



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS**

**Estudio de las superficies nodales de las  
eigenfunciones del átomo de hidrógeno**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS ( FÍSICA )**

**P R E S E N T A :**

**HÉCTOR JAVIER MEDEL COBAXIN**



**posgrado en ciencias físicas  
u n a m**

**TUTOR: DR. ALEXANDER TURBINER ROSENBAUM  
COMITÉ TUTORAL: DR. JUAN CARLOS LÓPEZ VIEYRA,  
DR. LUIS FERNANDO URRÚTIA RÍOS**

**2007**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum por haberme propuesto este trabajo de tesis. Le agradezco toda su ayuda para poder concluir la maestría. Le agradezco su apoyo y el haberse tomado tiempo para enseñarme tanto en el sentido académico como personal. Gracias por todo.

A mis sinodales, el Dr. Juan Carlos López Vieyra, el Dr. Eugenio Ley Koo, el Dr. Kurt Bernardo Wolf y el Dr. Nicolais Guevara León.

De manera especial al Dr. Juan Carlos López Vieyra y al Dr. Nicolais Guevara León por los comentarios y sugerencias hechos sobre este trabajo. Les agradezco también, toda su ayuda.

A Enrique Palacios, quien me ayudo a solucionar un gran problema de cómputo, sinceramente gracias.

A mi madre Rocío del Carmen Cobaxin Vázquez, gracias por su amor, apoyo, sacrificio, esfuerzo y ejemplo. A mi padre José Luis Medel Amador. Muy especialmente a mi hermana Carla por su apoyo, sacrificio y su gran amor. Son mi mayor motivación.

A toda mi familia, mis abuelitos, mi tío Antonio, mi tía Cruz quienes también me han apoyado siempre en todos sentidos. También a mi otra familia a Valeria, Isela, Enrique y sus familias por su amistad y apoyo.

A DGAPA, por la beca que me otorgó como parte del proyecto IN121106, *Métodos no perturbativos en mecánica cuántica*.



# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Integrabilidad y super-integrabilidad . . . . .	3
Nodos . . . . .	4
Problemas de eigenvalores degenerados . . . . .	5
Unidades atómicas . . . . .	7
Objetivo . . . . .	7
<b>1. Átomo de hidrógeno</b>	<b>9</b>
1.1. Descripción del Sistema Físico . . . . .	9
1.2. El Hamiltoniano . . . . .	10
1.3. Separación de Variables . . . . .	11
1.3.1. Vector de Runge-Lenz . . . . .	11
1.3.2. El grupo $SO(4)$ . . . . .	12
1.3.3. Niveles de energía . . . . .	12
1.3.4. Sistemas coordenados . . . . .	14
1.4. Clasificación de eigenestados reales . . . . .	19
1.4.1. Notación . . . . .	20
1.5. Superficies nodales . . . . .	20
<b>2. Observaciones importantes</b>	<b>22</b>
2.1. Rotaciones, combinaciones y parámetros . . . . .	22
2.2. Subdominios nodales . . . . .	25
<b>3. Caso <math>n = 2</math></b>	<b>26</b>
3.1. Estados $(1, \pm)$ . . . . .	27
3.2. Estados $(0, +)$ . . . . .	28
3.2.1. Estado $\psi_1$ . . . . .	29
3.2.2. Resumen . . . . .	32

---

3.2.3. Gráficas de los estados $(0, +)$ . . . . .	32
<b>4. Caso <math>n = 3</math></b>	<b>34</b>
4.1. Estados $(2, \pm)$ . . . . .	36
4.2. Estados $(1, \pm)$ . . . . .	37
4.2.1. Estado $\phi_2$ . . . . .	38
4.2.2. Resumen . . . . .	42
4.2.3. Gráficas $(1, \pm)$ . . . . .	42
4.3. Estados $(0, +)$ . . . . .	44
4.3.1. $(3s)$ fijo . . . . .	44
4.3.2. $(3p_z)$ fijo . . . . .	52
4.3.3. $(3d_{z^2})$ fijo . . . . .	68
4.3.4. Estado $\phi_1 = (3s) + (3p_z) + (3d_{z^2})$ fijo . . . . .	75
<b>Conclusión</b>	<b>97</b>
<b>A. Álgebras y grupos de Lie</b>	<b>100</b>
A.1. Álgebras de Lie . . . . .	100
A.2. Las álgebras de Lie $o(3)$ y $o(4)$ . . . . .	101
<b>B. Momento orbital angular</b>	<b>102</b>
B.1. Propiedades fundamentales de los armónicos esféricos . . . . .	103

# Introducción

Uno de los mayores logros de la mecánica cuántica es el haber dado una explicación de los detalles del espectro de los átomos y de la periodicidad de las propiedades químicas en la tabla periódica de los elementos. En particular, la explicación detallada del espectro y las propiedades del átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno es un sistema cuántico exactamente soluble formado por un electrón y un protón con una interacción electrostática Coulombiana. Considerando al protón infinitamente masivo, entonces se tendrá al protón fijo en el centro del átomo. Se está interesado entonces en los niveles de energía asociados con el movimiento relativo del electrón. La probabilidad de encontrar al electrón en diferentes lugares del espacio estará descrita por la función de onda  $\Psi(x_1, x_2, x_3)$ , la cual satisface la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

donde  $\mathbf{H}$  es el operador Hamiltoniano<sup>1</sup>. Así, la solución del átomo de hidrógeno se puede ver como un problema de eigenvalores, es decir, un problema espectral. Desde este punto de vista, el átomo de hidrógeno es un sistema exactamente soluble en tres dimensiones y degenerado<sup>2</sup>. De hecho es un sistema de los llamados *super-integrables*<sup>3</sup>. El sistema se ha estudiado casi exhaustivamente. Se conocen muchas de sus propiedades, en particular sus eigenvalores y sus eigenfunciones exactas. Sin embargo, aún hay algunas propiedades por

---

<sup>1</sup>A lo largo de este trabajo se considerará el escribir los operadores en *Negritas*.

<sup>2</sup>Sea  $\Psi_\alpha$  tal que cumple con la ecuación de Schrödinger. Supongamos que un operador  $\mathbf{O}$  conmuta con  $\mathbf{H}$ ,  $[\mathbf{H}, \mathbf{O}] = 0$ , entonces  $\mathbf{O}\Psi_\alpha$  también es un eigenestado de  $\mathbf{H}$  con el mismo eigenvalor  $E_\alpha$ . Si el eigenestado  $\Xi_\alpha = \mathbf{O}\Psi_\alpha$  es linealmente independiente de  $\Psi_\alpha$ , entonces el eigenvalor  $E_\alpha$  es degenerado.

<sup>3</sup>Algunas de las propiedades de sistemas *integrables* y *super-integrables* se explicarán más detalladamente en la sección *Integrabilidad y super-integrabilidad*.

---

entender y estudiar: una de estas propiedades son los *nodos*<sup>4</sup> de sus eigenfunciones.

Los *nodos* son los lugares del espacio donde se anulan las eigenfunciones del sistema. Una propiedad importante de estos *nodos* es que nos permiten caracterizar geoméricamente a las eigenfunciones. Su importancia física radica en que nos muestran los lugares del espacio donde la probabilidad de encontrar al sistema es cero.

Dada la simetría esférica del problema, usualmente se consideran coordenadas esféricas en su solución. Entonces los números cuánticos que caracterizan al sistema son: el número cuántico principal  $n = 1, 2, 3 \dots$  (relacionado con el  $n$ -ésimo eigenvalor degenerado de la energía), el número cuántico del momento angular  $l = 0, 1, \dots, n - 1$  y el número cuántico magnético  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

En general las eigenfunciones del átomo de hidrógeno son funciones complejas. Debido a la degeneración<sup>5</sup> de las eigenfunciones podemos hacer combinaciones lineales de estas y así obtener eigenfunciones **reales**. Estas eigenfunciones reales dependen de tres variables espaciales, y los puntos donde se anulan son superficies bidimensionales, llamadas *superficies nodales*.

En este trabajo nos concentraremos en el estudio de dichas superficies y sus características más importantes. En particular, se estudiarán combinaciones lineales de las eigenfunciones reales para números cuánticos principales  $n = 1, 2, 3$  y la evolución de las posibles superficies nodales como función de los coeficientes de las combinaciones lineales. Finalmente, se presentarán resultados particulares de las características geométricas de dichas *superficies nodales*.

En este estudio se utilizaron tanto métodos analíticos como métodos numéricos. Para obtener las representaciones gráficas de las superficies nodales se utilizaron métodos numéricos en particular los paquetes *Mathematica 5.2* y *gnuplot*.

---

<sup>4</sup>El concepto de *nodos* se explicará más detalladamente en la sección *Nodos*.

<sup>5</sup>Las eigenfunciones del átomo de hidrógeno son degeneradas con respecto al eigenvalor de la energía  $E_n$ .

## Integrabilidad y super-integrabilidad

En la mecánica cuántica el átomo de hidrógeno es exactamente soluble: sus niveles de energía pueden ser calculados explícitamente, así como la degeneración de estos niveles. Sus eigenfunciones son productos de polinomios, en las variables apropiadas, multiplicados por un factor exponencial particular para cada nivel de energía. Debido a la propiedad de *super-integrabilidad* del sistema, este puede resolverse en diferentes sistemas coordenados. Esto puede verse de la siguiente manera:

Consideremos la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\mathbf{H}\Psi(x_1, \dots, x_p) = E\Psi(x_1, \dots, x_p), \quad (2)$$

donde  $\mathbf{H}$  es el operador Hamiltoniano, definido, en general, en un espacio Euclideo  $\mathbb{E}_p$  de  $p$  dimensiones. Se dice que un sistema es integrable si existen  $p - 1$  operadores lineales  $X_a$  algebraicamente independientes (en involución) que satisfacen

$$[\mathbf{H}, \mathbf{X}_a] = 0, \quad [\mathbf{X}_a, \mathbf{X}_b] = 0, \quad a, b = 1, \dots, p - 1. \quad (3)$$

El sistema es llamado *super-integrable* si existen adicionalmente  $k$  operadores más  $\{\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \dots, \mathbf{Y}_k\}$  que conmutan con el Hamiltoniano

$$[\mathbf{H}, \mathbf{Y}_j] = 0, \quad j = 1, \dots, k, \quad (4)$$

y tal que el conjunto  $\{\mathbf{H}, \mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_p, \mathbf{Y}_1, \dots, \mathbf{Y}_k\}$  es algebraicamente independiente. Hay que notar que los operadores adicionales  $\mathbf{Y}_i$  no necesariamente conmutan con los operadores  $\mathbf{X}_a$  ni entre ellos mismos. El número  $k$  adicional de operadores satisface  $1 \leq k \leq p - 1$ . Para  $k = 1$  se dice que el sistema es *mínimamente super-integrable*. Para  $k = p - 1$  es *máximamente super-integrable*.

Los sistemas super-integrables mejor conocidos son el oscilador armónico y el átomo de hidrógeno. Estos sistemas son super-integrables en  $\mathbb{E}_p$  (para cualquier  $p \geq 2$ ). El átomo de hidrógeno en  $\mathbb{E}_p$  es super-integrable debido a que el Hamiltoniano conmuta con los operadores lineales de segundo orden (rotaciones) del álgebra de Lie<sup>6</sup>  $o(p+1)$ . Es posible, en el átomo de hidrógeno, escoger diferentes subconjuntos de  $p$  operadores que conmutan entre ellos

---

<sup>6</sup>El álgebra de Lie  $o(p+1)$  se explicará brevemente en el Apéndice A.

y con el Hamiltoniano. Cada subconjunto corresponde a la separación de variables de la ecuación de Schrödinger en diferentes sistemas coordenados<sup>7</sup>.

