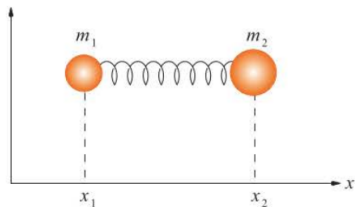


Tratamiento Clásico I

Desde el punto de vista clásico nos interesa el problema de dos masas m_1 y m_2 unidas con un muelle y a una distancia x (figura), si la fuerza que actúa sobre las masas es proporcional al desplazamiento del muelle $F = -Kx$ (ley de Hooke).



Como parámetros característicos del sistema, tendremos el centro de masas X , la distancia x , la masa total M y la masa reducida μ :

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad M = m_1 + m_2$$

$$x = x_1 - x_2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Si x_e es la distancia de equilibrio, la deformación será $q = x - x_e$ y la fuerza $F = -Kq$, lógicamente $F = -\partial V / \partial q$, por lo tanto $V = Kq^2/2$. Aplicando la Lagrangiana del sistema ($L = T - V$):

$$L = \frac{1}{2} M \dot{X}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 - \frac{1}{2} K q^2$$

$$\dot{X} = \partial X / \partial t, \quad \dot{q} = \partial q / \partial t$$

y, aplicando las ecuaciones de Lagrange de la Mecánica Clásica

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

el movimiento del centro de masas es uniforme:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial L}{\partial X} = M \dot{X} \\ \frac{\partial L}{\partial X} = 0 \end{array} \right\} \frac{d}{dt} (M \dot{X}) = M \ddot{X} = 0$$

Tratamiento Clásico II

y que tenemos una ecuación diferencial de segundo orden, referida al movimiento interno:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} &= \mu \dot{q} \\ \frac{\partial L}{\partial q} &= -Kq \end{aligned} \right\} \frac{d}{dt}(\mu \dot{q}) = \mu \ddot{q} = -Kq \Rightarrow$$

Resultando la siguiente ecuación diferencial:

$$\ddot{q} + \frac{K}{\mu} q = 0$$

cuya solución es:

$$q = A \cos\left[\left(\frac{K}{\mu}\right)^{1/2} t + \alpha\right]$$

tal que A y α son constantes de integración relacionadas con el máximo desplazamiento o amplitud, y la posición de partida, respectivamente. Aparece un **movimiento periódico** (función coseno), un movimiento que se repite cada **periodo** o tiempo τ , que es el necesario para que el ángulo $\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tau$ valga 2π . Así:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{K}}; \quad \nu = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

donde ν es la **frecuencia característica** del oscilador, que es la inversa del periodo, con $K = 4\pi^2 \nu^2 \mu$, por lo tanto q lo podemos escribir como:

$$q = A \cos 2\pi \nu (t - t_0)$$

La energía total del sistema será $E = T + V$

$$T = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu A^2 \pi^2 \nu^2 4 \sin^2 [2\pi \nu (t - t_0)]$$

$$V = \frac{1}{2} K q^2 = 2\mu A^2 \pi^2 \nu^2 \cos^2 [2\pi \nu (t - t_0)]$$

$$E = T + V = 2\mu A^2 \pi^2 \nu^2 = \frac{1}{2} K A^2$$

Y no existe ninguna restricción, por lo tanto, todas las energías positivas son permitidas.

Tratamiento Cuántico I

Desde un punto de vista cuántico, debemos empezar por construir el Hamiltoniano del sistema y resolver la ecuación $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Consideremos el movimiento total de nuevo:

$$\hat{H} = \frac{p_X^2}{2M} + \frac{p_q^2}{2\mu} + \frac{1}{2}Kq^2$$

Podemos desglosar el Hamiltoniano y factorizar la función de onda de forma que

$$\hat{H} = \hat{H}_X + \hat{H}_q \quad \Psi(X, q) = \phi(X) \cdot \psi(q)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_X \phi(X) &= E_X \phi(X) \\ \hat{H}_q \psi(q) &= E_q \psi(q) \end{aligned} \right\} E = E_X + E_q$$

La primera ecuación es el todo como una partícula, y su solución fue encontrada en el caso de la partícula libre; nos queda la segunda ecuación del movimiento interno. Esta ecuación es la del oscilador armónico:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + \frac{1}{2}Kq^2 \psi = E\psi$$

que es el mismo hamiltoniano de una partícula de masa μ que se encuentra en una caja de potencial que ya no es cuadrada, sino de la forma $\frac{1}{2}Kq^2$. Para resolverla, se transforma en otra expresión haciendo lo siguiente:

