

BIBLIOGRAFÍA:

- * “**Físico Química**” G.W. Castellán
 - * “**Fisicoquímica**” I.N. Levine
 - * “**Química Cuántica**” I.N. Levine
 - * “**Química General**” R.H. Petrucci, W.S. Harwood y F.G. Herring
 - * “**Estructura atómica y enlace químico**” J. Casabó i Gispert
 - * “**Química Física**” T. Engel y P. Reid

CONTENIDOS DEL TEMA:

- 2.1. Introducción.
 - 2.2. Dualidad onda-partícula.
 - 2.3. El principio de incertidumbre de Heisenberg.
 - 2.4. La onda clásica.
 - 2.5. Ecuación de Schrödinger.
 - 2.6. Análisis mecanocuántico de sistemas.

Reaso: números y funciones complejos, diferenciales, derivación, integración

2.1.- INTRODUCCIÓN

- * Entre 1913 y 1925 se intenta aplicar la Teoría atómica de Bohr a átomos polielectrónicos sin obtener éxito.

- * **Bases de partida de la mecánica cuántica:** {
 - Dualidad onda-partícula (De Broglie)
 - Principio de incertidumbre (Heisenberg)
 - Hipótesis cuántica de la energía (Planck)

- * En 1925 se resuelve el problema mediante una nueva teoría:

MECÁNICA CUÁNTICA } W. Heisenberg → Mecánica de Matrices
 } E. Schrödinger → Mecánica Ondulatoria } **Equivalentes**

2.2.- DUALIDAD ONDA-PARTÍCULA

- Naturaleza de la luz : { ONDA: Difracción e interferencias
PARTÍCULA: Efecto fotoeléctrico
Efecto Compton

FOTÓN: Partícula localizada; energía cuantizada

ONDA: Partícula no localizada; energía no cuantizada

* **Hipótesis de De Broglie (1923):**

- + Igual que la luz muestra una dualidad onda-corpúsculo, la materia, que presenta una naturaleza corpuscular, debe mostrar propiedades ondulatorias bajo ciertas condiciones.
- + Toda partícula material debe llevar asociada una longitud de onda.
- + Einstein ya demostró con su teoría de la relatividad que el momento cinético de un fotón es: $p = h/\lambda$
- + De Broglie propone que para una partícula con masa m y velocidad v llevará asociada una longitud de onda determinada por la ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p}$$

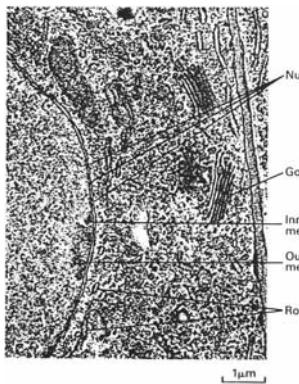
El movimiento de cualquier partícula material se puede contemplar como un proceso ondulatorio

* **Confirmación experimental de la hipótesis de De Broglie:**

- Difracción de electrones en cristales de Ni (Davisson y Germer, 1927)
- Difracción de neutrones, protones, átomos de He, ...
- Aplicaciones del comportamiento ondulatorio de partículas microscópicas

Microscopio electrónico:

Diagramas de difracción de electrones y neutrones:



Micrografía electrónica del interior de una célula de *Arabidopsis* (planta).

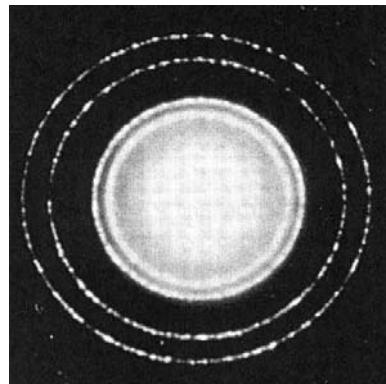


Diagrama de difracción de rayos X al pasar a través de una lámina de aluminio.

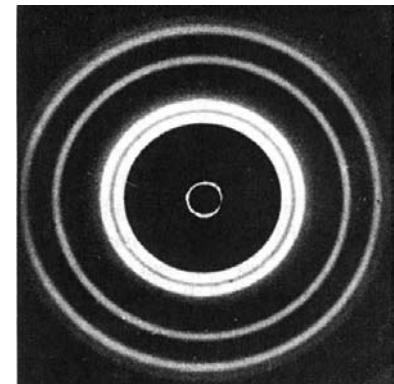
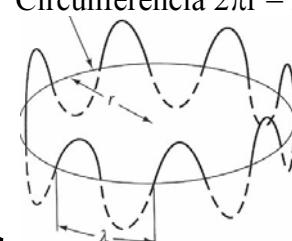


Diagrama de difracción de electrones al pasar a través de una lámina de aluminio.

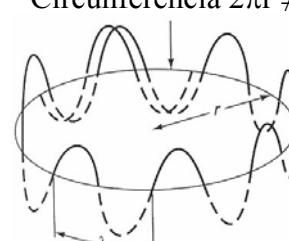
* **Hipótesis de De Broglie como argumento físico de la órbita cuantizada de Bohr**

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

Interferencia constructiva:
Circunferencia $2\pi r = n\lambda$



Interferencia destructiva:
Circunferencia $2\pi r \neq n\lambda$



2.3.- EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG

- * La aparente dualidad onda-corpúsculo de la materia y de la radiación impone ciertas limitaciones en la información que se puede obtener acerca de un sistema microscópico.
- * **El principio de incertidumbre** indica que es imposible realizar una medida sin interaccionar de alguna forma con el sistema.
“Para observar algo hay que perturbarlo”
- * **Postulado de Heisenberg (1927):** Cuando se realizan medidas simultáneas de dos variables conjugadas, x e y , el límite de la precisión viene dado por:

$$\Delta x \cdot \Delta y \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{\hbar}{4 \cdot \pi}$$

Variables conjugadas: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía y tiempo } (E \text{ y } t) \\ \text{Posición y cantidad de movimiento } (x \text{ y } p_x), (y \text{ y } p_y), \\ \quad (z \text{ y } p_z) \end{array} \right.$

2.4.- LA ONDA CLÁSICA

- * **Onda:** Es una perturbación que es función de la posición y del tiempo y se propaga con una velocidad, v .

Ejemplos de onda :

- Vibraciones de una cuerda
- Olas en la superficie del agua
- Sonido
- Radiación (campos eléctricos y magnéticos oscilantes)

Ecuación general de la onda:

$$\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 D}{\partial t^2}$$

v : Velocidad de propagación

D : Desplazamiento de la onda.

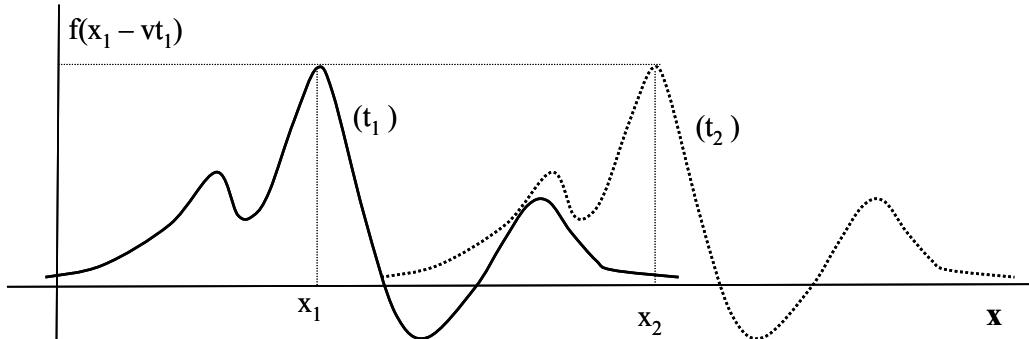
Cualquier función de la posición y del tiempo que represente la onda

- * Para que una función $D(x,y,z,t)$ describa una onda concreta, además de cumplir la ecuación general de la onda, deberá cumplir unas determinadas condiciones de contorno correspondientes a esa onda concreta.

