

### 6.3 REDUCCIÓN DEL PROBLEMA DE DOS PARTÍCULAS A DOS PROBLEMAS DE UNA PARTÍCULA

El átomo de hidrógeno contiene dos partículas: el protón y el electrón. Para un sistema de dos partículas 1 y 2, con coordenadas  $(x_1, y_1, z_1)$  y  $(x_2, y_2, z_2)$ , la energía potencial de interacción entre las partículas es normalmente función sólo de las coordenadas relativas  $x_2 - x_1$ ,  $y_2 - y_1$  y  $z_2 - z_1$  de las partículas. En este caso, el problema de dos partículas puede simplificarse en dos problemas separados de una partícula, como vamos a demostrar.

Consideremos el tratamiento mecanoclásico de dos partículas interaccionantes de masas  $m_1$  y  $m_2$ . Especificamos sus posiciones mediante los vectores radiales  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  trazados desde el origen de un sistema de coordenadas cartesiano (Figura 6.1). Las partículas 1 y 2 tienen las coordenadas  $(x_1, y_1, z_1)$  y  $(x_2, y_2, z_2)$ . Dibujemos el vector  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ , que va desde la partícula 1 a la 2, y llamemos  $x$ ,  $y$  y  $z$  a las componentes de  $\mathbf{r}$ :

$$x = x_2 - x_1, \quad y = y_2 - y_1, \quad z = z_2 - z_1 \quad (6.28)^*$$

Las coordenadas  $x$ ,  $y$  y  $z$  se denominan *coordenadas internas* o *relativas*.

Dibujemos ahora el vector  $\mathbf{R}$ , que va desde el origen al centro de masas del sistema (punto  $C$ ), y llamemos  $X$ ,  $Y$  y  $Z$  a las coordenadas de  $C$ :

$$\mathbf{R} = \mathbf{i}X + \mathbf{j}Y + \mathbf{k}Z \quad (6.29)$$

La definición del centro de masas de este sistema de dos partículas proporciona las relaciones:

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}, \quad Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}, \quad Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \quad (6.30)$$

Estas tres ecuaciones son equivalentes a la ecuación vectorial

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (6.31)$$

Tenemos también que

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad (6.32)$$

Las Ecuaciones (6.31) y (6.32) pueden entenderse como un sistema de ecuaciones simultáneas en las incógnitas  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , cuya resolución proporciona

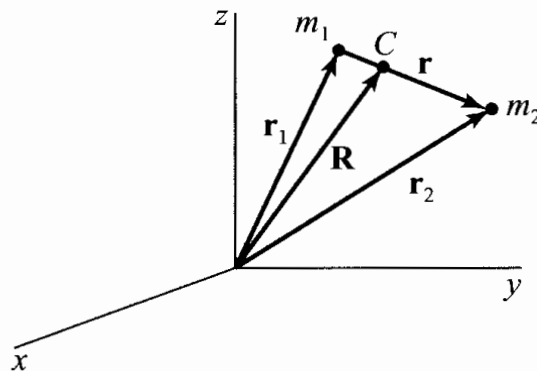


FIGURA 6.1 Sistema de dos partículas con centro de masas en  $C$ .

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \quad (6.33)$$

Las Ecuaciones (6.31) y (6.32) representan una transformación de coordenadas de  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$  a  $X, Y, Z, x, y, z$ . Veamos lo que ocurre con el Hamiltoniano en esta transformación. Indicaremos la derivada con respecto al tiempo situando un punto encima de la variable. La velocidad de la partícula 1 es [Ecuación (5.34)]  $\mathbf{v}_1 = d\mathbf{r}_1/dt = \dot{\mathbf{r}}_1$ . La energía cinética es la suma de las energías cinéticas de las dos partículas

$$T = \frac{1}{2}m_1|\dot{\mathbf{r}}_1|^2 + \frac{1}{2}m_2|\dot{\mathbf{r}}_2|^2 \quad (6.34)$$

