecto: se trabaja con potenciales definidos en la región por debajo del eje de abscisas. La función potencial suele tener una forma definida a trozos, es decir, es una función discontinua. Comúnmente y de manera general toma dos valores diferentes: en el origen del eje, es decir, $V(x) = 0$ y por debajo del mismo $V(x) = -V_0$. Los intervalos en los que la función tome un valor u otro dependerá del tipo de potencial concreto que se esté tratando. Estos valores son escogidos por simplicidad matemática a la hora de evaluar la ecuación de Schrödinger cuando la energía total toma valores en el rango de la función potencial, esto es, entre 0 y $-V_0$. Cuando esto ocurre, la energía total también toma un valor negativo $E = -\varepsilon$, con $0 < \varepsilon < V_0$, siendo éste el rango de valores que se pretende evaluar en el proyecto.

Se encontrarán entonces dos tipos diferentes de soluciones a lo largo del eje x :

- Aquellas soluciones en las que la función energía total tome un valor menor que la función potencial. Para estos intervalos $V(x) = 0$ y, por tanto, $\varepsilon > 0$. Los intervalos en los que se dan este tipo de soluciones son llamados zonas clásicamente prohibidas.
- Aquellas en las que la función energía total sea mayor que la función potencial. La función potencial toma el valor $V(x) = -V_0$, de modo que $\varepsilon < V_0$. Los intervalos correspondientes se denominan zonas clásicamente permitidas.

Zonas clásicamente prohibidas

Se denominan zonas clásicamente prohibidas a aquellos intervalos del eje x en los cuales la energía total del sistema E , constante, es inferior al valor de la función potencial $V(x) = 0$, también constante. La física clásica predice que la partícula, en este caso un electrón, no puede encontrarse en esta región como consecuencia de (A-4):

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + V(x) < V(x). \quad (\text{A-4})$$

Lo que implica que la energía cinética $\frac{p^2}{2\mu}$ sea negativa. Para la física cuántica, el movimiento de la partícula se determina obteniendo la función de ondas solución de la ecuación de Schrödinger para el potencial $V(x) = 0$ con la energía total $\varepsilon > 0$. Como el potencial es independiente del tiempo, la ecuación a resolver es la de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \varepsilon \psi(x), \quad (\text{A-5})$$

La solución general a esta ecuación puede expresarse como sigue:

$$\psi(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx} \quad \text{donde } k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}, \quad (\text{A-6})$$

A y B se determinan imponiendo condiciones de contorno y normalización sobre la función de ondas.

Zonas clásicamente permitidas

En estos intervalos del eje x la energía total toma un valor mayor que el de la energía potencial, es decir, $\varepsilon < V_0$. Por tanto, se cumple la condición:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) > V(x) \quad (\text{A-7})$$

para una energía cinética positiva, y clásicamente la partícula se podría encontrar en esta zona. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo resulta:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V_0 \psi(x) = \varepsilon \psi(x). \quad (\text{A-8})$$

La solución general a la ecuación (A-8):

$$\psi(x) = C \sin(kx) + D \cos(kx) \quad \text{donde } k = \frac{\sqrt{2m(V_0 - \varepsilon)}}{\hbar}, \quad (\text{A-9})$$

donde C y D son constantes que se determinan con condiciones de contorno y normalización.

Condiciones de contorno

Las funciones potencial pueden ser discontinuas, por lo que a lo largo del eje x se presentan combinaciones de intervalos en los que $\varepsilon < V_0$ con otros en los que $V_0 < \varepsilon$. En cada zona, la ecuación de Schrödinger se resuelve por separado y, por tanto, se deberá construir una función de onda válida para el intervalo completo de x uniendo las soluciones de cada intervalo, de manera que se cumplan las propiedades mencionadas anteriormente, es decir, que la función de onda y su primera derivada sean finitas, monovaluadas y continuas a lo largo de todo el eje x .

Para que dichos requisitos se cumplan, se estudia cada punto de discontinuidad por separado, haciendo coincidir en dicho punto la función de onda solución de la zona que se encuentra inmediatamente a la izquierda del punto con la solución en la zona que se encuentra a la derecha del punto. Lo mismo se repite para la primera derivada de la función en cada zona. Estas son las llamadas condiciones de contorno.

OBTENCIÓN DEL VALOR DE V_0

➤ Obtención de valores permitidos de energía para un potencial de pozo cuadrado finito

El valor de V_0 podría obtenerse resolviendo el problema planteado para el sistema formado por dos átomos, cuando estos se encuentran a una gran distancia, puesto que a partir de cierto valor de separación los átomos dejan de estar enlazados y la simulación correspondería a la de un átomo libre. Sin embargo, se ha realizado la resolución del problema específicamente para este caso, obteniendo resultados más exactos, pues no se conoce a priori cuando los átomos dejan de interactuar.

Con este fin se resuelve, del mismo modo que el problema de dos pozos finitos de potencial, para uno solo.