En este estudio nos concentraremos en el caso particular del átomo de hidrógeno en el espacio Euclideo de tres dimensiones,  $p = 3$ ,  $\mathbb{E}_3$ .

## Nodos

Supongamos que tenemos un sistema definido sobre un dominio  $D$  en el espacio Euclideo  $\mathbb{E}_p$  de  $p$  dimensiones y que cumple una ecuación de eigenvalores del tipo (2).

Formalmente tenemos que los puntos del dominio de definición  $D$  en los cuales las eigenfunciones se anulan, son llamados *nodos* y son de particular interés. Tratando con problemas en una, dos, tres y más dimensiones, se habla de *puntos nodales*, *curvas nodales* y *superficies nodales*, respectivamente; en general se usa el término *nodos*.

Se tiene que remarcar que la primera eigenfunción correspondiente al primer eigenvalor de un operador auto-adjunto, no puede tener nodos en el interior del dominio de definición  $D$  (Teorema de Perron). Además debe tener el mismo signo en todo el dominio  $D$  y todas las funciones ortogonales a ella deben tener nodos.

Un punto importante en el estudio las eigenfunciones de un sistema son los subdominios generados por sus nodos en el dominio de definición. Los subdominios son llamados *subdominios nodales*. Estos subdominios son las componentes conexas, exceptuando los puntos donde la eigenfunción es cero, del dominio de definición dentro de las cuales las eigenfunciones no cambian de signo. Claramente hay una relación directa entre los subdominios nodales y las eigenfunciones, y a su vez las propiedades espectrales de los correspondientes operadores.

Para una dimensión, en el caso especial del problema de Sturm-Liouville<sup>8</sup>, se tiene una observación derivada de los *Teoremas de Comparación de Sturm*<sup>9</sup>, que puede ser formulada de la siguiente manera: *La  $k$ -ésima eigenfunción*

---

<sup>7</sup>Se presenta la solubilidad del átomo de hidrógeno mediante separación de variables en el Capítulo 1

<sup>8</sup>El problema de Sturm-Liouville se define de la ecuación  $(pu')' + qu + \lambda\rho u = 0$  ( $p > 0$ ), con condiciones de frontera  $u'(0) - h_1u(0) = u'(\pi) - h_2u(\pi) = 0$ ,  $h_1, h_2$  constantes. Las funciones  $p, q$  y  $\rho$  son funciones algebraicas de la variable considerada.

<sup>9</sup>Ver referencias [3] y [4]

para un problema de Sturm-Liouville divide el dominio de definición en precisamente  $k$  partes por medio de sus puntos nodales. Esto nos dice que la eigenfunción tiene exactamente  $k - 1$  puntos nodales, ceros simples.

Para el caso de dimensiones mayores que uno es más complicado obtener afirmaciones sobre los nodos de las eigenfunciones. Lo poco que sabemos acerca de los problemas de eigenvalores no degenerados en varias dimensiones esta resumido en los trabajos de Pechukas [1] y de Korsch [2], donde se dan propiedades geométricas generales de sistemas que permiten separación de variables.

Uno teorema concerniente a los nodos de las eigenfunciones de problemas de eigenvalores no degenerados es el Teorema de Dominios Nodales de Courant<sup>10</sup> que nos da una cota superior para el número de dominios nodales que depende del espectro:

**Teorema 1 (Teorema de dominios nodales de Courant)** *Dada una ecuación diferencial auto-adjunta<sup>11</sup> de segundo orden  $\mathbf{L}(u) + \lambda \rho u = 0$  ( $\rho > 0$ ) para un dominio  $D$  con condiciones homogéneas arbitrarias cuyas eigenfunciones están ordenadas de acuerdo al orden de sus eigenvalores en forma creciente, entonces los nodos de la  $k$ -ésima eigenfunción  $u_k$  dividen al dominio en no más de  $k$  subdominios.*

## Problemas de eigenvalores degenerados

Un problema más general y complicado es el problema de eigenvalores degenerados y su relación entre sus subdominios nodales y las eigenfunciones. Hay que enfatizar que en los pocos trabajos que se han hecho sobre esto y en donde se dan resultados parciales a casos particulares. Hay que remarcar que el problema es antiguo pero no se han hecho muchos progresos y por eso continúa vigente.

Si consideramos un sistema degenerado tenemos que gracias a la misma degeneración podemos hacer combinaciones lineales de las eigenfunciones correspondientes a un mismo eigenvalor, y estas seguirán siendo eigenfunciones para ese mismo eigenvalor.

Sobre esto una pregunta natural es el saber cuantos subdominios nodales genera una combinación lineal de eigenfunciones degeneradas para un eigen-

<sup>10</sup>R. Courant, ver referencia [4], cap. VI, § 6

<sup>11</sup>Un operador  $\mathbf{A}$  es auto-adjunto si cumple con  $\mathbf{A} = \mathbf{A}^*$ , donde  $A^*$  es el complejo conjugado de  $\mathbf{A}$ .

valor dado. Este problema fue propuesto por V. I. Arnold [5] para el caso de los armónicos esféricos en los siguientes términos:

*¿Cuál es el número más grande de partes en las cuales los ceros de un polinomio de funciones esféricas de grado  $k$  subdividen una esfera?*

Atendiendo a este problema se encuentra el trabajo hecho por Leydold [6] donde se establecen conjeturas particulares para este problema, para los casos con  $l \leq 6$ .

En general, para el caso del problema de eigenvalores degenerados no existen teoremas generales sobre los nodos de sus eigenfunciones. El *Teorema de Dominios Nodales de Courant* puede considerarse para el caso degenerado: Considerando la multiplicidad de los eigenvalores es posible ordenarlos en una serie no decreciente

$$\lambda_1 < \lambda_2 \leq \lambda_3 \leq \lambda_4 \leq \dots \leq \dots \quad (5)$$

y considerar las eigenfunciones asociadas a cada eigenvalor. Así habrá subgrupos de eigenvalores correspondientes a la multiplicidad de los eigenvalores. Para cada subgrupo el número de subdominios nodales estará dado por el número (con respecto al orden) del eigenvalor mínimo del subgrupo.

El *Teorema de Dominios Nodales de Courant* proporciona una cota superior sobre el número de subdominios nodales de las eigenfunciones, sin embargo esta cota no es precisa, excepto para el caso de las eigenfunciones correspondientes al segundo eigenvalor donde se determina que las superficies nodales generan exactamente dos subdominios nodales.

Para el caso particular del átomo de hidrógeno, el *Teorema de Dominios Nodales de Courant* predice que el número de dominios nodales estará dado por:

$$\#\text{Dominios Nodales} = \frac{n(n-1)(2n-1)}{6} + 1, \quad (6)$$

donde  $n$  es el número cuántico principal.

El átomo de hidrógeno representa un escenario físico teórico, muy particular y conveniente para recabar información sobre problemas de eigenvalores exactamente solubles que admiten separación de variables y que son degenerados, en particular sobre el comportamiento de sus *superficies nodales* y sus *subdominios nodales*.

En esta tesis se considerará un estudio de las superficies nodales de las eigenfunciones reales del átomo de hidrógeno y de las combinaciones lineales reales de estas mismas, así como su evolución como función de los parámetros de combinación.

De particular interés será el estudio de los subdominios nodales generados por las superficies nodales de las combinaciones y sus evoluciones como función de los parámetros de combinación. Se considerarán los casos para los números cuánticos principales  $n = 1, 2, 3$ .

## Unidades atómicas

En sistemas atómicos y moleculares, resulta conveniente trabajar en el llamado sistema de unidades atómicas (a.u. por sus siglas en inglés), en el cual  $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ , resultando con ello que el radio de Bohr  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 1$ , y la energía del estado base del átomo de hidrógeno  $E_0 = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} = -\frac{1}{2}$ , se tomen como unidades atómicas de distancia y energía respectivamente (esta última denominada Hartree). Por lo que se tiene que en el sistema de unidades atómicas, las unidades básicas son

$$\begin{aligned} m_e &\equiv 1 \text{ a.u. de masa} \\ e &\equiv 1 \text{ a.u. de carga} \\ \hbar &\equiv 1 \text{ a.u. de momento angular} \\ 4\pi\epsilon_0 &\equiv 1 \text{ a.u. de permitividad} \\ a_0 &\equiv 1 \text{ a.u. de longitud} \\ E_0 &\equiv - \text{ a.u. de energía} = -\text{hartree} \end{aligned}$$

En el presente trabajo se considerarán estas unidades.

## Objetivo

El objetivo del presente trabajo es describir las características de las eigenfunciones reales del átomo de hidrógeno desde una perspectiva geométrica. Para ello consideraremos:

- Estudio de las superficies nodales generadas por las eigenfunciones reales. Además, debido a la degeneración del sistema se considerarán combinaciones lineales de las eigenfunciones correspondientes a un mismo

eigenvalor de la energía, haciendo un estudio de las posibles superficies nodales, así como su evolución como función de los parámetros de combinación.

- De particular interés será el estudio de los subdominios nodales generados por las superficies nodales de las combinaciones y sus evoluciones como función de los parámetros de combinación.

Se considerarán casos particulares para las eigenfunciones con números cuánticos principales  $n = 1, 2, 3$  y se presentarán conclusiones particulares para estos casos.

# Capítulo 1

## Átomo de hidrógeno

En este capítulo se describe de manera detallada el sistema bajo estudio, el átomo de hidrógeno.

### 1.1. Descripción del Sistema Físico

El sistema que se considera para hacer el estudio es el átomo de hidrógeno, el cual consiste de un electrón, con carga eléctrica negativa, y un protón, con carga eléctrica positiva, bajo una interacción Coulombiana.

Se considera al protón infinitamente masivo. Tomando la representación coordenada,  $\Psi(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \mathbf{r} \rangle$  se introducen coordenadas<sup>1</sup>, cualesquiera que permitan resolver el sistema, donde el origen coincide con la posición del protón.

Considerando el caso estacionario se está interesado en los niveles de energía asociados con el movimiento relativo del electrón para estados ligados ( $E < 0$ ), dado por una función de onda que cumple la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \tag{1.1}$$

donde  $\mathbf{H}$  es el operador Hamiltoniano y  $\Psi$  es la función de onda.

---

<sup>1</sup>Existen cuatro sistemas coordenados en los que se puede resolver el sistema, coordenadas esféricas, parabólicas, esferoidales prolata y esferocónicas, ver [7]

## 1.2. El Hamiltoniano

Antes de escribir el Hamiltoniano es necesario hacer algunas consideraciones en el estudio del sistema:

- Por ser la masa del protón 1836.1375 veces mayor que la correspondiente a la del electrón, resulta natural considerar, en una primera aproximación, al protón infinitamente masivo lo que nos permite considerarlo como fijo. Así el problema de dos cuerpos se reduce al problema de un cuerpo (un electrón) en presencia de un potencial Coulombiano.
- El sistema de referencia está situado de forma que el origen coincide con la posición del centro de carga positiva (protón).
- Para este sistema que consiste de un protón y un electrón ( $pe$ ), el potencial  $V(x, y, z)$  corresponde a un potencial de Coulomb:

$$V(r) = -\frac{1}{r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (1.2)$$

con  $r$  la distancia del origen al electrón. El signo negativo claramente corresponde a la interacción *atractiva* entre el electrón y el protón.

- El potencial tiene simetría rotacional. Esto es que el potencial es invariante ante una rotación del espacio de coordenadas .