Introduciendo las derivadas con respecto al tiempo de las Ecuaciones (6.33) en la Ecuación (6.34), tenemos

$$T = \frac{1}{2}m_1 \left( \dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) \cdot \left( \dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) + \frac{1}{2}m_2 \left( \dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) \cdot \left( \dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right)$$

donde se ha utilizado la relación  $|\mathbf{A}|^2 = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$  [Ecuación (5.24)]. Usando la propiedad distributiva para el producto escalar, encontramos, después de simplificar,

$$T = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)|\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} |\dot{\mathbf{r}}|^2 \quad (6.35)$$

Sea  $M$  la masa total del sistema:

$$M \equiv m_1 + m_2 \quad (6.36)$$

Definimos la **masa reducida**  $\mu$  de un sistema de dos partículas como

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.37)^*$$

Entonces,

$$T = \frac{1}{2}M|\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2}\mu|\dot{\mathbf{r}}|^2 \quad (6.38)$$

El primer término de la Ecuación (6.38) es la energía cinética debida al movimiento de traslación del sistema total de masa  $M$ . El *movimiento traslacional* es el movimiento en el cual todas las partículas realizan el mismo desplazamiento. La cantidad  $\frac{1}{2}M|\dot{\mathbf{R}}|^2$  es pues la energía cinética de una partícula hipotética de masa  $M$  localizada en el centro de masas. El segundo término de la Ecuación (6.38) es la energía cinética del movimiento (relativo) interno de las dos partículas. Este movimiento interno es de dos tipos, según que cambie la distancia  $r$  entre las dos partículas (vibración), o la dirección del vector  $\mathbf{r}$  (rotación). Nótese que  $|\dot{\mathbf{r}}| = |d\mathbf{r}/dt| \neq d|\mathbf{r}|/dt$ .

Para cada una de las coordenadas originales  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ , tenemos los seis momentos lineales correspondientes

$$p_{x_1} = m_1 \dot{x}_1, \quad \dots, \quad p_{z_2} = m_2 \dot{z}_2 \quad (6.39)$$

Comparando las Ecuaciones (6.34) y (6.38), definimos los seis momentos lineales para las nuevas coordenadas  $X, Y, Z, x, y, z$  como

$$\begin{aligned} p_X &\equiv M \dot{X}, & p_Y &\equiv M \dot{Y}, & p_Z &\equiv M \dot{Z} \\ p_x &\equiv \mu \dot{x}, & p_y &\equiv \mu \dot{y}, & p_z &\equiv \mu \dot{z} \end{aligned}$$

Definimos también dos nuevos vectores momento de la forma

$$\mathbf{p}_M \equiv \mathbf{i}M\dot{X} + \mathbf{j}M\dot{Y} + \mathbf{k}M\dot{Z} \quad \text{y} \quad \mathbf{p}_\mu \equiv \mathbf{i}\mu\dot{x} + \mathbf{j}\mu\dot{y} + \mathbf{k}\mu\dot{z}$$

Introduciendo estos momentos en la Ecuación (6.38), tenemos

$$T = \frac{|\mathbf{p}_M|^2}{2M} + \frac{|\mathbf{p}_\mu|^2}{2\mu} \quad (6.40)$$

Consideremos ahora la energía potencial. Hemos impuesto la restricción de que  $V$  sea función *solamente* de las coordenadas relativas  $x$ ,  $y$  y  $z$  de las dos partículas:

$$V = V(x, y, z) \quad (6.41)$$

Un ejemplo de esta ecuación es el de dos partículas cargadas que interactúan de acuerdo con la ley de Coulomb [véase Ecuación (3.53)]. Con esta restricción para  $V$ , la función hamiltoniana es

$$H = \frac{p_M^2}{2M} + \left[ \frac{p_\mu^2}{2\mu} + V(x, y, z) \right] \quad (6.42)$$

Supongamos ahora que tenemos un sistema compuesto por una partícula de masa  $M$  no sometida a ninguna fuerza, y una partícula de masa  $\mu$  sujeta a la función de energía potencial  $V(x, y, z)$ , y supongamos, además, que estas partículas no interactúan. Si  $(X, Y, Z)$  son las coordenadas de la partícula de masa  $M$ , y  $(x, y, z)$  son las coordenadas de la partícula de masa  $\mu$ , ¿cuál es el Hamiltoniano de este hipotético sistema?. Está claro que es idéntico al dado por la Ecuación (6.42).