1. El potencial pozo cuadrado finito

El potencial de pozo cuadrado tiene la forma:

$$V(x) \begin{cases} 0 & \text{si } x < -\frac{a}{2} \text{ o } x > \frac{a}{2}, \\ -V_0 & \text{si } -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}, \end{cases} \quad (\text{B-1})$$

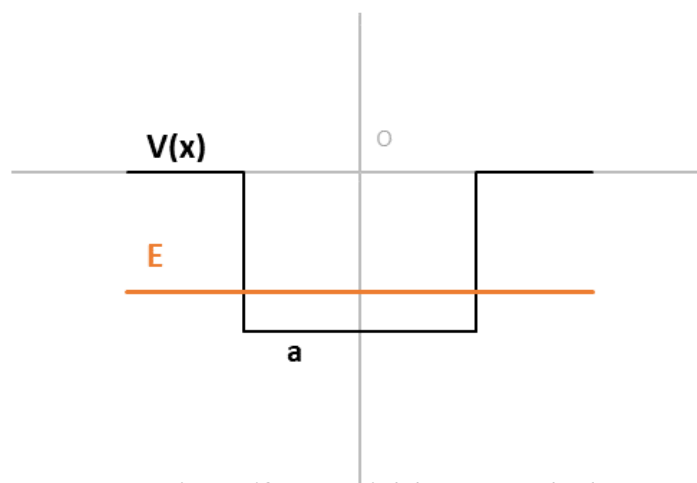


Figura 19. Potencial de pozo cuadrado

El pozo se divide así en tres zonas, la zona I o parte izquierda al pozo donde $x < -\frac{a}{2}$, zona II o interior del pozo $-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}$, y zona III o parte derecha al pozo $x > \frac{a}{2}$.

2. Soluciones ecuación de Schrödinger en la zona II

En la zona II del interior del pozo, la función solución es

$$\psi(x) = Ae^{ik_{II}x} + Be^{-ik_{II}x} \text{ donde } k_{II} = \frac{\sqrt{2m(V_0+E)}}{\hbar} \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \text{ y } E < 0. \quad (\text{B-2})$$

Tomando las constantes arbitrarias como iguales se obtiene la solución simétrica. Se nombra una nueva constante $B' = 2B = 2A$ se obtiene:

$$\psi(x) = B' \cos k_{II}x. \quad (\text{B-3})$$

Por otro lado, tomando las constantes como $A' = 2iA = 2B$ se obtiene la solución antisimétrica:

$$\psi(x) = A' \sin k_{II}x. \quad (\text{B-4})$$

La suma de ambas expresiones es también solución de la ecuación de Schrödinger

$$\psi_{II}(x) = A' \sin k_{II}x + B' \cos k_{II}x. \quad (\text{B-5})$$

La función de ondas (B-2) es equivalente a (B-5). Esta última puede interpretarse como una partícula de impulso conocido que puede tener cualquiera de las direcciones de decrecimiento-crecimiento de x .

3. Soluciones ecuación de Schrödinger en las zonas I y III

La forma de las soluciones en las regiones exteriores del pozo es similar a la forma de las soluciones en el interior, con constantes arbitrarias distintas y un valor de número de onda en el cual influye el valor del potencial, en estos casos distinto a cero (a diferencia del caso anterior). Así, se tiene

$$\psi_I(x) = Ce^{k_Ix} + De^{-k_Ix} \text{ donde } k_I = \frac{\sqrt{2m(-E)}}{\hbar} \quad x < -\frac{a}{2} \text{ y } E < 0, \quad (\text{B-6})$$

$$\psi_{III}(x) = Fe^{k_{III}x} + Ge^{-k_{III}x} \text{ donde } k_{III} = \frac{\sqrt{2m(-E)}}{\hbar} \quad x > \frac{a}{2} \text{ y } E < 0. \quad (\text{B-7})$$

Estas soluciones no tienen nodos, pero se unen la forma de estas soluciones en las regiones I y III con la forma de la solución en la zona II, de modo tal que se cumpla la continuidad de la función y de su derivada en todo x . Las constantes arbitrarias D y F deberán ser nulas evitando la tendencia al infinito de la función de onda.

Finalmente,

$$\psi_I(x) = Ce^{k_Ix}, \quad (\text{B-8})$$

$$\psi_{III}(x) = Ge^{-k_{III}x}. \quad (\text{B-9})$$

4. Condiciones de continuidad

Para que la función de ondas sea continua en todo x , deben cumplirse las condiciones de continuidad de la función y de su derivada en todo x . Se estudiarán los puntos críticos, en los cuales la función cambia de una zona a otra, esto es, en los puntos $x = -\frac{a}{2}$ y $x = \frac{a}{2}$

En primer lugar, se derivan de manera general las soluciones a la ecuación de Schrödinger para cada zona.