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se tiene que el operador Hamiltoniano  $\mathbf{H}$  para el electrón está dado por:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + V(r),$$

donde  $V(r)$  es el potencial dado por la ecuación (1.2),  $\mathbf{p}$  corresponde al operador de momento.

Así finalmente el Hamiltoniano tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r}, \quad (1.3)$$

donde  $\Delta$  es el operador Laplaciano (usando el hecho que  $\mathbf{p} = -i\nabla$ ).

## 1.3. Separación de Variables

La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno admite separación de variables en cuatro sistemas coordinados en el espacio Euclideo, en esféricas, parabólicas, esferoidales prolata y esferocónicas.

### 1.3.1. Vector de Runge-Lenz

Dado que estamos considerando el caso estacionario, la energía total  $E$  es una constante de movimiento. El Hamiltoniano  $\mathbf{H}$  tiene simetría rotacional, entonces el momento angular<sup>2</sup>  $\mathbf{L}$  también es una constante de movimiento. Las componentes del vector de Runge-Lenz

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2}(\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}) - \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (1.4)$$

también son constantes de movimiento. Estas constantes de movimiento son menos conocidas que las del momento angular  $\mathbf{L}$  y algunas veces son llamadas escondidas.

Tenemos que las componentes del momento angular  $\mathbf{L}$  y el vector de Runge-Lenz  $\mathbf{M}$  dan un álgebra de seis generadores, que consisten de quince relaciones de conmutación. Tres de estas relaciones están dadas por las relaciones del momento angular,

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{L}_k. \quad (1.5)$$

Los conmutadores que incluyen una de las componentes de  $\mathbf{M}$  y una de las componentes de  $\mathbf{L}$  dan nueve relaciones,

$$[\mathbf{M}_i, \mathbf{L}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{M}_k. \quad (1.6)$$

Y las últimas tres relaciones de conmutación están dadas por las componentes de  $\mathbf{M}$ ,

$$[\mathbf{M}_i, \mathbf{M}_j] = -2i\mathbf{H}\epsilon_{ijk}\mathbf{L}_k. \quad (1.7)$$

Las componentes de  $\mathbf{L}$  constituyen un álgebra cerrada<sup>3</sup> y generan el grupo  $O(3)$ . El momento angular  $\mathbf{L}$  y el vector de Runge-Lenz  $\mathbf{M}$  no forman un

<sup>2</sup>El momento angular está definido como  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ , representado por el álgebra  $o(3)$ .

<sup>3</sup>Un álgebra de Lie es cerrada si para todos  $\mathbf{O}_1, \mathbf{O}_2, \mathbf{O}_3 \in V$  se tiene que  $[\mathbf{O}_1, \mathbf{O}_2] = c\mathbf{O}_3$ ,  $c$  es una constante.

álgebra cerrada ya que como lo muestra la ecuación (1.7) también tiene el operador  $\mathbf{H}$ . Sin embargo, dado que  $\mathbf{H}$  es independiente del tiempo y conmuta con  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{M}$ , se puede restringir a un subespacio de Hilbert que corresponda a un eigenvalor particular  $E$  de  $\mathbf{H}$ . Entonces  $\mathbf{H}$  en (1.7) puede ser remplazado por su eigenvalor  $E$ . Para estados ligados tenemos que  $E$  es negativa, entonces es conveniente remplazar  $\mathbf{M}$  por  $\mathbf{M}' = \sqrt{-1/2E}\mathbf{M}$ .

Las ecuaciones (1.6) y (1.7) se transforman en

$$[\mathbf{M}'_i, \mathbf{L}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{M}'_k \quad \text{y} \quad (1.8)$$

$$[\mathbf{M}'_i, \mathbf{M}'_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{L}_k \quad (1.9)$$

### 1.3.2. El grupo $SO(4)$

Los seis generadores  $\mathbf{L}_i$  y  $\mathbf{M}'_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , constituyen un álgebra cerrada. Para ver esto se reescriben los índices de las componentes de  $\mathbf{L}$ . Primero se escribe  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  y  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)$ , de lo anterior tenemos que  $\mathbf{L}_{ij} = \mathbf{r}_i\mathbf{p}_j - \mathbf{r}_j\mathbf{p}_i$ , claramente  $\mathbf{L} = (\mathbf{L}_{23}, \mathbf{L}_{31}, \mathbf{L}_{12})$ . Se pueden extender los índices a  $i, j = 1, 2, 3, 4$  introduciendo una cuarta componente  $\mathbf{r}_4$  y  $\mathbf{p}_4$  las cuales describan  $\mathbf{M}'_1 = \mathbf{L}_{14}$ ,  $\mathbf{M}'_2 = \mathbf{L}_{12}$ ,  $\mathbf{M}'_3 = \mathbf{L}_{34}$ . Claramente las componentes  $\mathbf{L}_{ij}$ ,  $i, j = 1, 2, 3, 4$ , cumplen con las relaciones de conmutación (1.5), (1.6) y (1.7).

Los seis generadores  $\mathbf{L}_{ij}$  constituyen una generalización, de de los tres generadores  $\mathbf{L}$ , de tres a cuatro dimensiones. Se puede mostrar que el grupo correspondiente es el grupo especial de rotaciones en cuatro dimensiones,  $SO(4)$ , estas son las matrices ortogonales reales de  $4 \times 4$  con determinante igual a  $+1$ .

Es importante señalar que los generadores de  $SO(4)$  se obtienen de la restricción de tener estados ligados.

### 1.3.3. Niveles de energía

Ahora se pueden obtener los eigenvalores de la energía. Se definen los operadores

$$\mathbf{I} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{M}') \quad \text{y} \quad (1.10)$$

$$\mathbf{K} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{M}') \quad (1.11)$$

que satisfagan las relaciones de conmutación

$$[\mathbf{I}_i, \mathbf{I}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{I}_k, \quad (1.12)$$

$$[\mathbf{K}_i, \mathbf{K}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{K}_k, \quad (1.13)$$

$$[\mathbf{I}_i, \mathbf{K}_j] = 0, \quad (1.14)$$

$$[\mathbf{I}, \mathbf{H}] = [\mathbf{K}, \mathbf{H}] = 0. \quad (1.15)$$

La ecuación (1.14) nos dice que el álgebra de  $\mathbf{I}_k$  y  $\mathbf{K}_k$  es desacoplada, entonces  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{K}$  constituyen un álgebra  $so(3)$ , y se pueden realizar los eigenvalores como

$$\mathbf{I}^2 = i(i+1), \quad i = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \quad (1.16)$$

$$\mathbf{K}^2 = k(k+1), \quad k = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \quad (1.17)$$

Las relaciones (1.12)-(1.15) muestran que el grupo  $SO(4)$  es de rango<sup>4</sup> dos entonces hay dos operadores de Casimir<sup>5</sup> que pueden ser escogidos de la siguiente manera

$$\mathbf{C}_1 = \mathbf{I}^2 + \mathbf{K}^2 = \frac{1}{2}(\mathbf{L}^2 + \mathbf{M}^2) \quad y \quad (1.18)$$

$$\mathbf{C}_2 = \mathbf{I}^2 - \mathbf{K}^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}' = 0. \quad (1.19)$$

Claramente la ecuación (1.19) nos dice que solo hay un solo operador de Casimir y que  $\mathbf{I}^2 = \mathbf{K}^2$ . Así tenemos que  $i = k$  y los posibles eigenvalores de  $\mathbf{C}_1$  son

$$\mathbf{C}_1 = 2k(k+1), \quad k = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \quad (1.20)$$

Transformando (1.18) tomando en cuenta que

$$\mathbf{M}' = \sqrt{-1/2E}\mathbf{M} \quad y \quad (1.21)$$

$$\mathbf{M}^2 = 2\mathbf{H}(\mathbf{L}^2 + 1) + 1 \quad (1.22)$$

entonces se tiene

$$\mathbf{C}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{L}^2 - \frac{1}{2E}\mathbf{M}^2) = -\frac{1}{4E} - \frac{1}{2}, \quad (1.23)$$

---

<sup>4</sup>El rango de un álgebra de Lie es el máximo número de elementos independientes cuyos conmutadores son cero.

<sup>5</sup>Operadores que conmutan con cualquier operador de un álgebra de Lie se llaman operadores de Casimir del álgebra.

y usando (1.20) finalmente tenemos que los eigenvalores de la energía son

$$E = -\frac{1}{2(2k+1)^2} \quad \text{con} \quad k = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \quad (1.24)$$

Así el número cuántico principal es  $n \equiv (2k+1) = 1, 2, 3, \dots$ . Se tiene que para un valor dado de  $k$  existen  $2k+1$  eigenvalores independientes para  $\mathbf{I}_z$  y  $\mathbf{K}_z$ , así se tiene un total de  $(2k+1)^2 = n^2$  estados diferentes con el mismo eigenvalor de energía. Esto nos dice que la degeneración<sup>6</sup> del sistema es  $n^2$  para un eigenvalor de la energía dado.

### 1.3.4. Sistemas coordenados

Se tiene que la degeneración de una sistema y la simetría de éste están asociadas. Tales degeneraciones aparecen cuando la ecuación de Schrödinger se puede resolver de diferentes formas, o en diferentes sistemas coordenados o incluso en un solo sistema coordenado que puede orientarse en diferentes direcciones.

El átomo de hidrógeno admite separación de variables en cuatro sistemas coordenados en el espacio Euclideo, en esféricas, parabólicas, esferoidales prolata y esferocónicas.

La separación de variables en la ecuación de Schrödinger en el espacio Euclideo de tres dimensiones se realiza al encontrar eigenfunciones de un conjunto completo de *tres* operadores de segundo orden, las funciones de onda en cada caso son eigenfunciones de dos operadores adicionales al Hamiltoniano (pares diferentes para cada sistema coordenado),  $\{\mathbf{H}, \mathbf{O}_1, \mathbf{O}_2\}$ . Estos operadores son construidos en base a las componentes de los operadores de momento angular  $\mathbf{L}$  y de Runge-Lenz  $\mathbf{M}$ .

Se tiene que existen cuatro conjuntos inequivalentes de operadores  $\{\mathbf{H}, \mathbf{O}_1, \mathbf{O}_2\}$  que corresponden a cada una de las soluciones en separación de variables, es-

---

<sup>6</sup>Sea  $\Psi_\alpha$  tal que cumple con la ecuación de Schrödinger. Supongamos que un operador  $\mathbf{O}$  conmuta con  $\mathbf{H}$ ,  $[\mathbf{H}, \mathbf{O}] = 0$ , entonces  $\mathbf{O}\Psi_\alpha$  también es un eigenestado de  $\mathbf{H}$  con el mismo eigenvalor  $E_\alpha$ . Si el eigenestado  $\Xi_\alpha = \mathbf{O}\Psi_\alpha$  es linealmente independiente de  $\Psi_\alpha$ , entonces el eigenvalor  $E_\alpha$  es degenerado.

tos son

$$\mathbf{O}_1 = \mathbf{M}_3 \quad , \quad \mathbf{O}_2 = \mathbf{L}_{12}^2 \quad (1.25)$$

$$\mathbf{O}_1 = \mathbf{M}_3 + a(\mathbf{L}_{12}^2 + \mathbf{L}_{23}^2 + \mathbf{L}_{31}^2) \quad , \quad \mathbf{O}_2 = \mathbf{L}_{12}^2 \quad (1.26)$$

$$\mathbf{O}_1 = \mathbf{L}_{12}^2 + \mathbf{L}_{23}^2 + \mathbf{L}_{31}^2 \quad , \quad \mathbf{O}_2 = \mathbf{L}_{12}^2 \quad (1.27)$$

$$\mathbf{O}_1 = \mathbf{L}_{12}^2 + \mathbf{L}_{23}^2 + \mathbf{L}_{31}^2 \quad , \quad \mathbf{O}_2 = \mathbf{L}_{23}^2 + f\mathbf{L}_{31}^2 \quad (1.28)$$

donde  $a$  y  $f$  son coeficientes reales.