- Se considera $\alpha = 2\mu E/\hbar^2$ y $\beta^2 = \mu K/\hbar^2$
- Se divide por β
- Se considera el cambio de variable $y = \beta^{1/2}q$, con lo que nos queda

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - y^2 \right) \psi = 0$$

Para resolver esta ecuación se parte de una solución (asintótica para el caso $y^2 \gg \alpha/\beta$)

$$\psi(y) = A \left(e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) \mathcal{H}_\nu(y)$$

tal que $\mathcal{H}_\nu(y)$ son los llamados polinomios de Hermite. Dichos polinomios tienen la siguiente expresión general:

$$\mathcal{H}_\nu(y) = (-1)^\nu e^{y^2} \left(\frac{d^\nu e^{-y^2}}{dy^\nu} \right)$$

y el valor de los primeros es:

Polinomios de Hermite

$$\mathcal{H}_0(y) = 1$$

$$\mathcal{H}_1(y) = 2y$$

$$\mathcal{H}_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$\mathcal{H}_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$\mathcal{H}_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

$$\mathcal{H}_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y$$

Algunas propiedades son:

$$\mathcal{H}_{v+1}(y) = 2y\mathcal{H}_v(y) - 2v\mathcal{H}_{v-1}(y)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} \mathcal{H}_n \mathcal{H}_m dy = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ \pi^{1/2} 2^n n! & m = n \end{cases}$$

La solución general del oscilador armónico será:

$$\psi_v = N_v e^{-\frac{1}{2}y^2} \mathcal{H}_v(y)$$

$$v = \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)/2, \quad y \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$v = \frac{1}{2} \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{\mu K}} - 1 \right) = \frac{E}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{K}} - \frac{1}{2}$$

$$E = \left(\frac{1}{2} + v\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(\frac{1}{2} + v\right) h\nu_0$$

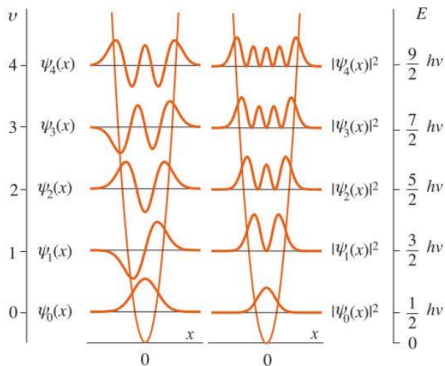
tal que ν_0 es la frecuencia **característica** de vibración. Para obtener la constante de normalización, se hace $\langle \psi_v | \psi_v \rangle = 1$

$$\psi_v = \left(\frac{1}{2^v v!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\beta q^2} \mathcal{H}_v(\beta^{1/2} q)$$

tal que $\beta = \frac{\sqrt{\mu K}}{\hbar} = \frac{2\pi\mu\nu}{\hbar}$ y $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

Vemos que a cada v le corresponde una función y una energía, no se da la degeneración.

Tratamiento Cuántico III



No existe el reposo para $v = 0$, ya que la energía es igual a $\frac{1}{2} h\nu_0$. A este valor se le denomina energía del punto cero.

Otra característica es que los espaciados energéticos son constantes, y valen $h\nu_0$. Por último, las funciones de onda no son nulas para la zona "exterior" del potencial, con valor más allá de los puntos de retorno clásicos.

En el caso del H_2 $\mu = 0.5uma$ y ambos átomos se mueven por igual respecto al centro de masas, pero para el $^1\text{H}^{127}\text{I}$, $\mu = 0.99uma$ casi igual a la masa del Hidrógeno, el centro de masas está muy próximo al Yodo y es el Hidrógeno el que se mueve permaneciendo el Yodo casi estacionario en el movimiento vibracional debido a que es mucho más pesado. El potencial de una molécula diatómica no es realmente armónico pero en el mínimo de potencial a la distancia internuclear de equilibrio se puede aproximar a la forma parabólica:

$$V(r) \sim V_e + \frac{1}{2}K(r - r_e)^2$$

que es equivalente al potencial del oscilador armónico si $r - r_e$ representa a q y si se toma el cero de energías en el mínimo del potencial. La aproximación suele ser buena para los niveles de energía más bajos. Las transiciones entre niveles vibracionales de las moléculas suelen darse en el Infrarrojo. La **regla de selección** del espectro del oscilador armónico es $\Delta v = \pm 1$