Zona I

$$\psi_I(x) = C e^{k_I x}, \quad (\text{B-10})$$

$$\psi'_I(x) = k_I C e^{k_I x}. \quad (\text{B-11})$$

Zona II

$$\psi_{II}(x) = A' \sin(k_{II} x) + B' \cos(k_{II} x), \quad (\text{B-12})$$

$$\psi'_{II}(x) = k_{II} A' \cos(k_{II} x) - k_{II} B' \sin(k_{II} x). \quad (\text{B-13})$$

Zona III

$$\psi_{III}(x) = G e^{-k_I x}, \quad (\text{B-14})$$

$$\psi'_{III}(x) = -k_I G e^{-k_I x}. \quad (\text{B-15})$$

A continuación, se plantean y desarrollan las ecuaciones de continuidad de la función y la derivada en los puntos anteriormente mencionados.

Ecuación 1. Continuidad de la función en $x = -\frac{a}{2}$

$$\psi_I\left(-\frac{a}{2}\right) = \psi_{II}\left(-\frac{a}{2}\right), \quad (\text{B-16})$$

$$C e^{k_I\left(-\frac{a}{2}\right)} = A' \sin\left[k_{II}\left(-\frac{a}{2}\right)\right] + B' \cos\left[k_{II}\left(-\frac{a}{2}\right)\right],$$

$$C e^{-k_I \frac{a}{2}} = -A' \sin\left(k_{II} \frac{a}{2}\right) + B' \cos\left(k_{II} \frac{a}{2}\right),$$

$$-A' \sin\left(k_{II} \frac{a}{2}\right) + B' \cos\left(k_{II} \frac{a}{2}\right) - C e^{-k_I \frac{a}{2}} = 0. \quad (\text{B-17})$$

Ecuación 2. Continuidad de la derivada en $x = -\frac{a}{2}$

$$\psi'_I\left(-\frac{a}{2}\right) = \psi'_{II}\left(-\frac{a}{2}\right), \quad (\text{B-18})$$

$$k_I C e^{k_I\left(-\frac{a}{2}\right)} = k_{II} A' \cos\left[k_{II}\left(-\frac{a}{2}\right)\right] - k_{II} B' \sin\left[k_{II}\left(-\frac{a}{2}\right)\right],$$

$$k_I C e^{-k_I \frac{a}{2}} = A' k_{II} \cos\left(k_{II} \frac{a}{2}\right) + B' k_{II} \sin\left(k_{II} \frac{a}{2}\right),$$

$$A' k_{II} \cos(k_{II} \frac{a}{2}) + B' k_{II} \sin(k_{II} \frac{a}{2}) - C k_I e^{-k_I \frac{a}{2}} = 0. \quad (\text{B-19})$$

Ecuación 3. Continuidad en la función en $x = \frac{a}{2}$:

$$\psi_{III}(\frac{a}{2}) = \psi_{II}(\frac{a}{2}), \quad (\text{B-20})$$

$$G e^{-k_I \frac{a}{2}} = A' \sin(k_{II} \frac{a}{2}) + B' \cos(k_{II} \frac{a}{2}). \quad (\text{B-21})$$

Ecuación 4. Continuidad en la derivada en $x = \frac{a}{2}$

$$\psi'_{III}(\frac{a}{2}) = \psi'_{II}(\frac{a}{2}), \quad (\text{B-22})$$

$$-k_I G e^{-k_I \frac{a}{2}} = A' k_{II} \cos(k_{II} \frac{a}{2}) - B' k_{II} \sin(k_{II} \frac{a}{2}),$$

$$A' k_{II} \cos(k_{II} \frac{a}{2}) - B' k_{II} \sin(k_{II} \frac{a}{2}) + k_I G e^{-k_I \frac{a}{2}} = 0. \quad (\text{B-23})$$

Finalmente se usa la siguiente notación:

$$e = e^{-k_I \frac{a}{2}},$$

$$sn = \sin(k_{II} \frac{a}{2}),$$

$$cs = \cos(k_{II} \frac{a}{2}).$$

El sistema de cuatro ecuaciones puede escribirse

$$-A' sn + B' cs - Ce = 0,$$

$$A' k_{II} cs + B' k_{II} sn - C k_I e = 0,$$

$$A' sn + B' cs - Ge = 0,$$

$$A' k_{II} cs - B' k_{II} sn + 0 + G k_I e = 0.$$

Para que este sistema homogéneo tenga solución no-nula, debe cumplirse que el determinante de la matriz de los coeficientes se anule:

$$\begin{vmatrix} -sn & cs & -e & 0 \\ k_{II} cs & k_{II} sn & -k_I e & 0 \\ sn & cs & 0 & -e \\ k_{II} cs & -k_{II} sn & 0 & k_I e \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B-24})$$

5. Resultado

El valor de fondo de potencial V_0 para una energía total de -13.6 eV es **24.8 eV**. Este es el valor usado en la resolución del problema principal del proyecto.