Estos conjuntos de operadores corresponden a separación de variables en coordenadas parabólicas, esferoidales prólatas, esféricas y esferocónicas, respectivamente.

En la Tabla 1.1 se presentan los distintos sistemas coordenados en donde se admite separación de variables para el átomo de hidrógeno. Además se menciona el tipo de solución que se obtiene para cada uno de los distintos sistemas coordenados.

Sist. Coord.	Coordenadas	Función de Onda
Parabólicas $\xi, \eta \geq 0, \phi \in [0, 2\pi)$	$x = \xi\eta \cos \phi,$ $y = \xi\eta \sin \phi,$ $z = \frac{1}{2}(\xi^2 - \eta^2)$	Producto de dos polinomios de Laguerre y una exponencial
Esferoidales Prólata $\xi \in [1, \infty), \eta \in [-1, 1], \phi \in [0, 2\pi)$	$x = \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \phi,$ $y = \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \phi,$ $z = \xi\eta + 1$	Producto de funciones esferoidales de Coulomb y una exponencial
Esféricas $r \geq 0, \theta \in [0, \pi], \phi \in [0, 2\pi)$	$x = r \sin \theta \cos \phi$ $y = r \sin \theta \sin \phi$ $z = r \cos \theta$	Producto de un polinomio de Laguerre y un armónico esférico
Esferocónicas $a^2 + b^2 = 1, \xi_2^2 \leq a^2, \xi_3^2 \leq b^2, r \geq 0$ $a$ y $b$ son constantes	$x = \frac{r}{a} \sqrt{(a^2 - \xi_2^2)(a^2 + \xi_3^2)},$ $y = \frac{r}{b} \sqrt{(b^2 + \xi_2^2)(b^2 - \xi_3^2)},$ $z = \frac{r\xi_2\xi_3}{ab}$	Producto de un polinomio de Laguerre y dos polinomios de Lamé

Tabla 1.1: Separación de variables, en el espacio Euclidiano tridimensional, para el átomo de hidrógeno.

Debido a que el potencial  $V$  solo depende de la distancia  $r$  del electrón al origen de coordenadas, las coordenadas esféricas son las más adecuadas para resolver el problema. En el siguiente párrafo se da la solución al átomo de hidrógeno en coordenadas esféricas  $(r, \theta, \phi)$ .

### Coordenadas esféricas

Considerando coordenadas esféricas para resolver el sistema del átomo de hidrógeno por medio de separación de variables .

La relación entre coordenadas cartesianas y esféricas es la siguiente:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (1.29)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (1.30)$$

$$z = r \cos \theta \quad (1.31)$$

Expresando el Laplaciano en coordenadas esféricas:

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (1.32)$$

La expresión anterior está compuesta de dos partes, una radial, que solo depende de  $r$ , y una angular, que depende de  $(\theta, \phi)$ . La parte angular, la parte entre paréntesis, corresponde al operador  $\mathbf{L}^2$  expresado en coordenadas esféricas<sup>7</sup>. Entonces el Hamiltoniano (1.3) queda expresado finalmente como:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2r^2} \mathbf{L}^2 - \frac{1}{r} \quad (1.33)$$

Así la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno se expresa finalmente

$$\left[ -\frac{1}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2r^2} \mathbf{L}^2 - \frac{1}{r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi). \quad (1.34)$$

Tenemos que las tres componentes del operador de momento angular  $\mathbf{L}$  conmutan con los operadores que tienen dependencia en  $r$ , además conmutan con  $\mathbf{L}^2$ . Las tres componentes de  $\mathbf{L}$  conmutan con el Hamiltoniano, es decir son constantes de movimiento,  $[\mathbf{H}, \mathbf{L}] = 0$ . Además el Hamiltoniano también conmuta con  $\mathbf{L}^2$ .

<sup>7</sup>En el Apéndice B se presenta con más detalle la teoría de momento angular.

Debido que tenemos cuatro constantes de movimiento (las tres componentes del momento angular y el Hamiltoniano), es necesario considerar solo tres. En el caso de coordenadas esféricas se toman  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{L}^2$  y  $\mathbf{L}_z$  como un conjunto de operadores que conmutan entre ellos. Podemos encontrar una base de eigenfunciones comunes a estos tres operadores y que sean solución de la ecuación (1.34). El sistema de ecuaciones diferenciales que se deben resolver son:

$$\mathbf{H}\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (1.35)$$

$$\mathbf{L}^2\psi(r, \theta, \phi) = l(l+1)\psi(r, \theta, \phi) \quad (1.36)$$

$$\mathbf{L}_z\psi(r, \theta, \phi) = m\psi(r, \theta, \phi) \quad (1.37)$$

Pero tenemos que los armónicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$  es la eigenfunción común a los operadores  $\mathbf{L}^2$  y  $\mathbf{L}_z$ . Así que las soluciones (1.35)-(1.37) correspondientes a valores fijos de  $l$  y  $m$ , deben ser productos de una función de que depende solo de  $r$  y de los armónicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$ :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi). \quad (1.38)$$

La función radial  $R(r)$  es solución de la ecuación (1.35).

Expresando la ecuación (1.35) en forma explícita considerando la ecuación (1.36)

$$\left[ -\frac{1}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi). \quad (1.39)$$

Resolviendo la parte ecuación radial tenemos que los soluciones serán

$$R_{n,l}(r) = \left[ \left( \frac{2}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{1/2} \exp(-r/n) \left( \frac{2r}{n} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/n), \quad (1.40)$$

donde  $n$  es número cuántico principal que esta asociado con los eigenvalores de la energía,  $E = -1/(2n^2)$ , y  $L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/n)$  son los polinomios asociados de Laguerre de orden  $n_r = n - l - 1$ .

Así finalmente las eigenfunciones del átomo de hidrógeno en coordenadas esféricas son:

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= \left[ \left( \frac{2}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{1/2} \exp(-r/n) \left( \frac{2r}{n} \right)^l \times \\ &\quad \times L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/n)Y_l^m(\theta, \phi), \end{aligned} \quad (1.41)$$

con  $0 \leq l \leq n - 1$  y  $-l \leq m \leq l$ .

## 1.4. Clasificación de eigenestados reales

La existencia de eigenvalores degenerados de la energía significa que combinaciones lineales de las correspondientes eigenfunciones son soluciones de la ecuación de Schrödinger. En general las eigenfunciones son complejas pero gracias a la degeneración podemos obtener eigenfunciones **reales** por medio de combinaciones lineales.

En la expresión (1.41) se presenta de forma explícita las eigenfunciones del átomo de hidrógeno en coordenadas esféricas. La función radial  $R_{n,l}(r)$  es real, mientras que la parte angular dada por los armónicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , exceptuando  $m = 0$ , es una función compleja de  $\phi$

$$Y_l^m(\theta, \phi) = P_l^m(\cos \theta)e^{im\phi} \quad (1.42)$$

donde  $P_l^m(\cos \theta)$  son las funciones de Legendre<sup>8</sup> asociadas, estas funciones son reales en su argumento  $\cos \theta$ .

Una forma aceptada para construir eigenfunciones **reales**, para cualquier  $n$  y  $l$  con  $m \neq 0$ , es tomar la combinación lineal de las eigenfunciones  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$  y  $\psi_{n,l,-m}(r, \theta, \phi)$ . Las eigenfunciones que se obtienen son:

$$\frac{1}{2} \left[ \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) + \psi_{n,l,-m}(r, \theta, \phi) \right] = R_{n,l}(r) F_l^m(\theta) \cos m\phi \quad (1.43)$$

$$\frac{1}{2i} \left[ \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) - \psi_{n,l,-m}(r, \theta, \phi) \right] = R_{n,l}(r) F_l^m(\theta) \sin m\phi. \quad (1.44)$$

Las eigenfunciones (1.43) y (1.44) tienen la ventaja de tener un número cuántico principal  $n$  y una dependencia angular  $l$  bien definidos. En el caso de  $m$ , el número cuántico magnético, no hay un valor definido, sin embargo si tienen un valor de  $|m|$  bien definido.

El considerar las eigenfunciones **reales** nos da una nueva forma de clasificarlas. Claramente podemos clasificar las eigenfunciones con respecto a los números cuánticos  $n$ ,  $l$ , el valor absoluto de  $m$  y si la función es *par* o *impar* en el argumento  $\phi$ :

$$\cos(-m\phi) = \cos(m\phi) \quad \text{par} \quad (1.45)$$

$$\sin(-m\phi) = -\sin(m\phi) \quad \text{impar.} \quad (1.46)$$

Por cuestiones prácticas llamaremos "Paridad",  $P$ , a esta clasificación, si la función es *par* o *impar* en su argumento  $\phi$  con valores  $P = \pm$  respectivamente.

<sup>8</sup>En el Apéndice B se presenta con mas detalle las funciones de Legendre asociadas.

Así finalmente tendremos que la clasificación de las eigenfunciones **reales** del átomo de hidrógeno en coordenadas esféricas estará dada por los números cuánticos  $(n, l, \lambda, P)$ , donde  $\lambda = |m|$  con  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $0 \leq l \leq n - 1$ ,  $0 \leq \lambda \leq l$  y  $P = \pm$ .

### 1.4.1. Notación

En este trabajo se utiliza la notación espectroscópica para clasificar la eigenfunciones reales del átomo de hidrógeno. Por cuestiones históricas, las letras del alfabeto están asociadas con los diferentes valores de  $l$ . La clasificación es la siguiente:

$l$	0	1	2	3	4	6...
	s	p	d	f	g	h

a esta notación se le llama *notación espectroscópica*. La notación espectroscópica etiqueta las subcapas por la correspondiente  $n$  seguida de una letra que caracteriza el valor de  $l$ . Así la clasificación estará dada como  $(1s)$ ,  $(2s)$ ,  $(2p)$ ,  $(3s)$ ,  $\dots$

En la tabla (1.2) se muestra un ejemplo de la notación espectroscópica de las eigenfunciones reales del átomo de hidrógeno, además se muestra la degeneración parcial y total correspondiente a cada eigenvalor de la energía.

## 1.5. Superficies nodales

En el caso del átomo de hidrógeno es fácil describir las superficies nodales de las eigenfunciones reales en coordenadas esféricas. Debido a la separación de variables tenemos que el total de las superficies nodales estará dado por el producto de las superficies nodales de cada una de las funciones de las variables  $(r, \theta, \phi)$ .

Para eigenfunciones del mismo eigenvalor de la energía  $n$  tienen  $n - 1$  superficies nodales, de las cuales

- $n - l - 1$  son esferas concéntricas ( $r = \text{const.}$ )
- $l - \lambda$  conos ( $\theta = \text{const.}$ )
- $\lambda$  planos que pasan por el origen ( $\phi = \text{const.}$ ).

n	$l$	Nomenclatura	$E_n$	deg. parcial	deg. total
1	0	1s	-1/2	1	1
2	0	2s	-1/8	1	4
	1	2p		3	
3	0	3s	-1/18	1	9
	1	3p		3	
	2	3d		5	
4	0	4s	-1/50	1	16
	1	4p		3	
	2	4d		5	
	3	4f		7	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Tabla 1.2: Clasificación y niveles de energía de las eigenfunciones reales del átomo de hidrógeno.