El Hamiltoniano (6.42) puede verse pues como la suma de los Hamiltonianos  $p_M^2/2M$  y  $[p_\mu^2/2\mu + V(x, y, z)]$  de dos hipotéticas partículas no interactuantes con masas  $M$  y  $\mu$ . Por tanto, de acuerdo con los resultados de la Sección 6.2, la energía del sistema mecanocuántico es la suma de las energías de las dos partículas hipotéticas [Ecuación (6.23)]:  $E = E_M + E_\mu$ . Las Ecuaciones (6.24) y (6.42) indican que la energía traslacional  $E_M$  se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger  $(\hat{p}_M^2/2M)\psi_M = E_M\psi_M$ . Ésta es la ecuación de Schrödinger para una partícula libre de masa  $M$ , así que sus posibles valores propios son todos los números no negativos:  $E_M \geq 0$  [Ecuación (2.31)]. Según las Ecuaciones (6.24) y (6.42), la energía  $E_\mu$  se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$\left[ \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + V(x, y, z) \right] \psi_\mu(x, y, z) = E_\mu \psi_\mu(x, y, z) \quad (6.43)$$

Hemos separado de este modo el problema de dos partículas que interactúan mediante una función de energía potencial  $V(x, y, z)$  que depende únicamente de las coordenadas relativas  $x$ ,  $y$  y  $z$ , en dos problemas separados de una partícula: (1) el movimiento traslacional del sistema como un todo de masa  $M$ , que simplemente añade una energía constante no negativa,  $E_M$ , a la energía total del sistema, y (2) el movimiento relativo o interno, que se trata resolviendo la ecuación de Schrödinger (6.43) para una partícula hipotética de masa  $\mu$  cuyas coordenadas son las coordenadas relativas  $x, y, z$ , y que se mueve sujeta a la energía potencial  $V(x, y, z)$ .

Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno, que está formado por un electrón (e) y un protón (p), la energía atómica total es  $E = E_M + E_\mu$ , donde  $E_M$  es la energía del movimiento traslacional del átomo de masa  $M = m_e + m_p$  como un todo a través del espacio, y donde  $E_\mu$  se obtiene resolviendo la Ecuación (6.43) con  $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$  y con  $V$  dado por la energía potencial correspondiente a la interacción coulombiana entre el electrón y el protón; véase la Sección 6.5.

### 6.4 EL ROTOR RÍGIDO DE DOS PARTÍCULAS

Aunque ya estamos preparados para resolver la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno, antes resolveremos un problema más sencillo, el del rotor rígido de dos partículas, que es un sistema de dos partículas que se mantienen unidas a una distancia fija por una varilla rígida sin masa de longitud  $d$ . Para este problema, el vector  $\mathbf{r}$  de la Figura 6.1 tiene un módulo constante  $|\mathbf{r}| = d$ . Por tanto, la energía cinética del movimiento interno es energía puramente rotacional (véase Sección 6.3). La energía del rotor es puramente cinética y

$$V = 0 \tag{6.44}$$

La Ecuación (6.44) es un caso especial de la Ecuación (6.41), y podemos usar por tanto los resultados obtenidos en la última sección para separar el movimiento traslacional del sistema como un todo. Nos ocupamos solamente de la energía rotacional. El operador Hamiltoniano para la rotación viene dado por los términos entre corchetes de la Ecuación (6.43) como

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{6.45}$$

donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de las dos partículas. Las coordenadas de la partícula ficticia de masa  $\mu$  son las coordenadas relativas de  $m_1$  y  $m_2$  [Ecuaciones (6.28)].

En lugar de las coordenadas cartesianas relativas  $x$ ,  $y$  y  $z$ , resulta más práctico usar las coordenadas polares esféricas relativas  $r$ ,  $\theta$  y  $\phi$ . La coordenada  $r$  es igual al módulo del vector  $\mathbf{r}$  de la Figura 6.1, y como  $m_1$  y  $m_2$  están obligadas a mantenerse a una distancia fija una de la otra, tenemos que  $r = d$ . El problema es, pues, equivalente al de una partícula de masa  $\mu$  obligada a moverse sobre la superficie de una esfera de radio  $d$ . Como la coordenada radial es constante, la función de onda depende solo de  $\theta$  y  $\phi$ . De ahí que los dos primeros términos del operador laplaciana en la Ecuación (6.8) den cero al operar sobre la función de onda y puedan omitirse. Una forma diferente de ver esto es darse cuenta de que los operadores en la Ecuación (6.8) que contienen derivadas con respecto a  $r$  corresponden a la energía cinética del movimiento radial, y, puesto que no hay movimiento radial, las derivadas con respecto a  $r$  se omiten en el Hamiltoniano  $\hat{H}$ .