* Tipos de onda:

- + **Onda progresiva:** Es una función de la posición y del tiempo que se desplaza con una velocidad constante y sin cambiar de forma.

Ej.: Onda progresiva monodimensional desplazándose con una velocidad v constante: $f(x, t) = f(x \pm vt) = f(z)$



$$f(x_2 - vt_2) = f[x_1 + v(t_2 - t_1) - vt_2] = f(x_1 - vt_1)$$

$f(x-vt) \equiv$ Onda progresiva que se desplaza hacia $+x$

$f(x+vt) \equiv$ Onda progresiva que se desplaza hacia $-x$

- + **Onda armónica:** Es una onda progresiva cuyo perfil presenta un patrón repetitivo.

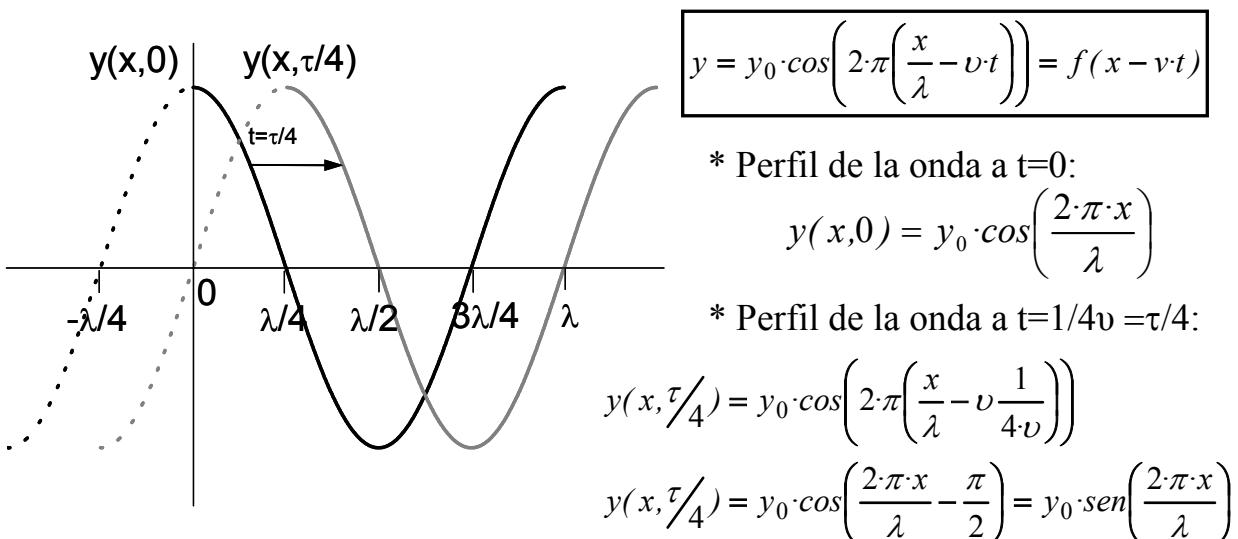
λ : Longitud de onda: longitud del patrón.

τ : Periodo: Tiempo que tarda en repetirse el patrón en un punto.

v : Frecuencia: Número de patrones que pasan por un punto por unidad de tiempo.

$$\left. \begin{array}{l} \tau = \lambda/v \\ v = 1/\tau \end{array} \right\}$$

Ejemplo: **Onda armónica sinusoidal.** (Onda armónica más sencilla):



* Interferencia entre ondas:

Interferencias: Si en un punto del espacio coinciden dos ondas, el movimiento resultante es la suma de los movimientos ondulatorios causados por cada una de ellas.

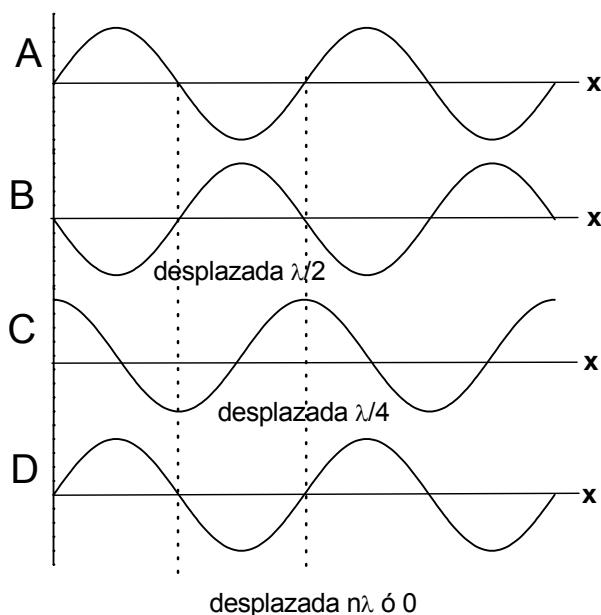
Se infiere del Principio de superposición de ondas:

$$D_3 = c_1 \cdot D_1 + c_2 \cdot D_2$$

D_1 y D_2 : Soluciones linealmente independientes de la ecuación general de onda.

c_1 y c_2 : Constantes arbitrarias. Se particulariza por las condiciones de contorno.

- Ejemplo: 2 ondas armónicas que coinciden en un punto del espacio.



- Misma frecuencia y amplitud
- Distinta fase

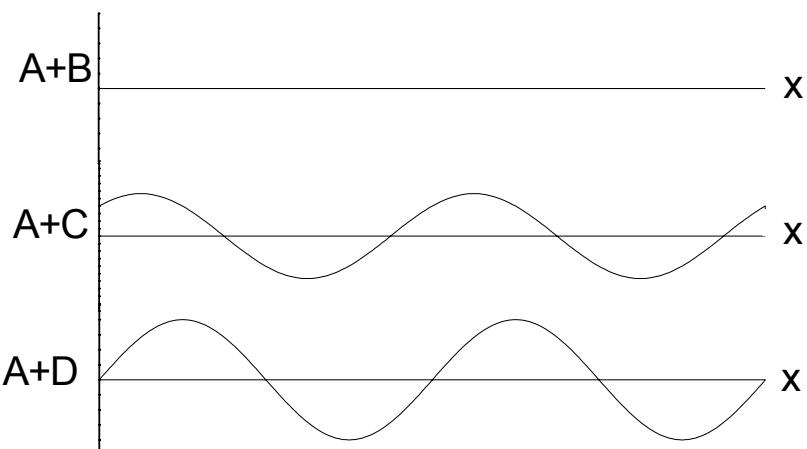
Principio de superposición:

La onda resultante es la suma de las ondas que coinciden en el espacio.