6. Resolución en Matlab

6.1 Datos

$$a = 1 \text{ \AA}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} = 4$$

6.2 Código Matlab

```
% "Pozo cuadrado finito" para hallar V0 tal que a=1 y el
% resultado sea E=13,6 (E ionización hidrógeno). Se va variando
% valor de V0
% corriendo el programa. Se anota la E más grande (nivel más bajo
% de
% energía).
clear all
%% Datos
a=1;
V0=24.8;
i= 1;
paso = 0.001;
%% Calculos
X= sprintf('Los valores de energía permitidos y k2 son:');
disp(X);
for E=0:paso:V0
    k2=sqrt(V0-E)/2;
    k1=sqrt(E)/2;
    e=exp((-k1*a)/2);
    sn=sin((k2*a)/2);
    cs=cos((k2*a)/2);
    M=[-sn cs -e 0; k2*cs k2*sn -k1*e 0; sn cs 0 -e; k2*cs -k2*sn
0 k1*e];
    d(i) = det(M);
    if(i~=1)
        if(sign(d(i))~=sign(d(i-1)))
            E
```

```
        K1=sqrt (E) /2
        k2=sqrt (V0-E) /2
    end
end
i = i + 1;

end
```

RESOLUCIÓN NUMÉRICA EN MATLAB

Se especifica a continuación el código utilizado para la obtención de los valores mínimos de energía del sistema de estudio.

Código Matlab sistema de dos pozos cuadrados

```
%Uso de "Dos pozos de potencial cuadrado infinito" para obtener
%la distancia correspondiente al estado de mínima energía del
sistema. Para
%a=c=1 (atomos de hidrógeno) y V0=24.8 (estado mínima energía)

clear all
%% Datos
a=1;
c=1;
V1=0;
V2=24.8;
V3=0;
V4=24.8;
V5=0;
i= 1;
j=1;
paso = 0.001;
% Calculos
for r=8:-0.1:4.5
    b=r-a;
    Vla=83.41/r;
    A=a+b/2;
    B=b/2;
    C=c+b/2;
X= sprintf('Los valores de energía permitidos son:');
%disp(X);
for E=V1:paso:V2
%definiciones constantes
    k1=sqrt(E)/2;
    k2=sqrt(V2-E)/2;
    k3=sqrt(E-Vla)/2;
    k4=sqrt(V4-E)/2;
```

```

    k5=sqrt(E)/2;
%elementos matriz
    a11=-exp(-k1*A);
    a12=cos(k2*A);
    a13=-sin(k2*A);
    a21=-k1*exp(-k1*A);
    a22=k2*sin(k2*A);
    a23=k2*cos(k2*A);
    a32=cos(k2*B);
    a33=-sin(k2*B);
    a34=-exp(-k3*B);
    a35=-exp(k3*B);
    a42=k2*sin(k2*B);
    a43=k2*cos(k2*B);
    a44=-k3*exp(-k3*B);
    a45=k3*exp(k3*B);
    a54=-exp(k3*B);
    a55=-exp(-k3*B);
    a56=cos(k4*B);
    a57=sin(k4*B);
    a64=-k3*exp(k3*B);
    a65=k3*exp(-k3*B);
    a66=-k4*sin(k4*B);
    a67=k4*cos(k4*B);
    a76=cos(k4*C);
    a77=sin(k4*C);
    a78=-exp(-k5*C);
    a86=-k4*sin(k4*C);
    a87=k4*cos(k4*C);
    a88=k5*exp(-k5*C);

%determinante matriz
    M=[a11 a12 a13 0 0 0 0 0;a21 a22 a23 0 0 0 0 0;0 a32 a33 a34
a35 0 0 0;0 a42 a43 a44 a45 0 0 0;0 0 0 a54 a55 a56 a57 0; 0 0 0
a64 a65 a66 a67 0;0 0 0 0 0 a76 a77 a78;0 0 0 0 0 a86 a87 a88];
    d(i) = det(M);

    if(i~=1)
        if(j~=1)
            if(sign(d(i))~=sign(d(i-1)))
                if (E~=V2)
                    Z(j-1)=E;
                end
            end
        end
    end
end

```



```

        end
        j=j+1;
    end
    i = i + 1;
end
distanciainternuclear=r;
max(Z)
end

```

REPRESENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE ONDA

El código presentado a continuación ha sido utilizado para la obtención de los parámetros A, B, C, D, E, F, G y H de la función de onda, utilizando como datos de entrada la energía y la separación internuclear; también normaliza la función comprobando que los resultados sean adecuados y, finalmente, representa la función de onda junto a la función densidad de probabilidad.

Código Matlab

```

%Solución sistema de ecuaciones. A=1
clear all
%% Datos
a=1;
c=1;
V1=0;
V2=24.8;
V3=0;
V4=24.8;
V5=0;

%E=epsilon
E=18.974;
r=4.5;
% Calculos
b=r-(a/2+c/2);
V1a=83.41/r;
A=a+b/2;
B=b/2;
C=c+b/2
%definiciones constantes
k1=sqrt(E)/2;
k2=sqrt(V2-E)/2;
k3=sqrt(E-V1a)/2;
k4=sqrt(V4-E)/2;
k5=sqrt(E)/2;
%elementos matriz
a11=-exp(-k1*A);
a12=cos(k2*A);
a13=-sin(k2*A);
a21=-k1*exp(-k1*A);