Como  $V = 0$  es un caso especial de  $V = V(r)$ , los resultados de la Sección 6.1 nos dicen que las funciones propias vienen dadas por la Ecuación (6.16) sin el factor  $r$ :

$$\psi = Y_J^m(\theta, \phi) \tag{6.46}$$

donde se ha usado  $J$  en lugar de  $l$  para el número cuántico del momento angular rotacional.

El operador Hamiltoniano viene dado por la Ecuación (6.8) eliminando las derivadas radiales y sustituyendo  $V(r) = 0$ . Así

$$\hat{H} = (2\mu d^2)^{-1} \hat{L}^2$$

Utilizando la Ecuación (6.13), tenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi \\ (2\mu d^2)^{-1} \hat{L}^2 Y_J^m(\theta, \phi) &= E Y_J^m(\theta, \phi) \\ (2\mu d^2)^{-1} J(J+1)\hbar^2 Y_J^m(\theta, \phi) &= E Y_J^m(\theta, \phi) \\ E &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu d^2}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \tag{6.47}$$

El **momento de inercia**  $I$  de un sistema de  $n$  partículas con respecto a algún eje particular en el espacio se define como

$$I \equiv \sum_{i=1}^n m_i \rho_i^2 \tag{6.48}$$

donde  $m_i$  es la masa de la  $i$ -ésima partícula, y  $\rho_i$  es la distancia perpendicular desde esa partícula al eje. El valor de  $I$  depende del eje escogido. Para un rotor rígido de dos partículas, elegimos como eje la línea que pasa por el centro de masas y es perpendicular a la línea que une  $m_1$  y  $m_2$  (Figura 6.2). Si situamos el rotor de modo que el centro de masas, punto  $C$ , esté en el origen del sistema de coordenadas cartesianas, y que la línea que une  $m_1$  y  $m_2$  esté sobre el eje  $x$ , entonces el punto  $C$  tendrá las coordenadas  $(0, 0, 0)$ ,  $m_1$  tendrá las coordenadas  $(-\rho_1, 0, 0)$ , y  $m_2$  tendrá las coordenadas  $(\rho_2, 0, 0)$ . Usando estas coordenadas en la Ecuación (6.30), obtenemos

$$m_1 \rho_1 = m_2 \rho_2 \tag{6.49}$$

El momento de inercia del rotor con respecto al eje elegido es

$$I = m_1 \rho_1^2 + m_2 \rho_2^2 \tag{6.50}$$

Usando la Ecuación (6.49), transformamos la (6.50) en (véase Problema 6.7)

$$I = \mu d^2 \tag{6.51}^*$$

donde  $\mu \equiv m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  es la masa reducida del sistema, y  $d \equiv \rho_1 + \rho_2$  es la distancia entre  $m_1$  y  $m_2$ . Los niveles de energía permitidos (6.47) para el rotor rígido de dos partículas son

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \tag{6.52}^*$$

El nivel más bajo es  $E = 0$ , de forma que no hay energía rotacional en el punto cero. Al tener energía rotacional cero y, por tanto, momento angular nulo para el rotor, no se viola el principio de incertidumbre; recuérdese la discusión que sigue a la Ecuación (5.109). Nótese que  $E$  aumenta como  $J^2 + J$ , de modo que el espaciado entre niveles de energía rotacionales adyacentes aumenta con  $J$ .