Interferencia destructiva

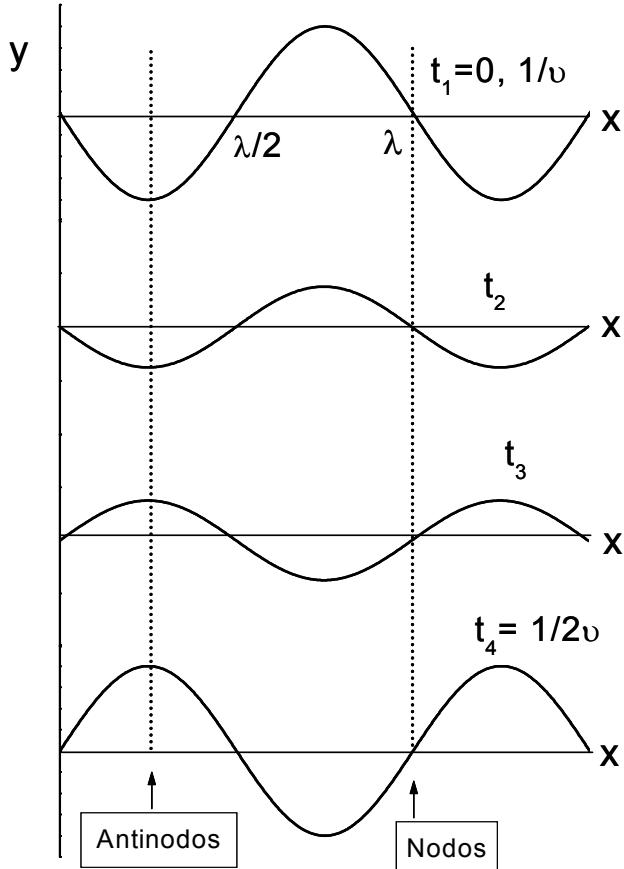
Interferencia parcialmente destructiva

Interferencia constructiva



+ **Onda estacionaria:** Se origina por la superposición de dos ondas progresivas armónicas que viajan en sentidos opuestos con la misma amplitud y velocidad.

- Ejemplo:



$$y_+ = y_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

$$y_- = y_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + vt \right)$$

$$\sin \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} \sin(\alpha - \beta) + \frac{1}{2} \sin(\alpha + \beta)$$

$$y = y_+ + y_- = 2y_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi vt$$

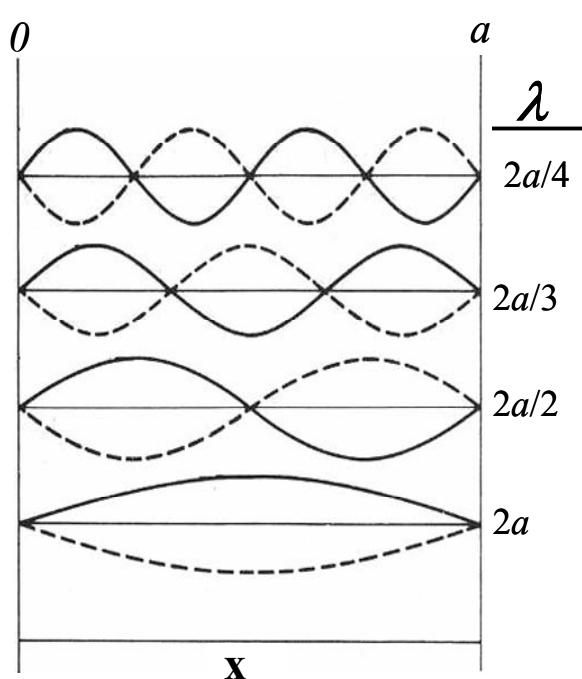
Función de la posición Función periódica AMPLITUD del tiempo

* Hay desplazamiento transversal pero los máximos no se desplazan longitudinalmente.

NODOS: Puntos donde la amplitud es nula para todo t .

ANTINODOS: Puntos donde la amplitud es máxima.

*Ondas estacionarias limitadas espacialmente:



Ej.: Vibraciones de una cuerda fija por los extremos, 0 y a .

$$y = 2y_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi vt$$

La onda debe valer siempre 0 para $x=0$ y $x=a$

$$\begin{aligned} x = 0 \rightarrow y = 0 & \text{ Condiciones de contorno} \\ x = a \rightarrow y = 0 \end{aligned}$$

Sólo se cumple cuando:

$$\sin \frac{2\pi a}{\lambda} = 0 \Leftrightarrow \frac{2\pi a}{\lambda} = n\pi \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

$$\lambda = \frac{2a}{n} \quad \text{Cada valor de } n \text{ corresponde a un modo normal de vibración}$$

* **Promedio temporal de una onda:**

Si v no depende del tiempo (onda progresiva) la función desplazamiento, D , se puede expresar como un producto de una función de las coordenadas, $\psi(x,y,z)$, y una función periódica del tiempo:

(Método de “*Separación de variables*”)

$$D = \psi(x, y, z) \cdot \underbrace{e^{i2\pi vt}}_{\text{Función periódica del tiempo}} \quad \begin{array}{l} v = \text{frecuencia de la onda} \\ i = \sqrt{-1} \end{array}$$

El valor de D se repite en un punto de coordenadas x, y, z con una frecuencia v , o cada periodo $\tau = 1/v$:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } t=0 \longrightarrow D=\psi \\ \text{Para } t=1/v = \tau \longrightarrow D=\psi \end{array} \right\} \text{Fórmula de Euler: } e^{\pm ix} = \cos x \pm i \cdot \sin x$$

Según el **Teorema del valor medio**, el promedio de D en un intervalo de tiempo igual a un periodo τ , viene dado por:

$$\langle D \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau D \cdot dt = \frac{\psi(x, y, z)}{\tau} \int_0^\tau e^{i2\pi vt} \cdot dt = 0$$

que es obviamente igual a cero.

* Para obtener mayor información se puede calcular el valor promedio del cuadrado de los valores de la función D :

$$\langle |D|^2 \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau |D|^2 \cdot dt \quad (\text{valor cuadrático medio de } D)$$

Como D es una función compleja: $|D|^2 = D^* \cdot \underbrace{D}_{\text{(complejo conjugado)}}$

$$|D|^2 = D^* \cdot D = \psi^* \cdot e^{-i2\pi vt} \cdot \psi \cdot e^{i2\pi vt} = \psi^* \cdot \psi = |\psi|^2$$

El valor promedio del cuadrado de los valores absolutos del desplazamiento de la onda viene dado por el cuadrado de la parte espacial de la onda.

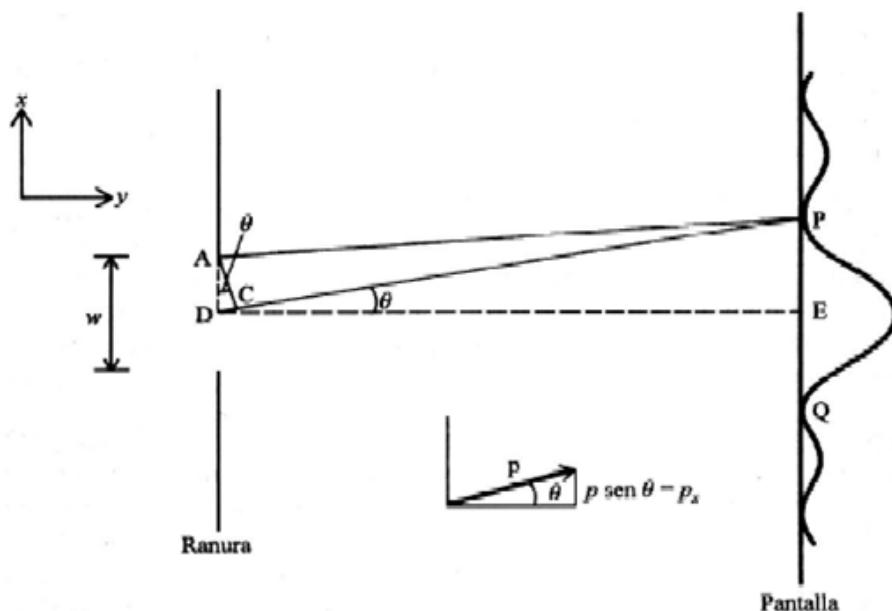
ψ se denomina amplitud de la onda.

$|\psi|^2$ es la intensidad de la onda.