```

```

a22=k2*sin(k2*A);
a23=k2*cos(k2*A);
a32=cos(k2*B);
a33=-sin(k2*B);
a34=-exp(-k3*B);
a35=-exp(k3*B);
a42=k2*sin(k2*B);
a43=k2*cos(k2*B);
a44=-k3*exp(-k3*B);
a45=k3*exp(k3*B);
a54=-exp(k3*B);
a55=-exp(-k3*B);
a56=cos(k4*B);
a57=sin(k4*B);
a64=-k3*exp(k3*B);
a65=k3*exp(-k3*B);
a66=-k4*sin(k4*B);
a67=k4*cos(k4*B);
a76=cos(k4*C);
a77=sin(k4*C);
a78=-exp(-k5*C);
a86=-k4*sin(k4*C);
a87=k4*cos(k4*C);
a88=k5*exp(-k5*C);

M=[a22 a23 0 0 0 0 0;a32 a33 a34 a35 0 0 0; a42 a43 a44 a45 0 0 0; 0
0 a54 a55 a56 a57 0;0 0 a64 a65 a66 a67 0;0 0 0 0 a76 a77 a78; 0 0 0 0
a86 a87 a88];
T=[-a21; 0; 0; 0; 0; 0; 0];
am=[M T]
rref(am)
%%
%Normalización función de ondas

%Valores de los parámetros
As=1;
Bs= -0.003265824694703;
Cs=-0.004007964930003;
D=0.002178301098028;
E=0.002183411334397;
F=-0.003259782712570;
G=0.004004294556673;
H=0.998965223400617;

%Integral de la función de onda
y111= @(x)As*exp(k1*x);
q1= integral(y111,-inf,-A);
y222= @(x) (Bs*cos(k2*x)+Cs*sin(k2*x));
q2= integral(y222,-A,-B);
y333= @(x) (D*exp(k3*x)+E*exp(-k3*x));
q3= integral(y333,-B,B);
y444= @(x) (F*cos(k2*x)+G*sin(k2*x));
q4= integral(y444,B,C);
y555=@(x) (H*exp(-k1*x));
q5= integral(y555,C,inf);

```

```

%Constante de normalización
N=q1^2+q2^2+q3^2+q4^2+q5^2;

%Parámetros normalizados
AN=As/sqrt(N)
BN=Bs/sqrt(N)
CN=Cs/sqrt(N)
DN=D/sqrt(N)
EN=E/sqrt(N)
FN=F/sqrt(N)
GN=G/sqrt(N)
HN=H/sqrt(N)

%Comprobación resultados (P=1)
y11= @(x) AN*exp(k1*x);
q11= integral(y11,-inf,-A);
y22= @(x) (BN*cos(k2*x)+CN*sin(k2*x));
q22= integral(y22,-A,-B);
y33= @(x) (DN*exp(k3*x)+EN*exp(-k3*x));
q33= integral(y33,-B,B);
y44= @(x) (FN*cos(k2*x)+GN*sin(k2*x));
q44= integral(y44,B,C);
y55=@(x) (HN*exp(-k1*x));
q55= integral(y55,C,inf);
P=q11^2+q22^2+q33^2+q44^2+q55^2

%Representación gráfica
%Dominio por zonas de la función
x=-6:0.001:6;
x1= x(x<(-A));
x2= x(x>=-A& x<=(-B));
x3= x(x>-B& x<=B);
x4= x(x>B& x<=(C));
x5= x(x>C);

%Función de onda por zonas
y1= AN*exp(k1*x1);
y2= BN*cos(k2*x2)+CN*sin(k2*x2);
y3= DN*exp(k3*x3)+EN*exp(-k3*x3);
y4= FN*cos(k2*x4)+GN*sin(k2*x4);
y5= HN*exp(-k1*x5);

%Función densidad de probabilidad por zonas
y6= (abs(y1)).^2;
y7= (abs(y2)).^2;
y8= (abs(y3)).^2;
y9= (abs(y4)).^2;
y10=(abs(y5)).^2;

%Genera gráficas
figure()
subplot(2,1,1); plot(x,[y1 y2 y3 y4 y5],'LineWidth',1.5);grid
ylabel('Función de onda')
xlabel('x')
subplot(2,1,2); plot(x,[y6 y7 y8 y9 y10],'LineWidth',1.5);grid
ylabel('Densidad de probabilidad')
xlabel('x')

```


TABLAS DE RESULTADOS

En la Tabla D-1 se presenta los valores de energía permitidos E_1 y E_2 obtenidos para cada valor de separación internuclear d , donde $E = -\varepsilon$. Estos valores son usados para la generación de la Figura 8. Por otro lado, U_{tot} es la energía total del sistema y se expresa:

$$U_{tot} = 2E + V_r + 27.2 \text{ eV} \quad (\text{D-1})$$

donde

- $E = -\varepsilon$, siendo ε el mínimo valor de energía obtenido en Matlab.
- V_r es el potencial repulsivo, de valor $\frac{28.8}{d} \text{ eV}\text{\AA}$.

El valor 27.2 eV es la energía de referencia que corresponde con el valor del doble de la energía del átomo asilado, es decir, el correspondiente a la energía de ionización, 13.6 eV . La representación de U_{tot} frente a d da lugar a la Figura 9.