¿Están degenerados los niveles de energía del rotor rígido? La energía depende solamente de  $J$ , pero la función de onda (6.46) depende de  $J$  y de  $m$ , donde  $m\hbar$  es la componente  $z$  del momento

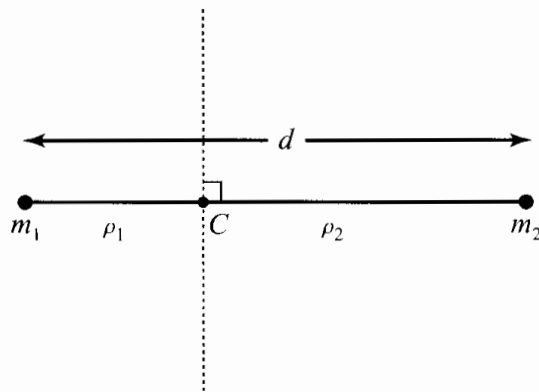


FIGURA 6.2 Eje (línea a trazos) para calcular el momento de inercia de un rotor rígido de dos partículas.  $C$  es el centro de masas.

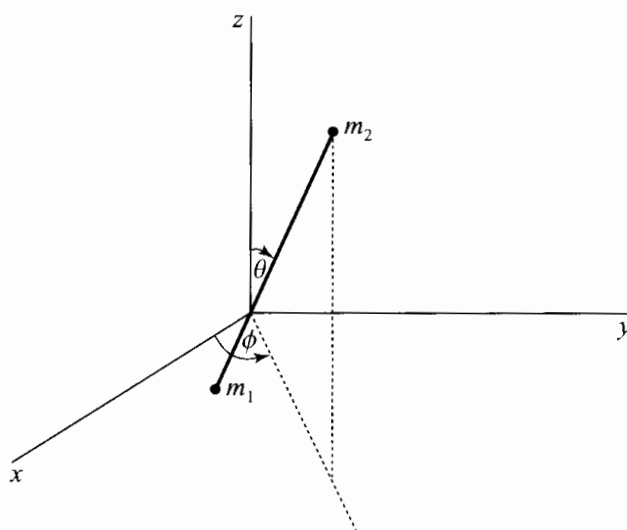


FIGURA 6.3 Sistema de coordenadas para un rotor rígido de dos partículas.

angular del rotor. Para cada valor de  $J$  tenemos  $2J + 1$  valores de  $m$ , que van desde  $-J$  hasta  $J$ . Los niveles están pues  $2J + 1$  veces degenerados. Los estados de un nivel degenerado corresponden a diferentes orientaciones del vector momento angular del rotor con respecto al eje fijo en el espacio.

Los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  de la función de onda dada por la Ecuación (6.46) son coordenadas relativas de las dos masas puntuales. Si fijamos el sistema de coordenadas cartesiano de manera que el origen esté situado en el centro de masas del rotor, entonces  $\theta$  y  $\phi$  son los ángulos que se muestran en la Figura 6.3. Este sistema de coordenadas desarrolla el mismo movimiento de traslación que el centro de masas del rotor, pero no gira en el espacio.

El momento angular rotacional  $[J(J + 1)\hbar^2]^{1/2}$  es el momento angular de las dos partículas respecto al origen situado en el centro de masas del sistema  $C$ .

Los niveles rotacionales de una molécula diatómica pueden aproximarse bien, mediante las energías del rotor rígido de dos partículas (6.52). Se obtiene (Levine, *Molecular Spectroscopy*<sup>2</sup>, Sección 4.4) que cuando una molécula diatómica absorbe o emite radiación, las transiciones de rotación pura permitidas cumplen

$$\Delta J = \pm 1 \quad (6.53)$$

Además, la molécula debe tener un momento dipolar diferente de cero para que muestre un espectro de rotación pura. Una *transición de rotación pura* es aquella en la que solamente cambia el número cuántico rotacional. [En las transiciones de vibración-rotación (Sección 4.3), se producen cambios en los números cuánticos vibracional y rotacional.] El espaciado entre los niveles rotacionales adyacentes más bajos es considerablemente inferior al espaciado entre niveles vibracionales adyacentes, de modo que el espectro de rotación pura aparece en la región de microondas (o del infrarrojo lejano). Las frecuencias de las líneas espectrales de rotación pura de una molécula diatómica son entonces (aproximadamente)

$$\nu = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)]\hbar}{8\pi^2 I} = 2(J + 1)B \quad (6.54)$$

$$B \equiv h/8\pi^2 I, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (6.55)$$

donde  $B$  es la denominada **constante rotacional** de la molécula.