# Capítulo 2

## Observaciones importantes

En este capítulo se presentan algunas observaciones importantes hechas para el sistema a tratar.

### 2.1. Rotaciones, combinaciones y parámetros

Todo el formalismo de la teoría de rotaciones puede ser usado bajo la clasificación usada en este estudio,  $(\lambda, P)$ . Esto corresponde a hacer un cambio de base, de número cuántico magnético  $m$  a la base con  $\lambda$  y paridad  $P$ , esto es  $m \rightarrow (\lambda, P)$ .

Consideremos eigenestados degenerados  $\phi_i$ ,  $1 \leq i \leq n^2$ , correspondientes a un eigenvalor de la energía  $n$ . Tomemos combinaciones lineales reales de estas eigenfunciones.

$$\psi_n^{(i)} = \sum_{j=1}^{n^2} c_{ij} \phi_{n,l_j,\lambda_j,P_j}^{(j)} \quad (2.1)$$

donde los  $c_{ij}$  son reales. Dado que el sistema es degenerado, estas combinaciones lineales también son eigenfunciones del sistema.

Tomando el hecho que el potencial del sistema  $V(r)$  es Coulombiano, tenemos que es invariante ante rotaciones. Las combinaciones (2.1) están formadas por eigenestados definidos con diferentes valores de  $\lambda$  y diferente paridad  $P$ . Podemos hacer una rotación  $R$  de tal forma que encontremos un sistema de referencia en donde las combinaciones (2.1) solo estén dadas por nuevos eigenestados que tengan el mismo valor de  $\lambda$  y la misma paridad  $P$ . Así que sin pérdida de generalidad se tomará al sistema Euclideo  $\mathbb{R}^3$  como

sistema de referencia.

El hecho que se tengan combinaciones lineales de eigenfunciones con el mismo valor de  $\lambda$  y la misma paridad  $P$  nos permite clasificar las combinaciones con estos parámetros.

Podemos expresar reglas para las combinaciones lineales reales de las eigenfunciones degeneradas. Las reglas para combinar eigenfunciones reales degeneradas serán:

- Mismo número cuántico principal  $n$
- Mismo valor, en valor absoluto, del número cuántico magnético  $\lambda = |m|$
- Eigenfunciones con la misma paridad  $P$

Como consecuencia de lo anterior tenemos que:

- los eigenestados con  $|m| = n - 1$  para una energía dada son invariantes ante la transformación
- las combinaciones  $\psi_n^{(i)}$  tienen una  $\lambda$  bien definida
- las combinaciones  $\psi_n^{(i)}$  tienen una paridad  $P$  bien definida

Así finalmente las combinaciones serán

$$\psi_{n,\lambda_i,P_i}^{(i)} = \sum_{j=1}^{k_{\lambda_i,P_i}} c_{ij} \phi_{n,l_j,\lambda_i,P_i}^{(j)} \quad (2.2)$$

donde  $k_{\lambda_i,P_i}$  es un número que depende de lambda  $\lambda$  y la paridad  $P$  para cada combinación como lo establecen las reglas de combinación.

En la Tabla 2.1 se muestran el número de eigenfunciones y combinaciones para cada valor de  $\lambda$  para una energía dada de acuerdo a la clasificación.

Podemos ver que se cumple con el valor de la degeneración para las combinaciones tomadas

$$2 \sum_{i=1}^{n-1} i + n = n^2 \quad (2.3)$$

Además debemos imponer más condiciones sobre las combinaciones, una condición necesaria es que las combinaciones deben ser ortogonales entre ellas,

$$\langle \psi_{n,\lambda_i,P_i}^{(i)}, \psi_{n,\lambda_j,P_j}^{(j)} \rangle = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

$\lambda =  m $	num. de eigenfunc.	num. de comb.
0	$n$	$n$ de $n$ eigenfunc.
1	$2(n-1)$	$2(n-1)$ de $n-1$ eigenfunc.
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$i$	$2(n-i)$	$2(n-i)$ de $n-i$ eigenfunc.
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$n-1$	2	2 de 1 eigenfunc.
	$\sum = n^2$	

Tabla 2.1: Número de eigenfunciones y combinaciones para  $n$  arbitrario

Otra condición es que las combinaciones estén normalizadas. Sin pérdida de generalidad podemos considerar que uno de los parámetros de cada combinación sea idénticamente uno, en particular consideraremos que  $c_{ii} = 1$ .

Las condiciones anteriores nos permiten reducir el número de parámetros a considerar en cada una de las combinaciones. Escribiendo esto en forma matemática tenemos: Comenzamos tomando el hecho que para cada eigenvalor  $n$  teníamos  $n^4$  parámetros de combinación  $c_{ij}$

- Condiciones por rotación:

$$\text{C.R.} = n(n^2 - n) + \sum_{p=1}^{n-1} 2p(n^2 - p) = \frac{n(n-1)}{3}(3n^2 + n + 1) \quad (2.4)$$

- Condiciones por ortogonalidad:

$$\text{C.O.} = \binom{n}{2} + 2 \underbrace{\sum_{p=2}^{n-1} \binom{p}{2}}_{\text{Si } n \geq 3} \quad (2.5)$$

- Condiciones de normalización:

$$\text{C.N.} = n^2 \quad (2.6)$$

Así finalmente el número de parámetros de combinación para cada eigenvalor  $n$  es:

$$\frac{n}{6}(2n-1)(n-1) \quad (2.7)$$

## 2.2. Subdominios nodales

Retomando las eigenfunciones reales del átomo de hidrógeno considerando la clasificación de las funciones en base al valor absoluto del número cuántico magnético  $\lambda = |m|$ , es importante mencionar algunas observaciones hechas acerca del número de subdominios nodales.

Las eigenfunciones reales del átomo de hidrógeno se pueden clasificar con cuatro números cuánticos,  $(k_1, k_2, k_3, k_4)$ , cada uno de estos depende del sistema coordenado en el que se hace la separación de variables. Uno de los cuatro números cuánticos es el mismo en los cuatro sistemas coordenados,  $\lambda$ , de ahí el hecho de clasificar las funciones con este número cuántico.

El número de subdominios nodales que generan las superficies nodales de las eigenfunciones reales dependen de los números cuánticos en cada sistema coordenado. Los números cuánticos se pueden poner en correspondencia en los cuatro sistemas coordenados. Bastará con considerar un solo sistema coordenado para obtener el número de subdominios que generan las superficies nodales de las eigenfunciones. Tomando coordenadas esféricas se tiene

$$\text{Si } \lambda = 0 \implies \#s.n = (n - l)(l + 1), \quad 0 \leq l \leq n - 1 \quad (2.8)$$

$$\text{Si } \lambda \neq 0 \implies \#s.n = 2(n - l)(l - \lambda + 1), \quad \lambda \leq l \leq n - 1 \quad (2.9)$$

donde  $n$  es el número cuántico principal y  $l$  es el valor del momento angular.

# Capítulo 3

## Caso $n = 2$

Consideremos las eigenfunciones *reales* de átomo de hidrógeno para el número cuántico principal  $n = 2$ . Para este caso se tienen cuatro eigenfunciones degeneradas, ortogonales entre sí, que corresponden a la energía  $E_2 = -1/8$ .

El Teorema de Courant nos dice que para el caso de las eigenfunciones con  $n = 2$ , las superficies nodales dividen al espacio  $\mathbb{R}^3$  en exactamente **dos** subdominios.

Expresando las eigenfunciones no normalizadas en coordenadas cartesianas en la clasificación<sup>1</sup>  $(\lambda, P)$ , donde  $\lambda = |m|$  y  $P = \pm$  la paridad, tenemos:

$$(2s) = e^{-r/2}(2 - r), \quad (0, +) \quad (3.1)$$

$$(2p_x) = e^{-r/2}x, \quad (1, +) \quad (3.2)$$

$$(2p_y) = e^{-r/2}y, \quad (1, -) \quad (3.3)$$

$$(2p_z) = e^{-r/2}z, \quad (0, +) \quad (3.4)$$

con

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Las superficies nodales para cada uno de los eigenestados son:

- $\frac{(2s)}{\text{Esfera de radio } r = 2}$
- $\frac{(2p_x)}{\text{Plano } x = 0}$

---

<sup>1</sup>La clasificación se da en la sección 1.4

- $\frac{(2p_y)}{\text{Plano } y = 0}$
- $\frac{(2p_z)}{\text{Plano } z = 0}$

Debido a la degeneración de los estados podemos hacer combinaciones lineales reales de las eigenfunciones correspondientes a este nivel de energía ( $n = 2$ ). Las combinaciones se harán en base a las reglas dadas en la sección (2.1) donde se establece que solo se combinan eigenfunciones con el mismo valor de  $\lambda$  y la misma paridad  $P$ .

Consideramos las combinaciones lineales reales  $(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$  de las cuatro eigenfunciones  $[(2s), (2p_x), (2p_y), (2p_z)]$ . Podemos expresar las combinaciones  $(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$  en forma matricial,

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 & \alpha_{14} \\ 0 & \alpha_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} & 0 \\ \alpha_{41} & 0 & 0 & \alpha_{44} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} (2s) \\ (2p_x) \\ (2p_y) \\ (2p_z) \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

donde las  $\alpha$ 's son reales. Los elementos cero de la matriz corresponden al hecho que solo las eigenfunciones con el mismo valor de  $\lambda$  y la misma paridad  $P$  se combinan.

Sin pérdida de generalidad tomamos  $\alpha_{ii} = 1, i = 1, 2, 3, 4$ , como condición de normalización. Las combinaciones  $(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$  deben ser ortogonales y como consecuencia de esto se sigue  $\alpha_{14} + \alpha_{41} = 0$ . Llamando  $\alpha_{14} \equiv \alpha$ . Reescribiendo (3.5), finalmente tenemos

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\alpha & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} (2s) \\ (2p_x) \\ (2p_y) \\ (2p_z) \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

### 3.1. Estados $(1, \pm)$

Consideremos las combinaciones  $\psi_2$  y  $\psi_3$  de la ecuación (3.6). Estas corresponden a los estados  $(2p_x)$  del tipo  $(1, +)$  y  $(2p_y)$  del tipo  $(1, -)$  respectivamente. Estos estados permanecen sin combinarse. Las superficies nodales de estos estados son los planos  $x = 0$  para la eigenfunción  $(2p_x)$  y  $y = 0$  para la eigenfunción  $(2p_y)$ . Los planos dividen al dominio  $\mathbb{R}^3$  en **dos** subdominios.

### 3.2. Estados (0, +)

Hay dos estados con  $\lambda = 0$  y  $P = +$ ,  $(2s)$  y  $(2p_z)$ . Consideremos las combinaciones  $\psi_1$  y  $\psi_4$  de la ecuación (3.6) claramente son combinaciones lineales de las eigenfunciones  $(2s)$  y  $(2p_z)$ . Expresándolas en forma matricial

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha \\ -\alpha & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} (2s) \\ (2p_z) \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Las combinaciones  $\psi_1$  y  $\psi_2$  como función de  $\alpha$  escritas explícitamente son:

$$\psi_1 = (2s) + \alpha(2p_z) = e^{-r/2}[2 - r + \alpha z] \quad (3.8)$$

$$\psi_4 = -\alpha(2s) + (2p_z) = e^{-r/2}[-\alpha(2 - r) + z] \quad (3.9)$$

Los puntos donde se anulan las eigenfunciones forman las superficies nodales. Las superficies nodales evolucionan como función del parámetro  $\alpha$ . Las ecuaciones de las superficies, para las combinaciones son:

$$\psi_1 : 2 - r + \alpha z = 0 \quad (3.10)$$

$$\psi_4 : -\alpha(2 - r) + z = 0 \quad (3.11)$$

Podemos ver de las ecuaciones (3.10) y (3.11) que hay simetrías en  $(x, y) \rightarrow (\pm x, \pm y)$ ,  $(x, y) \rightarrow (y, x)$  y  $(\alpha, z) \rightarrow (-\alpha, -z)$ . Lo anterior nos dice que las superficies son de revolución y el eje  $z$  es eje de simetría, además tenemos que hay simetrías de reflexión de las superficies sobre el plano  $x - y$ . Por lo tanto bastará con hacer un estudio de las superficies para los valores no negativos de  $\alpha$ ,  $\alpha \geq 0$ .