* **Significado de la onda asociada a una partícula:**

- + Experimento de doble rejilla con electrones:
- Llegan a la pantalla como partículas individuales.
- Viajan y se desplazan como ondas.

La onda asociada es la que gobierna la probabilidad de que lleguen a un punto:



Difracción en una ranura. La curva muestra la intensidad de la onda en los distintos puntos de la pantalla. ("Fisicoquímica", I. Levine, sección 18.5)

Significado probabilístico de la onda:

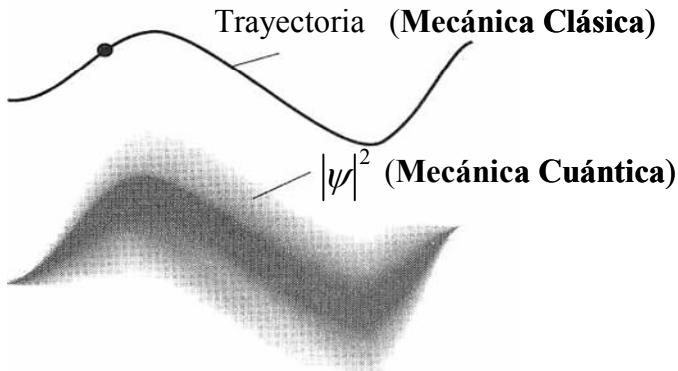
La probabilidad de que un electrón llegue a un punto determinado de la pantalla es proporcional a la intensidad de la onda asociada en ese punto.

La intensidad de la onda viene dada por el cuadrado de su amplitud. Así, el cuadrado de la amplitud de la onda nos da esa probabilidad de encontrar la partícula en un punto.

A la amplitud de la onda asociada a la partícula se le denomina: **AMPLITUD DE PROBABILIDAD**.

2.5.- ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Trayectoria de la partícula bien definida.
Posición y momento bien determinados.



No puede haber una trayectoria precisa.
Sólo probabilidad de encontrar la partícula en
un punto determinado en un instante dado. $|\psi|^2$

* El conocimiento de estado de un sistema en Mecánica Cuántica implica siempre menos información que en Mecánica Clásica

* La mecánica cuántica de Schrödinger no es deducible. Se justifica *a posteriori* porque explica correctamente el comportamiento de los sistemas microscópicos (también los macroscópicos).

Esta teoría cuántica llamada mecánica cuántica o mecánica ondulatoria se formula mediante postulados: “*proposiciones cuya verdad se admite sin pruebas y que son necesarias para servir de base en ulteriores razonamientos*”.

* **Primer postulado:**

A/

El estado de un sistema está definido por una función de las coordenadas y del tiempo, $\Psi(x,y,z,t)$, que se denomina función de onda o función de estado y que se describe como una *amplitud de probabilidad*.

Para un sistema formado por 1 partícula: $\Psi = \Psi(x,y,z,t)$

Para un sistema con n partículas: $\Psi = \Psi(x_1,y_1,z_1, x_2,y_2,z_2, \dots, x_n,y_n,z_n,t)$

Ψ puede ser una función compleja: $\Psi(x,y,z,t) = u(x,y,z,t) + i \cdot v(x,y,z,t)$

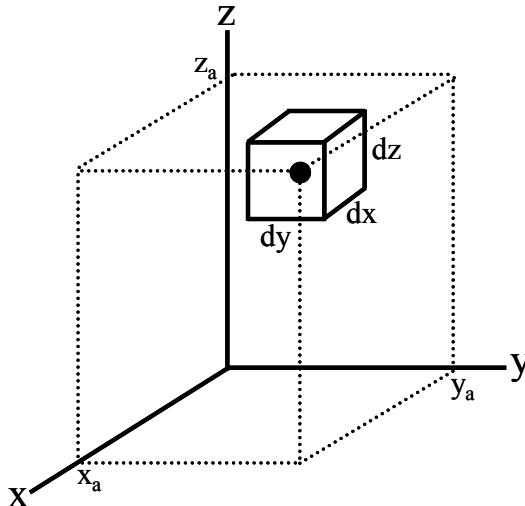
El conjugado de Ψ , Ψ^* , será: $\Psi^*(x,y,z,t) = u(x,y,z,t) - i \cdot v(x,y,z,t)$

El producto $\Psi \cdot \Psi^*$ es una función real de las coordenadas y del tiempo:

$$\Psi \cdot \Psi^* = |\Psi|^2 = u^2(x,y,z,t) + v^2(x,y,z,t)$$

B/

La función valor absoluto de Ψ al cuadrado, $|\Psi|^2$,
es la **densidad de probabilidad** de encontrar
el sistema de partículas en unas coordenadas del espacio.



INTERPRETACIÓN DE BORN:
 $\Psi \cdot \Psi^* \equiv$ Densidad de probabilidad

Para unas coordenadas determinadas (x, y, z) el producto: $\Psi \cdot \Psi^* d\tau = \Psi \cdot \Psi^* dx dy dz$, es la probabilidad de que en un instante t el sistema se encuentre situado en el elemento de volumen $d\tau$, ($= dx dy dz$), en torno a la posición x, y, z, t .

La probabilidad de encontrar una partícula del sistema en un instante t entre las coordenadas x_1 y x_2 , y_1 e y_2 , z_1 y z_2 es:

$$Pr(x_1 \leq x \leq x_2; y_1 \leq y \leq y_2; z_1 \leq z \leq z_2) = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) dx dy dz$$

Si sumamos todas las probabilidades de todas las posiciones posibles que puede tomar el elemento de volumen $d\tau$ en todo el volumen accesible al sistema: $\int \Psi^* \cdot \Psi d\tau = 1$ **Condición de normalización**

Cuando Ψ cumple esta expresión se dice que la función está **normalizada**.

Para normalizar una función Ψ se multiplica por una constante, C , de tal forma que el producto $C \cdot \Psi$ satisfaga la condición de normalización:

$$\int (C \cdot \Psi)^* \cdot (C \cdot \Psi) d\tau = |C|^2 \int \Psi^* \cdot \Psi d\tau = 1$$

Ψ debe cumplir tres condiciones para ser físicamente **aceptable**:

- **Función única**: Un solo valor para cada valor de x, y, z y t .
- **Función continua**: Tanto la función Ψ como su primera derivada no deben presentar discontinuidades en todo su intervalo.
- **Función de cuadrado integrable**: La integral $\int \Psi \Psi^* d\tau$ debe tener un valor finito. Una vez normalizada Ψ la probabilidad total será igual a la unidad.

APÉNDICE: Álgebra de operadores

* **Definición de operador:** Es un símbolo que representa un determinado procedimiento matemático por el que se cambia una función en otra. Un operador puede estar definido por cualquier tipo de operación matemática o combinación de ellas. Ejemplos:

- Operador multiplicación por x : $\hat{x}w(x, y, z) = x \cdot w(x, y, z)$.
- Operador derivada con respecto a x : $\partial/\partial x$.
- Operador *laplaciana* en coordenadas cartesianas: $\nabla^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

* **Propiedades de los operadores:**

- Suma de operadores: Es **conmutativa**.

$$\left. \begin{array}{l} (\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = \hat{\alpha}w + \hat{\beta}w \\ (\hat{\beta} + \hat{\alpha})w = \hat{\beta}w + \hat{\alpha}w \end{array} \right\} \implies (\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = (\hat{\beta} + \hat{\alpha})w$$

- Producto de operadores: $\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w)$. **No** siempre es **conmutativo**:
 - + Si $\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) \neq \hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w)$, se dice que $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ no conmutan entre sí.