<sup>2</sup>Hay traducción en castellano: *Espectroscopía molecular*, I.N. Levine, Editorial AC, Madrid, 1980.

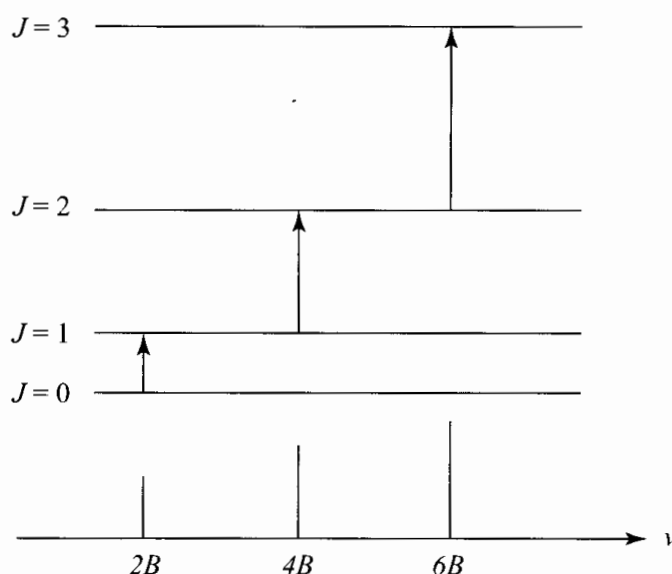


FIGURA 6.4 Transiciones de absorción para un rotor rígido de dos partículas.

Los espaciados entre niveles rotacionales diatómicos (6.52) para valores bajos o moderados de  $J$  son, generalmente, menores o del mismo orden de magnitud que  $kT$  a temperatura ambiente. De acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann (4.64), se pueblan pues significativamente muchos niveles rotacionales a temperatura ambiente. La absorción de radiación en moléculas diatómicas con  $J = 0$  (la transición  $J = 0 \rightarrow 1$ ) da una línea a la frecuencia  $2B$ ; la absorción de radiación en moléculas con  $J = 1$  (la transición  $J = 1 \rightarrow 2$ ) da una línea a  $4B$ ; la absorción en moléculas con  $J = 2$  da una línea a  $6B$ , y así sucesivamente. Véase la Figura 6.4.

La medida de las frecuencias de absorción rotacionales permite determinar  $B$ . A partir de  $B$  obtenemos el momento de inercia de la molécula  $I$ , y a partir de  $I$  calculamos la distancia de enlace  $d$ . El valor de  $d$  obtenido es un promedio correspondiente al movimiento vibracional con  $v = 0$ . Debido a la asimetría de la curva de energía potencial de las Figuras 4.5 y 13.1,  $d$  es ligeramente mayor que la longitud de enlace de equilibrio  $R_e$  de la Figura 13.1.

Como se ha indicado en la Sección 4.3, las especies isotópicas tales como  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  y  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$  tienen virtualmente la misma curva de energía electrónica  $U(R)$  y, por tanto, la misma distancia de enlace de equilibrio. Sin embargo, las masas isotópicas diferentes dan lugar a momentos de inercia distintos y, consecuentemente, a frecuencias de absorción rotacionales diferentes.

Para una discusión más extensa del movimiento nuclear de moléculas diatómicas, véase la Sección 13.2. Para las energías rotacionales de las moléculas poliatómicas, véase Levine, *Molecular Spectroscopy*, Capítulo 5.

**EJEMPLO** La línea de absorción de rotación pura de frecuencia más baja para la molécula de  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  aparece a 48991.0 MHz. Encuentre la distancia de enlace de esta molécula.