Otro aspecto relevante es que podemos expresar la superficie nodal de la eigenfunción  $\psi_4$  en términos de  $\psi_1$  mediante una inversión del espacio seguida de una reflexión, esto es tomar  $\alpha \rightarrow -1/\alpha$  en  $\psi_1$ . Así que bastará con hacer el estudio de las superficies nodales de una sola de las combinaciones.

Además las ecuaciones (3.10) y (3.11) nos dan condiciones adicionales para las superficies. Del hecho que  $r \geq 0$  se sigue

$$\psi_1 : 2 + \alpha z \geq 0 \quad (3.12)$$

$$\psi_4 : 2\alpha - z > 0 \quad \text{Si } \alpha > 0 \quad \text{ó} \quad 2\alpha - z < 0 \quad \text{Si } \alpha < 0 \quad (3.13)$$

Para hacer un estudio bastará considerar una sección de las superficies,  $y = 0$ . Así expresando las ecuaciones (3.10) y (3.11) en forma polinomial en

$(x, z)$  tenemos finalmente:

$$\psi_1 : (\alpha^2 - 1)z^2 + 4\alpha z - x^2 + 4 = 0 \quad (3.14)$$

$$\psi_4 : (1 - \alpha^2)z^2 - 4\alpha z - \alpha^2 x^2 + 4\alpha^2 = 0 \quad (3.15)$$

Las ecuaciones (3.14) y (3.15) definen curvas cuádricas en el plano  $(x, z)$ . Debido a que existe una clasificación de las cuádricas es posible hacer un estudio analítico de la evolución de las curvas nodales de las combinaciones como función del parámetro  $\alpha$ .

Los puntos a considerar en el estudio son:

- Puntos de intersección de la curva con los ejes  $x$  y  $z$
- Puntos extremos y su evolución como función del parámetro  $\alpha$
- Puntos de intersección entre las curvas nodales y los ángulos que forman
- Número de subdominios generados por las curvas nodales

### 3.2.1. Estado $\psi_1$

Bajo la condición (3.10) la ecuación (3.14) define una curva cuádrica. La evolución del parámetro  $\alpha$  indica que tipo de cuádrica es. Hay tres casos diferentes:

- $\alpha^2 - 1 < 0$

En este caso la ecuación (3.14) se transforma en

$$\left(z - \frac{2\alpha}{1 - \alpha^2}\right)^2 + \frac{x^2}{1 - \alpha^2} = \frac{4}{(1 - \alpha^2)^2} \quad (3.16)$$

La ecuación (3.16) describe a una **elipse** a lo largo del eje  $z$ . Este comportamiento se conserva para todos los valores de  $\alpha$  que cumplen con la desigualdad  $\alpha^2 < 1$ . El caso particular  $\alpha = 0$  donde la curva nodal es un círculo de radio  $r = 2$ .

- *Intersección de las curvas nodales con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = -\frac{2}{1+\alpha}$	$x = -2$
$z = \frac{2}{1-\alpha}$	$x = 2$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{2}{1+\alpha}$	$x = -\frac{2}{\sqrt{1-\alpha^2}}, \quad z = \frac{2\alpha}{1-\alpha^2}$	Mínimo
$x = 0, \quad z = \frac{2}{1-\alpha}$	$x = \frac{2}{\sqrt{1-\alpha^2}}, \quad z = \frac{2\alpha}{1-\alpha^2}$	Máximo

El comportamiento de los puntos extremos se mantiene para todos los valores de  $\alpha$  reales que cumplen la condición  $\alpha^2 < 1$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
No existen puntos de intersección para este caso.
- *Número de subdominios generado por las curvas nodales*  
Para todos los valores reales de  $\alpha$  que cumplen la condición  $\alpha^2 < 1$  el número de dominios generados por la curva es **dos**.

■  $\alpha^2 - 1 = 0$

En este caso la ecuación (3.14) se transforma en

$$\alpha = -1 \quad : \quad -4z - x^2 + 4 = 0 \quad (3.17)$$

$$\alpha = 1 \quad : \quad 4z - x^2 + 4 = 0 \quad (3.18)$$

Las ecuaciones (3.17) y (3.18) describen a dos **parábolas** sobre el eje  $z$ . La ecuación (3.17) describe una parábola que abre hacia abajo mientras que la ecuación (3.18) describe una parábola que abre hacia arriba.

- *Intersección de las curvas nodales con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 1$ Si $\alpha = 1$	$x = -2$
$z = -1$ Si $\alpha = -1$	$x = 2$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = 1$ Si $\alpha = 1$	Mínimo
$x = 0, \quad z = -1$ Si $\alpha = -1$	Máximo

No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
No existen puntos de intersección para este caso.
- *Número de subdominios generado por las curvas nodales*  
Para estos valores específicos de  $\alpha$  los subdominios generados por las curvas son **dos**.

■  $\alpha^2 - 1 > 0$

En este caso tenemos que la ecuación (3.14) se transforma en

$$\left(z + \frac{2\alpha}{\alpha^2 - 1}\right)^2 - \frac{x^2}{\alpha^2 - 1} = \frac{4}{(\alpha^2 - 1)^2} \quad (3.19)$$

La ecuación (3.19) describe a una **hipérbola** sobre el eje  $z$ , la rama que cumple con la condición (3.12) que nos dice que para  $\alpha < -1$  tenemos la rama de la hipérbola que abre hacia abajo y para el caso  $\alpha > 1$  tenemos la rama de la hipérbola que abre hacia arriba. Este comportamiento se conserva para todos los valores de  $\alpha$  que cumplen con la desigualdad  $\alpha^2 > 1$  y con la condición extra  $\alpha$  finita. Cuando  $\alpha \rightarrow \pm\infty$  las hipérbolas se degeneran a la recta  $z = 0$ .

- *Intersección de las curvas nodales con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = -\frac{2}{\alpha+1}$ si $\alpha < -1$	$x = -2$
$z = -\frac{2}{\alpha-1}$ si $\alpha > 1$	$x = 2$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, z = -\frac{2}{\alpha-1}$ si $\alpha > 1$	Mínimo
$x = 0, z = -\frac{2}{\alpha+1}$ si $\alpha < -1$	Máximo

El comportamiento de los puntos extremos se conserva para todos los valores de  $\alpha$  que cumplen con la desigualdad  $\alpha^2 > 1$  y con la condición extra  $\alpha$  finita. No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
No existen puntos de intersección para este caso.
- *Número de subdominios generados por las curvas nodales*  
Para todos los valores que cumplen con la desigualdad el número de dominios generados por las curvas son **dos**, incluyendo el caso límite.

### 3.2.2. Resumen

Tenemos que al considerar combinaciones lineales reales de las eigenfunciones degeneradas del átomo de hidrógeno para el nivel de energía  $n = 2$ , las superficies nodales son cónicas de tres tipos, **elipsoides**, **paraboloides** e **hiperboloides** de dos ramas (solo una de las ramas es considerada).

Las cónicas están dadas como función del parámetro  $\alpha$ . El parámetro de combinación  $\alpha \in \mathbb{R}$  está dividido en tres subdominios de variación,  $\alpha^2 < 1$ ,  $\alpha^2 = 1$  y  $\alpha^2 > 1$ , para cada tipo de superficie. Tenemos que en algunos casos hay un subdominio compacto y otro no compacto; en otros casos se tienen dos subdominios no compactos.

Dado que las superficies son cónicas podemos obtener una completa sobre ellas. En particular podemos calcular la excentricidad de las curvas como función del parámetro  $\alpha$

$$\text{excentricidad} = \begin{cases} \sqrt{1 - (\alpha - 1)^2} & \text{Si } \alpha^2 \in [0, 1) \\ \sqrt{1 + (\alpha - 1)^2} & \text{Si } \alpha^2 \in [1, \infty). \end{cases}$$

Todas las superficies nodales dividen al espacio  $\mathbb{R}^3$  en **dos** subdominios, de acuerdo con lo predicho por el Teorema de Courant.

### 3.2.3. Gráficas de los estados (0, +)

En esta sección se muestran las evoluciones de las curvas nodales asociadas a las superficies ( $y = 0$ ) de la combinación  $\psi_1$  como función del parámetro  $\alpha$ . Las curvas se presentan en el plano  $(x, z)$  bajo la misma escala.

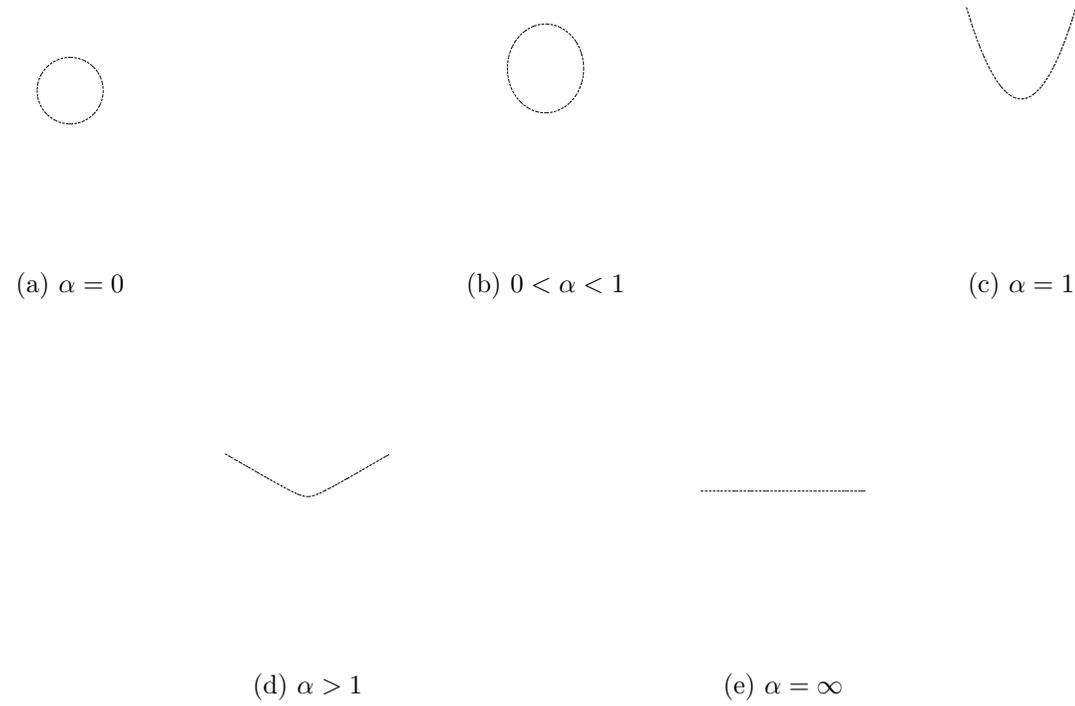


Figura 3.1: Evolución de las curvas nodales de la combinación  $\psi_1$  como función del parámetro  $\alpha$ . La escala es la misma para todas las figuras.