Tabla D-1. Resultados para Figura 8 y Figura 9

$d(\text{\AA})$	$E_1(\text{eV})$	$E_2(\text{eV})$	$U_{tot}(\text{eV})$
6	13,636	13,637	4,726
5,5	13,635	13,638	5,160
5	13,63	13,64	5,68
4,5	13,625	13,646	6,308
4	13,611	13,661	7,078
3,5	13,573	13,699	8,031
3	13,474	13,792	9,216
2,5	13,218	14,021	10,678
2	12,543	14,578	12,444
1,9	12,31	14,763	12,831
1,8	12,026	14,985	13,230
1,7	11,683	15,251	13,639
1,6	11,268	15,573	14,054
1,5	10,771	15,96	14,480
1,4	10,18	16,439	14,893
1,3	9,485	17,025	15,303
1,2	8,684	17,756	15,688
1,1	7,781	18,681	16,019
1	6,795	19,88	16,240

En la Tabla D-2 se presentan los valores de mínima energía E_{min} (eV) obtenidos en Matlab para cada separación d (Å). V_{rep} es el potencial de repulsión calculado anteriormente y U_{tot} viene dado por (D-1). En este caso, el problema ha sido corregido mediante un potencial llamado de largo alcance, dando distintos valores de energía mínima. Sombreado en verde, se destaca el valor de mínima energía, -4.926eV, para una separación de 2.2 Å. En naranja, el valor a partir del cual se realiza extrapolación lineal.

Tabla D-2. Resultados para Figura 13

$d(\text{Å})$	$E_{min}(eV)$	$V_{rep}(eV)$	$U_{tot}(eV)$	$d(\text{Å})$	$E_{min}(eV)$	$V_{rep}(eV)$	$U_{tot}(eV)$
8	-14,696	3,600	1,408	4,5	-16,196	6,400	1,208
7,9	-14,713	3,646	1,420	4,4	-16,313	6,545	1,119
7,8	-14,730	3,692	1,432	4,3	-16,440	6,698	1,018
7,7	-14,749	3,740	1,442	4,2	-16,578	6,857	0,901
7,6	-14,768	3,789	1,453	4,1	-16,728	7,024	0,768
7,5	-14,787	3,840	1,466	4	-16,892	7,200	0,616
7,4	-14,808	3,892	1,476	3,9	-17,070	7,385	0,445
7,3	-14,829	3,945	1,487	3,8	-17,264	7,579	0,251
7,2	-14,851	4,000	1,498	3,7	-17,474	7,784	0,036
7,1	-14,873	4,056	1,510	3,6	-17,702	8,000	-0,204
7	-14,897	4,114	1,520	3,5	-17,949	8,229	-0,469
6,9	-14,922	4,174	1,530	3,4	-18,215	8,471	-0,759
6,8	-14,947	4,235	1,541	3,3	-18,502	8,727	-1,077
6,7	-14,974	4,299	1,551	3,2	-18,810	9,000	-1,420
6,6	-15,002	4,364	1,560	3,1	-19,140	9,290	-1,790
6,5	-15,032	4,431	1,567	3	-19,493	9,600	-2,186
6,4	-15,062	4,500	1,576	2,9	-19,87	9,931	-2,609
6,3	-15,095	4,571	1,581	2,8	-20,247	10,286	-3,008
6,2	-15,129	4,645	1,587	2,7	-20,624	10,667	-3,381
6,1	-15,164	4,721	1,593	2,6	-21,001	11,077	-3,725
6	-15,202	4,800	1,596	2,5	-21,378	11,520	-4,036
5,9	-15,242	4,881	1,597	2,4	-21,755	12,000	-4,310
5,8	-15,284	4,966	1,598	2,3	-22,132	12,522	-4,542
5,7	-15,328	5,053	1,597	2,2	-22,509	13,091	-4,727
5,6	-15,376	5,143	1,591	2,1	-22,886	13,714	-4,858
5,5	-15,426	5,236	1,584	2	-23,263	14,400	-4,926
5,4	-15,480	5,333	1,573	1,9	-23,64	15,158	-4,922
5,3	-15,538	5,434	1,558	1,8	-24,017	16,000	-4,834
5,2	-15,600	5,538	1,538	1,7	-24,394	16,941	-4,647
5,1	-15,667	5,647	1,513	1,6	-24,771	18,000	-4,342
5	-15,738	5,760	1,484	1,5	-25,148	19,200	-3,896
4,9	-15,816	5,878	1,446	1,4	-25,525	20,571	-3,279
4,8	-15,900	6,000	1,400	1,3	-25,902	22,154	-2,450
4,7	-15,991	6,128	1,346	1,2	-26,279	24,000	-1,358
4,6	-16,089	6,261	1,283	1,1	-26,656	26,182	0,070
				1	-27,033	28,800	1,934

En la Tabla D-3 se presentan los valores de mínima energía E_{min} (eV) obtenidos en Matlab para cada separación d (Å). V_{rep} es el potencial de repulsión calculado anteriormente y U_{tot} viene dado por (D-1). En este caso, el potencial de medio alcance anterior ha sido corregido de modo que se obtienen distintos valores de energía mínima. Sombreado en verde, se destaca el valor de mínima energía, -9.754 eV, para una separación de 2.3 Å. En naranja, el valor a partir del cual se realiza extrapolación lineal.