La absorción de rotación de frecuencia más baja es la de la línea  $0 \rightarrow 1$ . Usando la Ecuación (6.54) obtenemos que la transición  $J \rightarrow J + 1$  tiene lugar a la frecuencia  $\nu = 2(J + 1)B$ , por lo que la absorción de frecuencia más baja es la que aparece a  $\nu = 2B$ . Además,  $B \equiv h/8\pi^2 I = \nu/2$ , y, de aquí,  $I = h/4\pi^2 \nu$ . Puesto que  $I = \mu d^2$ , tenemos que  $d = (h/4\pi^2 \nu \mu)^{1/2}$ . La Tabla A.3 del Apéndice da

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12(31.97207)}{12 + 31.97207} \frac{1}{6.02214 \times 10^{23}} \text{ g} = 1.44885 \times 10^{-23} \text{ g}$$

Por tanto,

$$d = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{h}{\nu_{0 \rightarrow 1} \mu} \right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(48991.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1})(1.44885 \times 10^{-26} \text{ kg})} \right]^{1/2}$$

$$= 1.5377 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.5377 \text{ \AA}$$

## 6.5 EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

El átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón. Si  $e$  representa la carga del protón ( $e = +1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ), entonces la carga del electrón es  $-e$ .

Algunos científicos han conjeturado que las cargas del electrón y del protón pudieran no ser exactamente iguales en magnitud. Los experimentos muestran que las magnitudes de las cargas de estas partículas son iguales en una parte por  $10^{21}$ . Véase J.G. King, *Phys. Rev. Lett.*, **5**, 562 (1960); H.F. Dylla y J.G. King, *Phys. Rev. A*, **7**, 1224 (1973).

Suponemos que el electrón y el protón son masas puntuales que interactúan mediante la ley de Coulomb. En nuestra discusión sobre átomos y moléculas, consideraremos generalmente sistemas aislados, ignorando las interacciones interatómicas e intermoleculares.

En lugar de tratar solamente el átomo de hidrógeno, trataremos un problema ligeramente más general: el del *átomo hidrogenoide*, que es el sistema que consta de un electrón y de un núcleo con carga  $Ze$ . Para  $Z = 1$ , tenemos el átomo de hidrógeno; para  $Z = 2$ , el ión  $\text{He}^+$ ; para  $Z = 3$  el ión  $\text{Li}^{2+}$ , y así sucesivamente. El átomo hidrogenoide es el sistema más importante en química cuántica. Para átomos con más de un electrón, no es posible obtener una solución exacta de la ecuación de Schrödinger, debido a las repulsiones interelectrónicas. Si, como primera aproximación, ignoramos estas repulsiones, entonces los electrones pueden tratarse de forma independiente. (Véase Sección 6.2.) La función de onda atómica podrá aproximarse entonces mediante el producto de funciones monoeléctricas, que serán las funciones de onda hidrogenoides. Una función de onda monoeléctrica (sea o no hidrogenoide) se denomina **orbital**. (Más exactamente, un **orbital** es una función de onda espacial monoeléctrica, donde la palabra *espacial* significa que la función de onda depende de las tres coordenadas espaciales del electrón  $x$ ,  $y$  y  $z$ , o  $r$ ,  $\theta$  y  $\phi$ . En el Capítulo 10, veremos que la existencia del espín electrónico añade una cuarta coordenada a la función de onda monoeléctrica, dando lugar a lo que se denomina un espín-orbital.) Un orbital de un electrón en un átomo se denomina **orbital atómico**. Utilizaremos orbitales atómicos para construir funciones de onda aproximadas para átomos con varios electrones (Capítulo 11). Los orbitales se usan también para construir funciones de onda aproximadas para moléculas.

Para el átomo hidrogenoide, sean  $(x, y, z)$  las coordenadas relativas del electrón respecto al núcleo, y sea  $\mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z$ . La fuerza coulombiana que actúa sobre el electrón es [véase Ecuación (1.37)]

$$\mathbf{F} = -\frac{Ze'e^2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (6.56)$$

donde  $\mathbf{r}/r$  es el vector unitario en la dirección  $\mathbf{r}$ . El signo menos indica que la fuerza es atractiva. La cantidad  $e'$  puede entenderse o bien como la carga del protón en statculombios, o bien como  $e' \equiv e/(4\pi\epsilon)^{1/2}$ , donde  $e$  es la carga del protón en culombios (Sección 1.8).

Se ha considerado la posibilidad de que existan pequeñas desviaciones respecto a la ley de Coulomb. Experimentalmente, se ha mostrado que si la fuerza de Coulomb se escribe de forma proporcional