# Capítulo 4

## Caso $n = 3$

Consideremos las eigenfunciones *reales* del número cuántico principal  $n = 3$  del átomo de hidrógeno. Para este caso se tienen nueve eigenfunciones degeneradas, ortogonales entre sí, que corresponden a la energía  $E_2 = -1/18$ .

El Teorema de Courant nos dice que para el caso de las eigenfunciones con  $n = 3$ , las superficies nodales dividen al espacio  $\mathbb{R}^3$  en no más de **seis** subdominios.

Expresando las eigenfunciones no normalizadas en coordenadas cartesianas en la clasificación<sup>1</sup>  $(\lambda, P)$ , donde  $\lambda = |m|$  y  $P = \pm$  la paridad, tenemos:

$$(3s) = e^{-r/3}(27 - 18r + 2r^2), \quad (0, +) \quad (4.1)$$

$$(3p_x) = e^{-r/3}(6 - r)x, \quad (1, +) \quad (4.2)$$

$$(3p_y) = e^{-r/3}(6 - r)y, \quad (1, -) \quad (4.3)$$

$$(3p_z) = e^{-r/3}(6 - r)z, \quad (0, +) \quad (4.4)$$

$$(3d_{x^2-y^2}) = e^{-r/3}(x^2 - y^2), \quad (2, +) \quad (4.5)$$

$$(3d_{xy}) = e^{-r/3}xy, \quad (2, -) \quad (4.6)$$

$$(3d_{xz}) = e^{-r/3}xz, \quad (1, +) \quad (4.7)$$

$$(3d_{yz}) = e^{-r/3}yz, \quad (1, -) \quad (4.8)$$

$$(3d_{z^2}) = e^{-r/3}(2z^2 - x^2 - y^2), \quad (0, +) \quad (4.9)$$

con

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Las superficies nodales para cada uno de los eigenestados son:

---

<sup>1</sup>La clasificación se da en la sección 1.4

- $(3s)$   
Esferas concéntricas de radios  $r = \frac{3}{2}(3 - \sqrt{3})$ ,  $r = \frac{3}{2}(3 + \sqrt{3})$
- $(3p_x)$   
Esfera de radio  $r = 6$  y plano  $x = 0$
- $(3p_y)$   
Esfera de radio  $r = 6$  y plano  $y = 0$
- $(3p_z)$   
Esfera de radio  $r = 6$  y plano  $z = 0$
- $(3d_{x^2-y^2})$   
Planos  $x = -y$ ,  $x = y$
- $(3d_{xy})$   
Planos  $x = 0$ ,  $y = 0$
- $(3d_{xz})$   
Planos  $x = 0$ ,  $z = 0$
- $(3d_{yz})$   
Planos  $y = 0$ ,  $z = 0$
- $(3d_{z^2})$   
Conos  $z = \pm \sqrt{\frac{x^2+y^2}{2}}$

Debido a la degeneración de los estados podemos hacer combinaciones lineales reales de las eigenfunciones correspondientes a este nivel de energía ( $n = 3$ ). Las combinaciones se harán en base a las reglas dadas en la sección (2.1) donde se establece que solo se combinan eigenfunciones con el mismo valor de  $\lambda$  y la misma paridad  $P$ . Así se tendrán tres estados degenerados con  $(0, +)$ , dos estados con  $(1, +)$  y dos con  $(1, -)$  y un estado con  $(2, +)$  y uno con  $(2, -)$ .

Consideramos las combinaciones lineales reales  $(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_9)$  de las nueve eigenfunciones originales  $[(3s), (3p_x), (3p_y), \dots, (3d_{z^2})]$ . Podemos expresar las combinaciones  $(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_9)$  en forma matricial,

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \\ \phi_6 \\ \phi_7 \\ \phi_8 \\ \phi_9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 & \alpha_{14} & \alpha_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{28} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{39} \\ \alpha_{41} & 0 & 0 & \alpha_{44} & \alpha_{45} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{51} & 0 & 0 & \alpha_{54} & \alpha_{55} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{66} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{77} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{82} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{88} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{93} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{99} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} (3s) \\ (3p_x) \\ (3p_y) \\ (3p_z) \\ (3d_{z^2}) \\ (3d_{x^2-y^2}) \\ (3d_{xy}) \\ (3d_{xz}) \\ (3d_{yz}) \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

donde las  $\alpha$ 's son reales. Los elementos cero de la matriz corresponden al hecho que solo las eigenfunciones con el mismo valor de  $\lambda$  y la misma paridad  $P$  se combinan.

Sin pérdida de generalidad tomamos  $\alpha_{ii} = 1$ ,  $i = 1, 2, \dots, 9$ , como condición de normalización. Las combinaciones  $(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_9)$  deben ser ortogonales y como consecuencia de esto se sigue

$$\alpha_{28} + \alpha_{82} = 0 \quad (4.11)$$

$$\alpha_{39} + \alpha_{93} = 0 \quad (4.12)$$

$$\alpha_{14} + \alpha_{41} + \alpha_{15}\alpha_{45} = 0 \quad (4.13)$$

$$\alpha_{15} + \alpha_{51} + \alpha_{14}\alpha_{54} = 0 \quad (4.14)$$

$$\alpha_{41}\alpha_{51} + \alpha_{45} + \alpha_{54} = 0 \quad (4.15)$$

## 4.1. Estados $(2, \pm)$

Consideremos las combinaciones  $\phi_6$  y  $\phi_7$  de la ecuación (4.10). Estas corresponden al estado  $(3d_{x^2-y^2})$  del tipo  $(2, +)$  y al estado  $(3d_{xy})$  del tipo  $(2, -)$ . Estos estados permanecen sin combinarse. Las superficies nodales de estos estados son los planos  $x = \pm y$  para la eigenfunción  $(3d_{x^2-y^2})$  y los planos  $x = 0$  y  $y = 0$  para la eigenfunción  $(3d_{xy})$ . Por cada estado los planos nodales dividen al dominio  $\mathbb{R}^3$  en **cuatro** subdominios.

## 4.2. Estados $(1, \pm)$

Hay cuatro estados con  $\lambda = 1$  dos con  $P = +$ ,  $(3p_x)$  y  $(3d_{xz})$  y dos con  $P = -$ ,  $(3p_y)$  y  $(3d_{yz})$ . Consideremos las combinaciones  $\phi_2$ ,  $\phi_3$ ,  $\phi_8$  y  $\phi_9$  de la ecuación (4.10). Expresándolas en forma matricial y considerando las condiciones de ortogonalidad (4.11) y (4.12), tenemos

$$\begin{pmatrix} \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_8 \\ \phi_9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \alpha_{28} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \alpha_{39} \\ -\alpha_{28} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -\alpha_{39} & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} (3p_x) \\ (3p_y) \\ (3d_{xz}) \\ (3d_{yz}) \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

Llamando  $\alpha_2 \equiv \alpha_{28}$  y  $\alpha_3 \equiv \alpha_{39}$ . Reescribiendo las combinaciones (4.16) explícitamente:

$$\phi_2 = (3p_x) + \alpha_2(3d_{xz}) = e^{-r/3}[(6-r)x + \alpha_2(xz)] \quad (1, +) \quad (4.17)$$

$$\phi_3 = (3p_y) + \alpha_3(3d_{yz}) = e^{-r/3}[(6-r)y + \alpha_3(yz)] \quad (1, -) \quad (4.18)$$

$$\phi_8 = -\alpha_2(3p_x) + (3d_{xz}) = e^{-r/3}[-\alpha_2(6-r)x + xz] \quad (1, +) \quad (4.19)$$

$$\phi_9 = -\alpha_3(3p_y) + (3d_{yz}) = e^{-r/3}[-\alpha_3(6-r)y + yz] \quad (1, -) \quad (4.20)$$

De las ecuaciones anteriores podemos ver que esencialmente hay dos combinaciones ya que basta con hacer un cambio de variables  $x \rightarrow y$  en los estados definidos por las ecuaciones (4.17) y (4.19), del tipo  $(1, +)$ , para obtener los otros dos estados definidos por las ecuaciones (4.18) y (4.20) del tipo  $(1, -)$ . Bastará con considerar dos de las combinaciones y estudiarlas. Tomando  $\phi_2$  y  $\phi_8$  para hacer el estudio. Las superficies nodales tenemos

$$\phi_2 : x(6-r + \alpha_2 z) = 0 \quad (4.21)$$

$$\phi_8 : x[-\alpha_2(6-r) + z] = 0 \quad (4.22)$$

De las (4.21) y (4.22) podemos ver que hay simetrías en  $(x, y) \rightarrow (\pm x, \pm y)$ ,  $(x, y) \rightarrow (y, x)$  y  $(\alpha_2, z) \rightarrow (-\alpha_2, -z)$ . Lo anterior nos dice que las superficies son de revolución y el eje  $z$  es eje de simetría, además tenemos que hay simetrías de reflexión de las superficies sobre el plano  $x - y$ . Por lo tanto bastará con hacer un estudio de las superficies para los valores no negativos de  $\alpha_2$ ,  $\alpha_2 \geq 0$ .

Otro aspecto relevante es que podemos expresar la superficie nodal de la eigenfunción  $\phi_8$  en términos de  $\phi_2$  mediante una inversión del espacio seguida

de una reflexión, esto es tomar  $\alpha_2 \rightarrow -1/\alpha_2$  en  $\phi_2$ . Así que bastará con hacer el estudio de las superficies nodales de una sola de las combinaciones.

Además las ecuaciones (4.21) y (4.22) nos dan condiciones adicionales para las superficies. Del hecho que  $r \geq 0$  se sigue

$$\phi_2 : 6 + \alpha_2 z \geq 0 \quad (4.23)$$

$$\phi_8 : 6\alpha_2 - z > 0 \quad \text{si } \alpha_2 > 0 \quad \text{ó} \quad 6\alpha_2 - z < 0 \quad \text{si } \alpha_2 < 0 \quad (4.24)$$

Dado que las superficies son de revolución bastará considerar una sección de las superficies,  $y = 0$ . Así expresando las ecuaciones (4.21) y (4.22) en forma de polinomial en  $(x, z)$  tenemos finalmente:

$$\phi_2 : x^2[x^2 + (1 - \alpha_2^2)z^2 - 12\alpha_2 z - 36] = 0 \quad (4.25)$$

$$\phi_8 : x^2[\alpha_2^2 x^2 + (\alpha_2^2 - 1)z^2 + 12\alpha_2 z - 36\alpha_2] = 0 \quad (4.26)$$

Las ecuaciones (4.25) y (4.26) definen curvas cuádricas cortadas por la recta  $x = 0$ .