Ejemplo: Sean $\hat{\alpha} \equiv x$; $\hat{\beta} \equiv d/dx$;

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = x \cdot \frac{dw}{dx} \quad \text{y} \quad \hat{\beta}\hat{\alpha}w = \frac{d(x \cdot w)}{dx} = w + x \cdot \frac{dw}{dx}$$

+ Si $\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w)$, se dice que $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ conmutan entre sí.

- Commutador de operadores: Se define como $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = \hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha} = \gamma$.

Si $\gamma=0$ los operadores conmutan entre sí.

Si $\gamma \neq 0$ los operadores no conmutan entre sí. En el ejemplo anterior:

$$\hat{\alpha} \equiv x; \hat{\beta} \equiv d/dx, \gamma = -1.$$

- Cuadrado de operadores: $\hat{\alpha}^2 w = \hat{\alpha}(\hat{\alpha}w)$.

$$\text{- Ejemplo: } \hat{\beta} \equiv \frac{d}{dx}; \hat{\beta}^2 w = \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dx} \right) = \frac{d^2 w}{dx^2}$$

- **Operador lineal:** Es aquel operador, $\hat{\alpha}$, que al operar sobre 2 o más funciones (operandos) diferentes, w_1, w_2, \dots , cumple la siguiente relación:

$$\hat{\alpha}(c_1 w_1 + c_2 w_2 + \dots) = c_1 \hat{\alpha} w_1 + c_2 \hat{\alpha} w_2 + \dots \quad (c_1, c_2, \dots \text{ son constantes})$$

Ejemplo de operador lineal: $\left(\hat{\alpha} \equiv \frac{d}{dx} \right) \cdot \frac{d}{dx}(c_1 w_1 + c_2 w_2) = c_1 \frac{dw_1}{dx} + c_2 \frac{dw_2}{dx}$

Ejemplo de operador no lineal: $\left(\hat{\beta} \equiv e^w \right)$:

$$e^{(c_1 w_1 + c_2 w_2)} = e^{c_1 w_1} \cdot e^{c_2 w_2} \neq c_1 e^{w_1} + c_2 e^{w_2}$$

Todos los operadores en la mecánica cuántica son lineales.

Los operadores básicos en mecánica cuántica son dos:

- Operadores posición: $\hat{x} \equiv x$; $\hat{y} \equiv y$; $\hat{z} \equiv z$

- Operadores momento: $\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$; $\hat{p}_y \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$; $\hat{p}_z \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

- **Funciones propias (autofunciones) y valores propios (autovalores):** Si un operador, $\hat{\alpha}$, al operar sobre una determinada función, f , cumple que: $\hat{\alpha}f = a \cdot f$, (*ecuación de autovalores*), siendo a una constante. Al valor a se le llama **valor propio o autovalor** del operador y a la función f **función propia o autofunción** del operador.

Cada operador tiene un conjunto de funciones propias y valores propios.

A cada función propia de un operador le corresponde un único valor propio. Degeneración: cuando hay más de una autofunción de un operador con el mismo autovalor.

- **Operador hermítico:** Un operador $\hat{\alpha}$ se dice que es hermítico si cumple:

$\int f^*(\hat{\alpha}f) d\tau = \int f(\hat{\alpha}f)^* d\tau$, donde f es una autofunción del operador y la integral se extiende a todo el espacio de dicha función. Otra forma de definirlo, deducible de la anterior, es: **“Aquél cuyos valores propios son cantidades reales”**. Demostración: Sean: $\hat{\alpha}f = a \cdot f$ y $\hat{\alpha}f^* = a^* \cdot f^*$

$$\int f^* \cdot (\hat{\alpha}f) \cdot d\tau = \int f^* \cdot (a \cdot f) \cdot d\tau = a \cdot \int f^* \cdot f \cdot d\tau$$

$$\int f \cdot (\hat{\alpha}f)^* \cdot d\tau = \int f \cdot (a \cdot f)^* \cdot d\tau = \int f \cdot a^* \cdot f^* \cdot d\tau = a^* \cdot \int f \cdot f^* \cdot d\tau$$

* **Segundo postulado:**

A/

A cada variable dinámica u observable del sistema mecanocuántico le corresponde un operador lineal hermítico.

+ Construcción de los operadores mecanocuánticos:

1.- Se escribe la expresión clásica para el observable concreto en función de la posición y el momento (x y p_x , para una dimensión).

2.- Se sustituye x por el operador posición, $\hat{x} \equiv x$, y el momento por el operador momento, $\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

Ejemplo: Observable: Energía (E) \longrightarrow Operador hamiltoniano (\hat{H})

Para un sistema de 1 partícula en 3 dimensiones:

$$1.- E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x, y, z) = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

$$2.- \hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] + V(x, y, z)$$

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)}_{\text{Energía cinética } (\hat{E}_c)} + \underbrace{V(x, y, z)}_{\text{Energía potencial } (\hat{V})}$$

B/

El valor esperado, $\langle A \rangle$, de cualquier observable está relacionado con la función de onda del sistema a través de:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau$$

Si Ψ está normalizada $\longrightarrow \int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

\hat{A} es el operador correspondiente a la observable A .

$\langle A \rangle$ se denomina **valor promedio de A** .

- Si la función de onda del sistema, ψ_a , es una autofunción del operador \hat{A} , el valor medio del observable A es un valor *preciso* e igual al autovalor correspondiente a ψ_a : $\hat{A}\psi_a = a\psi_a$:

$$\langle A \rangle = \int \psi_a^* \hat{A} \psi_a d\tau = \int \psi_a^* a \psi_a d\tau = a \int \psi_a^* \psi_a d\tau = a$$

* **Tercer postulado:**

La amplitud de probabilidad o función de onda de un sistema mecanocuántico, $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ debe satisfacer la ecuación diferencial:

$$\hat{H}\Psi - i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0$$

ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER DEPENDIENTE DEL TIEMPO

\hat{H} es el operador hamiltoniano del sistema.

Para i partículas: $\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_i, y_i, z_i, t)$

$$\nabla_i^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{Operador laplaciana})$$

Ejemplo: Ecuación de Schrödinger para 1 partícula en 3 dimensiones:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \right] \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}$$

o bien:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

* Situación especial: En el caso de que la energía potencial, V , sea independiente del tiempo y sólo función de las coordenadas:

$$V = V(x, y, z) \quad (\text{estados estacionarios}).$$

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para esta situación

es: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}$

Según el método de separación de variables: $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t)$

Se obtiene: $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$; $\hat{H}(\psi \cdot f) = i\hbar \frac{\partial \psi \cdot f}{\partial t}$

Como el operador \hat{H} ya no depende del tiempo: $f \hat{H} \psi = \psi i\hbar \frac{df}{dt}$

Reordenando y separando variables:

$\frac{\hat{H}\psi}{\psi} = \frac{i\hbar}{f} \frac{df}{dt}$ La única forma de cumplir la igualdad es que ambos lados de la ecuación sean igual a una constante, que designamos como E .

$$\frac{\hat{H}\psi}{\psi} = cte. = E \longrightarrow \boxed{\hat{H}\psi = E\psi} \quad \boxed{\text{Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo}}$$

$$\frac{i\hbar}{f} \frac{df}{dt} = cte. = E \xrightarrow{\text{Solución}} \boxed{f = A \cdot e^{-iEt/\hbar}} \quad (A \text{ es una constante})$$

$$\boxed{\Psi = \psi \cdot e^{-iEt/\hbar}} \quad (\text{donde la constante } A \text{ se ha incluido en } \psi)$$

$$\boxed{\Psi^* \Psi = \psi^* \cdot \psi \cdot e^{iEt/\hbar} \cdot e^{-iEt/\hbar} = \psi^* \cdot \psi} \quad \text{La función densidad de probabilidad es sólo función de las coordenadas.} \\ (\text{Estados estacionarios})$$

DENSIDAD DE PROBABILIDAD = CUADRADO AMPLITUD ($\psi^* \psi$)

ψ es una función propia del operador \hat{H} y E es el valor propio correspondiente.