Tabla D-3. Resultados para Figura 14

$d(\text{Å})$	$E_{min}(eV)$	$V_{rep}(eV)$	$U_{tot}(eV)$	$d(\text{Å})$	$E_{min}(eV)$	$V_{rep}(eV)$	$U_{tot}(eV)$
8	-15,385	3,600	0,030	4,5	-18,974	6,400	-4,348
7,9	-15,418	3,646	0,010	4,4	-19,236	6,545	-4,727
7,8	-15,452	3,692	-0,012	4,3	-19,498	6,698	-5,098
7,7	-15,487	3,740	-0,034	4,2	-19,760	6,857	-5,463
7,6	-15,524	3,789	-0,059	4,1	-20,022	7,024	-5,820
7,5	-15,563	3,840	-0,086	4	-20,284	7,200	-6,168
7,4	-15,604	3,892	-0,116	3,9	-20,546	7,385	-6,507
7,3	-15,646	3,945	-0,147	3,8	-20,808	7,579	-6,837
7,2	-15,691	4,000	-0,182	3,7	-21,070	7,784	-7,156
7,1	-15,737	4,056	-0,218	3,6	-21,332	8,000	-7,464
7	-15,786	4,114	-0,258	3,5	-21,594	8,229	-7,759
6,9	-15,838	4,174	-0,302	3,4	-21,856	8,471	-8,041
6,8	-15,892	4,235	-0,349	3,3	-22,118	8,727	-8,309
6,7	-15,950	4,299	-0,401	3,2	-22,380	9,000	-8,560
6,6	-16,010	4,364	-0,456	3,1	-22,642	9,290	-8,794
6,5	-16,075	4,431	-0,519	3	-22,904	9,600	-9,008
6,4	-16,143	4,500	-0,586	2,9	-23,166	9,931	-9,201
6,3	-16,216	4,571	-0,661	2,8	-23,428	10,286	-9,370
6,2	-16,294	4,645	-0,743	2,7	-23,690	10,667	-9,513
6,1	-16,377	4,721	-0,833	2,6	-23,952	11,077	-9,627
6	-16,466	4,800	-0,932	2,5	-24,214	11,520	-9,708
5,9	-16,561	4,881	-1,041	2,4	-24,476	12,000	-9,752
5,8	-16,664	4,966	-1,162	2,3	-24,738	12,522	-9,754
5,7	-16,774	5,053	-1,295	2,2	-25,000	13,091	-9,709
5,6	-16,893	5,143	-1,443	2,1	-25,262	13,714	-9,610
5,5	-17,020	5,236	-1,604	2	-25,524	14,400	-9,448
5,4	-17,158	5,333	-1,783	1,9	-25,786	15,158	-9,214
5,3	-17,306	5,434	-1,978	1,8	-26,048	16,000	-8,896
5,2	-17,466	5,538	-2,194	1,7	-26,310	16,941	-8,479
5,1	-17,639	5,647	-2,431	1,6	-26,572	18,000	-7,944
5	-17,824	5,760	-2,688	1,5	-26,834	19,200	-7,268
4,9	-18,023	5,878	-2,968	1,4	-27,096	20,571	-6,421
4,8	-18,237	6,000	-3,274	1,3	-27,358	22,154	-5,362
4,7	-18,467	6,128	-3,606	1,2	-27,620	24,000	-4,040
4,6	-18,712	6,261	-3,963	1,1	-27,882	26,182	-2,382
				1	-28,144	28,800	-0,288

En la Tabla D-2 se presentan los valores de mínima energía E_{min} (eV) obtenidos en Matlab para cada separación d (Å). V_{rep} es el potencial de repulsión calculado anteriormente y U_{tot} viene dado por (D-1). En este caso, el problema ha sido corregido mediante un coeficiente de reordenación electrónica, que no afecta a la energía mínima obtenida pero sí a la energía total del sistema. Sombreado en verde, se destaca el valor de mínima energía, -7.538eV , para una separación de 2.7 \AA . En naranja, el valor a partir del cual se realiza extrapolación lineal.