Luego la energía del estado del sistema descrito por la función de onda ψ tiene un valor preciso y exacto, igual a E , determinado por la ecuación de Schrödinger y por las condiciones de contorno del sistema.

- * Para un estado estacionario del sistema descrito por la función de estado ψ_i el valor de su energía es un valor preciso e igual al autovalor correspondiente, E_i :
- + Si calculamos el valor esperado o promedio de la energía :

$$\langle E \rangle = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau = \int \psi_i^* E_i \psi_i d\tau = E_i \int \psi^* \psi d\tau = E_i$$

+ Si calculamos el valor medio del cuadrado de la energía:

$$\langle E^2 \rangle = \int \psi_i^* \hat{H}^2 \psi_i d\tau = \int \psi_i^* \hat{H} (E_i \psi_i) d\tau = E_i \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau = E_i^2 \int \psi_i^* \psi_i d\tau = E_i^2$$

+ La desviación estándar o incertidumbre en la energía es: $\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = 0$

Para un estado del sistema cuya función de estado ψ sea una función propia o autofunción de un determinado operador, el observable correspondiente tendrá un valor preciso y exacto, que es igual a su autovalor.

- * Si un estado del sistema tiene una función de estado ψ_i que es una función propia a la vez de dos operadores distintos, \hat{A} y \hat{B} , puede demostrarse que dichos operadores comutan entre sí:

Al ser ψ_i función propia de ambos operadores: $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$ y $\hat{B}\psi_i = b_i\psi_i$

Calculando el conmutador $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ al operar sobre ψ_i :

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi_i = \hat{A}(\hat{B}\psi_i) - \hat{B}(\hat{A}\psi_i) = \hat{A}(b_i\psi_i) - \hat{B}(a_i\psi_i) = b_i a_i \psi_i - a_i b_i \psi_i = 0$$

Si para un determinado sistema dos operadores \hat{A} y \hat{B} comutan entre sí, los observables correspondientes pueden medirse simultáneamente de forma precisa. En caso de que no comuten, es imposible obtener valores precisos de forma simultánea para los dos observables.

(Base del principio de incertidumbre de Heisenberg)

- * La solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema proporciona, en general, un conjunto de funciones, ψ_i ($i=1,2,3,\dots$), cada una de las cuales describe un estado particular del sistema.
- * El conjunto de funciones ψ_i describe los estados posibles del sistema.
- * Cada uno de los posibles estados tendrá sus valores esperados particulares para cada observable.
- * En algunos sistemas la energía toma valores discretos y precisos: $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$, es decir está cuantizada.
- * **Degeneración:** A cada valor propio E_i le corresponde al menos una función propia ψ_i tal que: $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$.
 - + Si para un valor o nivel de energía E_i existe una única función propia ψ_i , se dice que el nivel de energía es no degenerado.
 - + Si para un valor o nivel de energía E_i existe más de un estado ψ_i , se dice que el nivel de energía es degenerado. Si existen g funciones propias, ψ_i , que cumplen: $\hat{H}\psi_{ik} = E_i\psi_{ik}$ ($k=1, 2, 3, \dots, g$), se dice que el estado propio i es degenerado g veces o degenerado de grado g . Se dice que los estados pertenecientes al mismo nivel energético son *estados degenerados*.

* Combinaciones lineales de funciones de onda de niveles degenerados:

Los estados degenerados pueden describirse también mediante combinaciones lineales de las funciones de onda correspondientes; *Ejemplo:*

Nivel de energía, E_i , triplemente degenerado:

$$\hat{H}\psi_1 = E_i\psi_1 \quad \hat{H}\psi_2 = E_i\psi_2 \quad \hat{H}\psi_3 = E_i\psi_3$$

Nueva función de onda, ϕ_1 , mediante la combinación lineal de ψ_1 , ψ_2 y ψ_3 :

$\phi_1 = c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2 + c_{13}\psi_3$, donde c_{11} , c_{12} y c_{13} son constantes. Comprobación:

$$\hat{H}\phi_1 = c_{11}\hat{H}\psi_1 + c_{12}\hat{H}\psi_2 + c_{13}\hat{H}\psi_3 = c_{11}E_i\psi_1 + c_{12}E_i\psi_2 + c_{13}E_i\psi_3 = E_i\phi_1$$

También se pueden construir otras dos combinaciones lineales, ϕ_2 y ϕ_3 , que sean *linealmente independientes entre sí*, es decir, que la única solución a la relación $a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 = 0$, es la solución trivial ($a_1 = a_2 = a_3 = 0$).

Pueden construirse tantas combinaciones linealmente independientes entre sí como funciones de onda se combinen.

2.6.- ANÁLISIS MECANOCUÁNTICO DE SISTEMAS

* Esquema para el análisis mecanocuántico de un sistema:

- + Se plantea la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el sistema problema: $\left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\text{coordenadas}) \right] \psi = E\psi$
- + Se expresa la energía potencial, V , del sistema concreto en estudio.
- + Se resuelve la ecuación de Schrödinger, haciendo que las soluciones cumplan las condiciones particulares del sistema en estudio (*condiciones de contorno*) y las impuestas por los postulados.
- + Se normalizan las funciones de onda obtenidas.
- + Se usan dichas funciones para el cálculo de cualquier magnitud u observable del sistema, siguiendo el segundo postulado: $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$.

* **PARTÍCULA LIBRE:**

Sistema formado por una partícula con masa m no sometida a fuerzas externas ($V=\text{cte.}=0$), moviéndose en 1 dimensión, x .

$$E_{\text{total}} = E_{\text{cin}} = \frac{p_x^2}{2m} \quad (\text{descripción clásica})$$

Ecuación de Schrödinger ($V(x)=0$): $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$

o bien: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi = 0 \quad \Longrightarrow \quad \text{2 soluciones: } \begin{cases} \psi_1 = Ae^{i\sqrt{2mE}\cdot x/\hbar} \\ \psi_2 = Be^{-i\sqrt{2mE}\cdot x/\hbar} \end{cases}$

Una solución más general:
(combinación lineal de soluciones)

$$\psi = Ae^{i\sqrt{2mE}\cdot x/\hbar} + Be^{-i\sqrt{2mE}\cdot x/\hbar}$$

+ Para obtener el momento de la partícula se aplica: $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$:

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \psi_1 &= -i\hbar \left(i\sqrt{2mE}/\hbar \right) \psi_1 = \sqrt{2mE} \psi_1 \\ \hat{p}_x \psi_2 &= -i\hbar \left(-i\sqrt{2mE}/\hbar \right) \psi_2 = -\sqrt{2mE} \psi_2 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \psi_1 \text{ y } \psi_2 \text{ son funciones propias del} \\ \text{operador momento, con valores} \\ \text{propios } (+\sqrt{2mE} \text{ y } -\sqrt{2mE}), \text{ que} \\ \text{son valores precisos del momento de la partícula libre.} \end{array} \right.$$

+ La energía y el momento pueden tener cualquier valor (energía continua).

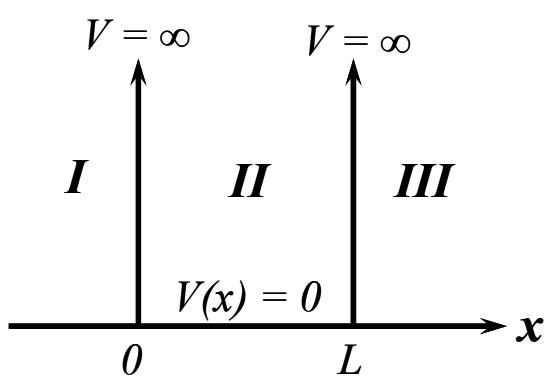
+ Función densidad de probabilidad: $\begin{cases} \psi_1^* \psi_1 = A^* A \\ \psi_2^* \psi_2 = B^* B \end{cases} \quad \Longrightarrow \quad \text{Es constante e independiente de } x.$

Lo que significa que la posición está completamente indeterminada ($\Delta x = \infty$).

Esto es lógico ya que ψ_1 y ψ_2 son autofunciones del operador \hat{p}_x y por tanto los valores del momento son precisos ($\Delta p_x = 0$), cumpliéndose el principio de incertidumbre.

Puede conocerse exactamente la energía de la partícula
pero su posición está completamente indefinida

* **PARTÍCULA EN UNA CAJA UNIDIMENSIONAL:**



Sistema formado por una partícula con masa m moviéndose en 1 dimensión, x , y con una función de energía potencial:
 $V(x) = \infty$ para $-\infty < x < 0$ y $L < x < +\infty$
 $V(x) = 0$ para $0 \leq x \leq L$

Sistema modelo para el movimiento de electrones pi en moléculas conjugadas.

Debido a que la partícula no puede tener una energía infinita será imposible encontrarla en las regiones I y III. $\psi_I = 0$ (para $x < 0$)
 $\psi_{III} = 0$ (para $x > L$)

Para la región II ($0 \leq x \leq L$) $\rightarrow V = 0$ (como la partícula libre):

$$\psi_{II} = A e^{i \sqrt{2mE} x / \hbar} + B e^{-i \sqrt{2mE} x / \hbar}$$

o bien, aplicando las ecuaciones de Euler $e^{iy} = \cos y + i \sin y$
 $e^{-iy} = \cos y - i \sin y$:

$$\psi_{II} = \underbrace{(A + B)}_{C} \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + i \underbrace{(A - B)}_{D} \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

Existen condiciones de contorno, que han de cumplirse:

$$V(x) = \infty \text{ para } x=0 \text{ y } x=L \quad \rightarrow \quad \psi_{II}(0) = 0 \text{ y } \psi_{II}(L) = 0$$

$$\psi_{II}(0) = 0 \Rightarrow \psi_{II} = C \cdot \cos 0 + D \cdot \sin 0 = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{C = 0}$$

$$\psi_{II}(L) = 0 \Rightarrow \psi_{II} = D \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L = \pm n\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

La función de onda para la región II queda: $\psi_n = \pm D \cdot \sin \frac{n\pi x}{L}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

Para normalizar la función de onda, se aplica: $\int \psi \psi^* d\tau = 1$

$$\int_0^L D D^* \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1 \quad \left(\int_a^b \sin^2(cx) dx = \left[\frac{x}{2} - \frac{1}{4c} \sin(2cx) \right]_a^b \right)$$

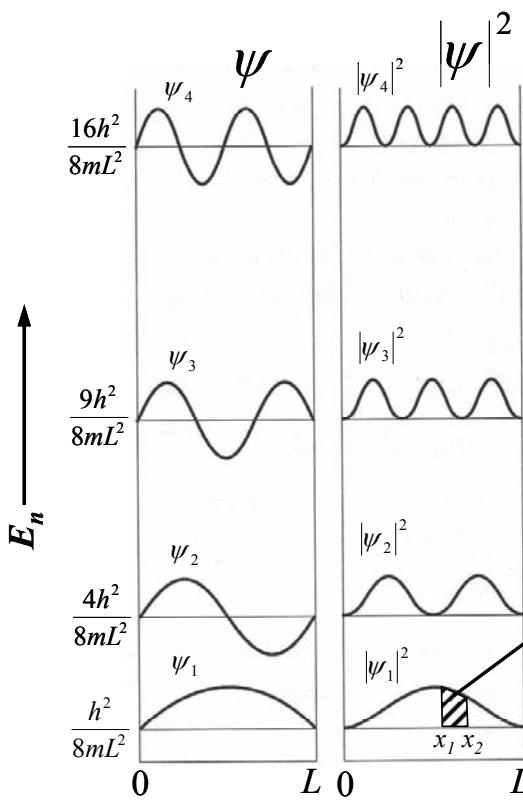
Resolviendo la integral: $DD^* \frac{L}{2} = 1 \Rightarrow |D|^2 = \frac{2}{L} \Rightarrow \boxed{D = \sqrt{\frac{2}{L}}}$

Así: $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$

La energía se calcula por: $\frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} = \frac{n\pi}{L} \implies E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$

* Observaciones:

- * La energía del sistema está cuantizada y depende de ***n*** (*número cuántico*). Esta cuantización se presenta al **confinar la partícula** al interior de la caja; viene impuesta por las condiciones de contorno.
- * El momento lineal clásico calculado a partir de E_n es: $p_x = \sqrt{2mE_n} = \pm \frac{n\hbar}{2L}$



Introduciendo la relación de De Broglie, $\lambda = \frac{h}{|p_x|}$, la longitud de onda asociada a la partícula vendrá dada por:

$$\lambda = \frac{h}{|p_x|} = \frac{2L}{n} \Rightarrow L = n\left(\frac{\lambda}{2}\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Esto indica que sólo se permiten unos estados del sistema en los que la longitud de onda asociada a la partícula cumpla con el requisito anterior.

ψ : Función de onda o amplitud de probabilidad.

$|\psi|^2$: Densidad de probabilidad.

Probabilidad de hallar la partícula entre x_1 y x_2 :

$$\text{Si } x_2 \approx x_1 + dx: \operatorname{Prob}(x_1, x_2) = |\psi(x_1)|^2 dx$$

$$\text{Si } x_2 = x_1 + \Delta x: \operatorname{Prob}(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\psi(x)|^2 dx$$

- * Los valores permitidos de energía se denominan **niveles de energía** del sistema. La energía mínima se llama **energía en el punto cero** o **energía**

del estado fundamental (E_0): $E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \implies E_n = n^2 E_0$

- * La diferencia energética entre 2 niveles consecutivos:

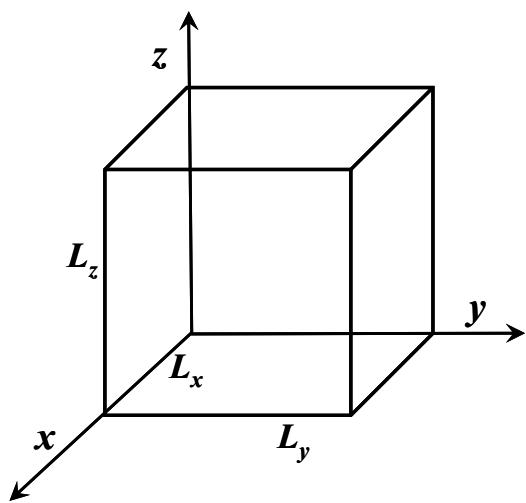
$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = [(n+1)^2 - n^2] E_0 = (2n+1) E_0 = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

* Principio de correspondencia de Bohr: En el límite de $n \rightarrow \infty$ la Mecánica Cuántica se transforma en Mecánica Clásica: $\frac{8mL^2E}{h^2} = n^2$

Si m , E y L son grandes (sistema y estado macroscópico) $n \rightarrow \infty$:

- $|\psi_n|^2$ densidad de probabilidad para un estado tiene tantos máximos como el valor de n que lo caracteriza, así las oscilaciones de $|\psi_n|^2$ llegan a ser inapreciables, dando lugar a una probabilidad uniforme.
- En estos estados, E_n es muy grande en comparación con la diferencia de energía entre niveles consecutivos, dando lugar a energía continua.