Tabla D-4. Resultados para Figura 15

$d(\text{\AA})$	$E_{min}(eV)$	$V_{rep}(eV)$	$U_{tot}(eV)$	$d(\text{\AA})$	$E_{min}(eV)$	$V_{rep}(eV)$	$U_{tot}(eV)$
8,0	-15,385	3,825	0,255	4,5	-18,974	7,111	-3,637
7,9	-15,418	3,876	0,240	4,4	-19,236	7,289	-3,983
7,8	-15,452	3,929	0,225	4,3	-19,498	7,476	-4,320
7,7	-15,487	3,983	0,209	4,2	-19,760	7,673	-4,647
7,6	-15,524	4,039	0,191	4,1	-20,022	7,881	-4,963
7,5	-15,563	4,096	0,170	4	-20,284	8,100	-5,268
7,4	-15,604	4,155	0,147	3,9	-20,546	8,331	-5,561
7,3	-15,646	4,215	0,123	3,8	-20,808	8,576	-5,840
7,2	-15,691	4,278	0,096	3,7	-21,070	8,836	-6,104
7,1	-15,737	4,342	0,068	3,6	-21,332	9,111	-6,353
7,0	-15,786	4,408	0,036	3,5	-21,594	9,404	-6,584
6,9	-15,838	4,476	0,000	3,4	-21,856	9,716	-6,796
6,8	-15,892	4,547	-0,037	3,3	-22,118	10,050	-6,986
6,7	-15,950	4,619	-0,081	3,2	-22,380	10,406	-7,154
6,6	-16,010	4,694	-0,126	3,1	-22,642	10,789	-7,295
6,5	-16,075	4,772	-0,178	3	-22,904	11,200	-7,408
6,4	-16,143	4,852	-0,234	2,9	-23,166	11,643	-7,489
6,3	-16,216	4,934	-0,298	2,8	-23,428	12,122	-7,534
6,2	-16,294	5,020	-0,368	2,7	-23,690	12,642	-7,538
6,1	-16,377	5,108	-0,446	2,6	-23,952	13,207	-7,497
6,0	-16,466	5,200	-0,532	2,5	-24,214	13,824	-7,404
5,9	-16,561	5,295	-0,627	2,4	-24,476	14,500	-7,252
5,8	-16,664	5,394	-0,734	2,3	-24,738	15,244	-7,032
5,7	-16,774	5,496	-0,852	2,2	-25,000	16,066	-6,734
5,6	-16,893	5,602	-0,984	2,1	-25,262	16,980	-6,344
5,5	-17,020	5,712	-1,128	2	-25,524	18,000	-5,848
5,4	-17,158	5,827	-1,289	1,9	-25,786	19,147	-5,225
5,3	-17,306	5,947	-1,465	1,8	-26,048	20,444	-4,452
5,2	-17,466	6,071	-1,661	1,7	-26,310	21,924	-3,496
5,1	-17,639	6,201	-1,877	1,6	-26,572	23,625	-2,319
5,0	-17,824	6,336	-2,112	1,5	-26,834	25,600	-0,868
4,9	-18,023	6,477	-2,369	1,4	-27,096	27,918	0,926
4,8	-18,237	6,625	-2,649	1,3	-27,358	30,675	3,159
4,7	-18,467	6,780	-2,954	1,2	-27,620	34,000	5,960
4,6	-18,712	6,941	-3,283	1,1	-27,882	38,083	9,519
				1	-28,144	43,200	14,112

REFERENCIAS

- [1] Eisberg, R. y Resnick, R., (1997). *Física cuántica. Átomos, moléculas, sólidos núcleos y partículas*, México D.F., México, editorial Limusa: grupo Noriega editores.
- [2] Levine, Ira N., (2001). *Química cuántica*, Madrid, España, Pearson Educación.
- [3] Serway, R.; y Jewett, J., (2009). *Física para ciencias e ingeniería con Física Moderna, vol.2*, México D.F., México, Cengage Learning Editores.
- [4] Hanson, David M.; Harvey, Erica; Sweeney, Robert; y Zielinski, Theresa Julia, (2005). *Quantum States of Atoms and Molecules*, Chemical Education Digital Library (ChemEd DL).
- [5] Born, Max y Oppenheimer, J. Robert, (1927). "Zur Quantentheorie der Molekeln" [*On the Quantum Theory of Molecules*], *Annalen der Physik* (in German).
- [6] «CODATA Value: Bohr radius». *Fundamental Physical Constants* (en inglés). NIST. Consultado el 21 de junio de 2019.
- [7] Brillouin, Léon (1926). *La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations successives*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*.
- [8] Roger L. DeKock; Harry B. Gray; Harry B. Gray (1989). *Chemical structure and bonding*. University Science Books.
- [9] Atkins, Peter y Friedman, Ronald, (2005). *Molecular Quantum Mechanics*, cuarta edición, Oxford University Press.

BIBLIOGRAFÍA

Huheey, James (2006). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. India, Pearson Education.

E. Teller and H. Sahlin, (1969). *Physical Chemistry, an advanced treatise*, New York, USA, Academic Press.

Amrein, Werner O.; Jauch, Josef Maria y Sinha, Kalyan B., (1977). *Scattering Theory in Quantum Mechanics: Physical Principles and Mathematical Methods*, W.A. Benjamin Advanced Book Program.

Andrews, George E.; Askey, Richard; y Roy, Ranjan, (1999). *Special Functions*, Cambridge University Press.

Artolazabal, Óscar Ecenarro, (2000). *Mecánica y ondas: Problemas de examen resueltos y comentados*, Universidad del País Vasco.

Auletta, Gennaro; Fortunato, Mauro; y Parisi, Giorgio, (2009), *Quantum Mechanics*, Cambridge University Press.