* **PARTÍCULA EN UNA CAJA TRIDIMENSIONAL:**



Sistema formado por una partícula con masa m moviéndose en 3 dimensiones y sujeta a una función de energía potencial:

$$V = 0 \begin{cases} 0 < x < L_x \\ 0 < y < L_y \\ 0 < z < L_z \end{cases}$$

$V = \infty$ En el resto del espacio

En las caras y fuera de la caja $\psi = 0$ ya que $V = \infty$

En el interior de la caja $V=0$, la ecuación de Schrödinger queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi$$

Aplicando el método de separación de variables: $\psi(x,y,z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = Y(y) \cdot Z(z) \frac{d^2 X}{dx^2} \quad ; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = X(x) \cdot Z(z) \frac{d^2 Y}{dy^2} \quad ; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = X(x) \cdot Y(y) \frac{d^2 Z}{dz^2}$$

Reemplazando y dividiendo por ψ :

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X}{dx^2} \right)}_{E_x} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y}{dy^2} \right)}_{E_y} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z}{dz^2} \right)}_{E_z} = E$$

Cada término depende de una sola variable independiente y será igual a una constante ya que su suma es una constante: $E = E_x + E_y + E_z$

Así se obtienen 3 ecuaciones análogas al caso de la caja unidimensional:

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \cdot \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \quad n_x = 1, 2, 3, \dots$$

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \cdot \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \quad n_y = 1, 2, 3, \dots$$

$$Z(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \cdot \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right) \quad n_z = 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \cdot \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \cdot \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \cdot \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{n_x^2 h^2}{8mL_x^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mL_y^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8mL_z^2}$$

Se obtienen **3 números cuánticos**

* Caso particular: **Caja cúbica tridimensional**: ($L_x = L_y = L_z = L$)

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) h^2}{8mL^2}$$

$(3, 2, 2)$	$(2, 3, 2)$	$(2, 2, 3)$
$(1, 2, 3)$	$(3, 1, 2)$	$(1, 3, 2)$
$(2, 1, 3)$	$(3, 2, 1)$	$(1, 2, 3)$
	$(2, 2, 2)$	
$(3, 1, 1)$	$(1, 1, 3)$	$(1, 3, 1)$
$(2, 2, 1)$	$(2, 1, 2)$	$(1, 2, 2)$
$(2, 1, 1)$	$(1, 2, 1)$	$(1, 1, 2)$
	$(1, 1, 1)$	

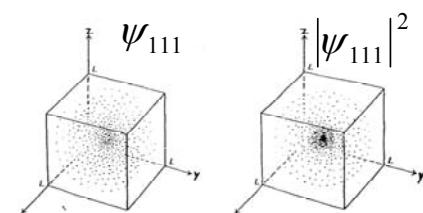
↑
ENERGÍA

Se producen casos de **DEGENERACIÓN**:

el aumento de simetría del sistema conlleva un aumento en la degeneración de sus niveles energéticos. Ej.: Los estados del sistema definidos por: $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 2), (1, 2, 1), (2, 1, 1)$ tienen la misma energía: *Estado energético degenerado de 3^{er} orden*

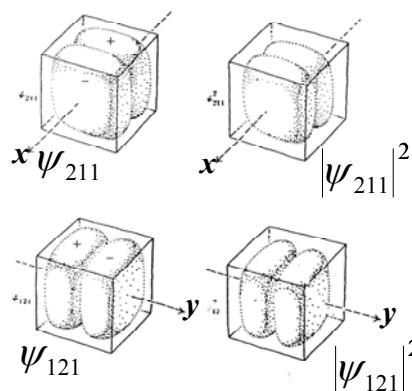
* Formas de representar los valores de ψ ó $|\psi|^2$:

* Densidad de la nube de puntos:

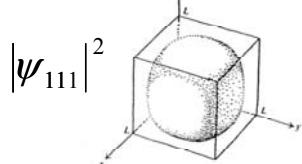


Estados degenerados:

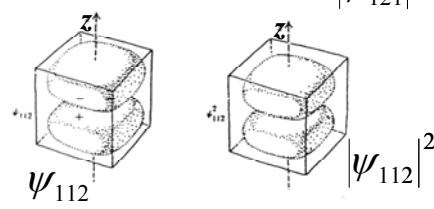
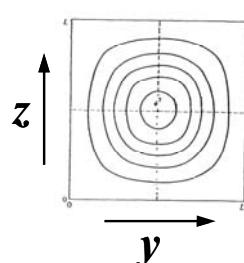
$$(\psi_{n_x, n_y, n_z})$$



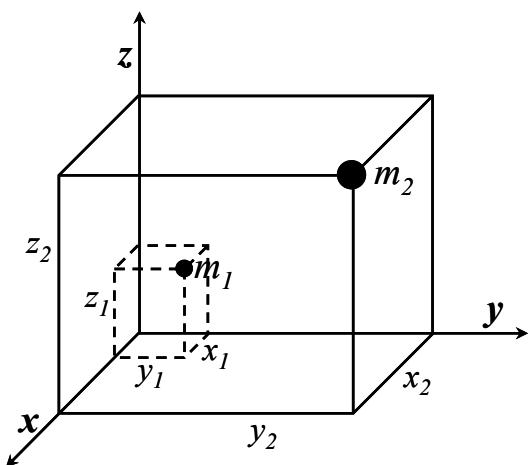
* Superficie límite:



* Curvas de nivel:
(plano de corte x=L/2)



* **SISTEMA FORMADO POR 2 CUERPOS:**



Cuerpo 1: coordenadas x_1, y_1, z_1 ; masa m_1

Cuerpo 2: coordenadas x_2, y_2, z_2 ; masa m_2

La ecuación de Schrödinger deberá considerar ambos cuerpos y sus correspondientes coordenadas (6 en total).

El operador hamiltoniano sería:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

El problema se puede simplificar siempre que la energía potencial dependa sólo de la distancia de separación entre ambos cuerpos (ej.: dos partículas cargadas); para lo cual se hace uso de las coordenadas relativas o internas del sistema:

$$x = x_2 - x_1; y = y_2 - y_1; z = z_2 - z_1 \rightarrow V = V(x, y, z)$$

Y las coordenadas del *centro de masas* del sistema (X, Y, Z) son:

$$X = \frac{m_1 \cdot x_1 + m_2 \cdot x_2}{m_1 + m_2}; \quad Y = \frac{m_1 \cdot y_1 + m_2 \cdot y_2}{m_1 + m_2}; \quad Z = \frac{m_1 \cdot z_1 + m_2 \cdot z_2}{m_1 + m_2}$$

Expresando la energía en función de las coordenadas internas y de las del centro de masas se obtiene: $E = \left[\frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \right] + \left[\frac{1}{2M} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2) \right]$

Donde: $\mu = \frac{(m_1 \cdot m_2)}{(m_1 + m_2)}$, masa reducida del sistema, y $M = m_1 + m_2$, masa total.

El primer término representa el movimiento relativo entre los dos cuerpos, el segundo término representa el movimiento translacional del centro de masas.

$$\text{El operador hamiltoniano: } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{x,y,z}^2 + V(x, y, z) - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{X,Y,Z}^2 = \hat{H}_\mu + \hat{H}_M$$

Así, el operador hamiltoniano se puede expresar como la suma de dos operadores, \hat{H}_μ y \hat{H}_M , el primero depende de la forma de la energía potencial $V(x, y, z)$; el segundo corresponde al movimiento translacional de una partícula libre de masa M , cuya solución ya se ha presentado anteriormente.