Las características de las curvas nodales, que estudiaremos explícitamente, son:

- Puntos de intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$
- Puntos extremos y su evolución como función de los parámetros de combinación
- Puntos de intersección entre las curvas nodales y los ángulos que forman
- Número de subdominios generados por las curvas nodales

### 4.2.1. Estado $\phi_2$

Bajo la condición (4.21) la ecuación (4.25) define un polinomio de cuarto grado en  $(x, z)$  factorizado por un monomio y un polinomio ambos de segundo grado. Las curvas nodales generadas son la recta  $x = 0$  y una curva cuádrica. La evolución del parámetro  $\alpha_2$  indica que tipo de cuádrica es la curva. Hay tres casos diferentes:

- $\alpha_2^2 - 1 < 0$

En este caso la ecuación (4.25) se transforma en

$$\left(z - \frac{6\alpha_2}{1 - \alpha_2^2}\right)^2 + \frac{x^2}{1 - \alpha_2^2} = \frac{36}{(1 - \alpha_2^2)^2} \quad (4.27)$$

La ecuación (4.27) describe a una **elipse** a lo largo del eje  $z$ . Este comportamiento se conserva para todos los valores de  $\alpha_2$  que cumplen con la desigualdad  $\alpha_2^2 < 10$ . Con el caso particular  $\alpha_2 = 0$  donde la curva nodal es un círculo de radio  $r = 6$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = -\frac{6}{1+\alpha_2}$	$x = -6$
$z = \frac{6}{1-\alpha_2}$	$x = 6$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{6}{1+\alpha_2}$	$x = -\frac{6}{\sqrt{1-\alpha_2^2}}, \quad z = \frac{6\alpha_2}{1-\alpha_2^2}$	Mínimo
$x = 0, \quad z = \frac{6}{1-\alpha_2}$	$x = \frac{6}{\sqrt{1-\alpha_2^2}}, \quad z = \frac{6\alpha_2}{1-\alpha_2^2}$	Máximo
$\alpha_2^2 - 1 < 0$		

El comportamiento de los puntos extremos se mantiene para todos los valores de  $\alpha_2$  que cumplen la desigualdad  $\alpha_2^2 < 1$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Los puntos de intersección del elipsoide con el plano  $x = 0$  generan la elipse

$$\left(z - \frac{6\alpha_2}{1-\alpha_2^2}\right)^2 + \frac{y^2}{1-\alpha_2^2} = \frac{36}{(1-\alpha_2^2)^2} \quad (4.28)$$

todos los puntos de esta elipse son puntos de intersección. El ángulo formado entre los puntos de intersección de las superficies es  $\pi/2$ .

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

Para todos los valores de  $\alpha_2$  que cumplen la desigualdad  $\alpha_2^2 < 1$ , el número de subdominios generados por las superficies y cortados por el plano son **cuatro**.

- $\alpha_2^2 - 1 = 0$

En este caso la ecuación (4.25) se transforma en

$$\alpha_2 = -1 \quad : \quad 12z + x^2 - 36 = 0 \quad (4.29)$$

$$\alpha_2 = 1 \quad : \quad -12z + x^2 - 36 = 0 \quad (4.30)$$

Las ecuaciones (4.29) y (4.30) describen a dos **parábolas** sobre el eje  $z$ . La ecuación (4.29) describe una parábola que abre hacia abajo mientras que la ecuación (4.30) describe una parábola que abre hacia arriba.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 3$ Si $\alpha_2 = -1$	$x = -2$
$z = -3$ Si $\alpha_2 = 1$	$x = 2$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, z = -3$ Si $\alpha_2 = 1$	Mínimo
$x = 0, z = 3$ Si $\alpha_2 = -1$	Máximo

El comportamiento es único para estos valores específicos de  $\alpha_2$ . No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Los puntos de intersección del paraboloides con el plano  $x = 0$  generan la parábolas

$$\alpha_2 = -1 : 12z + y^2 - 36 = 0 \quad (4.31)$$

$$\alpha_2 = 1 : -12z + y^2 - 36 = 0 \quad (4.32)$$

todos los puntos de estas parábolas son puntos de intersección. El ángulo formado entre los puntos de intersección de las superficies es  $\pi/2$ .

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

Para estos valores específicos de  $\alpha_2$  se cumple que el número de subdominios generados por los paraboloides y el plano  $x = 0$  son **cuatro**.

- $\alpha_2^2 - 1 > 0$

En este caso la ecuación (4.25) se transforma en

$$\left(z + \frac{6\alpha_2}{\alpha_2^2 - 1}\right)^2 - \frac{x^2}{\alpha_2^2 - 1} = \frac{36}{(\alpha_2^2 - 1)^2} \quad (4.33)$$

La ecuación anterior describe a una **hipérbola** sobre el eje  $z$ , la rama que cumple con la condición (4.23) que nos dice que para  $\alpha_2 < -1$  tenemos la rama de la hipérbola que abre hacia abajo y para el caso  $\alpha_2 > 1$  tenemos la rama de la hipérbola que abre hacia arriba. Este comportamiento se conserva para todos los valores de  $\alpha_2$  que cumplen con la desigualdad  $\alpha_2 > 1$  y la condición extra  $\alpha$  finita. Cuando  $\alpha_2 \rightarrow \pm\infty$  las hipérbolas se degeneran a la recta  $z = 0$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = -\frac{6}{\alpha_2+1}$ si $\alpha_2 < -1$	$x = -6$
$z = -\frac{6}{\alpha_2-1}$ si $\alpha_2 > 1$	$x = 6$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, z = -\frac{6}{\alpha_2-1}$ si $\alpha_2 > 1$	Mínimo
$x = 0, z = -\frac{6}{\alpha_2+1}$ si $\alpha_2 < -1$	Máximo

El comportamiento de los puntos extremos se conserva para todos los valores de  $\alpha_2$  que cumplen con la condición. No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Los puntos de intersección del hiperboloide con el plano  $x = 0$  generan la hipérbola

$$\left(z + \frac{6\alpha_2}{\alpha_2^2 - 1}\right)^2 - \frac{y^2}{\alpha_2^2 - 1} = \frac{36}{(\alpha_2^2 - 1)^2} \quad (4.34)$$

Todos los puntos de esta hipérbola, que solo es una rama, son puntos de intersección. El ángulo formado entre los puntos de intersección de las superficies es  $\pi/2$ .

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

Para todos los valores que cumplen con la condición, el número de subdominios generados por las superficies y cortados por el plano  $x = 0$  es de **cuatro**.

### 4.2.2. Resumen

Tenemos que al considerar combinaciones lineales reales de las eigenfunciones del átomo de hidrógeno para el nivel de energía  $n = 3$  del tipo  $(1, \pm)$ , las superficies nodales son cónicas de tres tipos, elipsoides, paraboloides e hiperboloides de dos ramas (solo una de las ramas es considerada) cortadas por un plano,  $x = 0$  para las del tipo  $(1, +)$  ó  $y = 0$  para las del tipo  $(1, -)$ .

Las cónicas están dadas como función del parámetro  $\alpha_2$ . El parámetro de combinación  $\alpha_2 \in \mathbb{R}$  está dividido en tres subdominios de variación,  $\alpha_2^2 < 1$ ,  $\alpha_2^2 = 1$  y  $\alpha_2^2 > 1$ , para cada tipo de superficie. Todas las superficies dividen al espacio  $\mathbb{R}^3$  en **cuatro** subdominios. Tenemos que en algunos casos hay dos subdominios compactos y dos no compactos; en otros casos se tienen cuatro subdominios no compactos.

Dado que las superficies son cónicas podemos obtener una completa sobre ellas. En particular podemos calcular la excentricidad de las curvas como función del parámetro  $\alpha_2$

$$\text{excentricidad} = \begin{cases} \sqrt{1 - (\alpha_2 - 1)^2} & \text{Si } \alpha_2^2 \in [0, 1) \\ \sqrt{1 + (\alpha_2 - 1)^2} & \text{Si } \alpha_2^2 \in [1, \infty). \end{cases}$$

El estudio anterior para  $\phi_2$  y  $\phi_8$  es igualmente válido para las combinaciones  $\phi_3$  y  $\phi_9$  ya que, gracias a la simetría  $x \leftrightarrow y$  en las ecuaciones, el comportamiento es exactamente el mismo y solo basta con tomar  $x \leftrightarrow y$ .

### 4.2.3. Gráficas $(1, \pm)$

En las siguientes páginas se muestra la evolución de las curvas nodales para la combinación  $\phi_2$  como función del parámetro  $\alpha_2$ . Hay que mencionar que estas evoluciones corresponderían de igual forma para la combinación  $\phi_3$ . Las curvas se presentan en el plano  $(x, z)$  ya que se considera  $y = 0$ . La escala es la misma para todas las figuras.



Figura 4.1: Evolución de las curvas nodales de la combinación  $\phi_2$  como función del parámetro  $\alpha_2$ . La escala es la misma para todas las figuras.

### 4.3. Estados (0, +)

Consideremos las combinaciones lineales reales  $(\phi_1, \phi_4, \phi_5)$  de las eigenfunciones  $[(3s), (3p_z), (3d_{z^2})]$  de la ecuación (4.10). Podemos expresar las combinaciones  $(\phi_1, \phi_4, \phi_5)$  en forma matricial,

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha_{14} & \alpha_{15} \\ \alpha_{41} & 1 & \alpha_{45} \\ \alpha_{51} & \alpha_{54} & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} (3s) \\ (3p_z) \\ (3d_{z^2}) \end{bmatrix} \quad (4.35)$$

donde las  $\alpha$ 's son reales. Las combinaciones  $(\phi_1, \phi_4, \phi_5)$  deben ser ortogonales, las condiciones de ortogonalidad están dadas por las ecuaciones (4.13), (4.14) y (4.15). Estas ecuaciones son linealmente independientes, así que podemos tomar cualquiera tres parámetros como arbitrarios.

Este caso es muy complicado para estudiar. La complejidad técnica no permite estudiar el problema general de tres parámetros arbitrarios. Consideraremos algunas situaciones particulares en donde uno o dos parámetros de la combinación permanecen fijos o iguales a cero.

#### 4.3.1. (3s) fijo

Suponemos que el estado (3s) no se combine con otros estados. Esto impone condiciones sobre los parámetros de la matriz de la ecuación (4.35). Se tiene

$$\alpha_{14} = \alpha_{15} = 0. \quad (4.36)$$

De las condiciones de ortogonalidad (4.13)-(4.15) se sigue

$$\begin{aligned} \alpha_{41} &= 0 \\ \alpha_{51} &= 0 \\ \alpha_{45} + \alpha_{54} &= 0 \end{aligned} \quad (4.37)$$

Sea  $\alpha_{45}$  arbitrario. Las combinaciones  $\phi_4$  y  $\phi_5$  escritas explícitamente como función de  $\alpha_{45}$  son:

$$\phi_4 = (3p_z) + \alpha_{45}(3d_{z^2}) = e^{-r/3}[(6-r)z + \alpha_{45}(2z^2 - x^2 - y^2)] \quad (4.38)$$

$$\phi_5 = -\alpha_{45}(3p_z) + (3d_{z^2}) = e^{-r/3}[-\alpha_{45}(6-r)z + 2z^2 - x^2 - y^2] \quad (4.39)$$

Los puntos donde se anulan las eigenfunciones forman superficies. Las ecuaciones de las superficies para las combinaciones son

$$\phi_4 : (6 - r)z + \alpha_{45}(2z^2 - x^2 - y^2) = 0 \quad (4.40)$$

$$\phi_5 : -\alpha_{45}(6 - r)z + 2z^2 - x^2 - y^2 = 0 \quad (4.41)$$

De las ecuaciones (4.40) y (4.41) podemos ver que hay simetrías en  $(x, y) \rightarrow (\pm x, \pm y)$ ,  $(x, y) \rightarrow (y, x)$  y  $(\alpha_{45}, z) \rightarrow (-\alpha_{45}, -z)$ . Las superficies son de revolución y el eje  $z$  es el eje de simetría, además tenemos que hay simetrías de reflexión de las superficies sobre el plano  $x - y$ . Por lo tanto bastará con hacer un estudio de las superficies para los valores no negativos de  $\alpha_{45}$ ,  $\alpha_{45} \geq 0$ .

Otro aspecto relevante es que podemos expresar la superficie nodal de la combinación  $\phi_5$  en términos de  $\phi_4$  mediante una inversión del espacio seguida de una reflexión, esto es tomar  $\alpha_{45} \rightarrow -1/\alpha_{45}$  en  $\phi_4$ .

Así que bastará con hacer el estudio de las superficies nodales de una sola de las combinaciones y además bastará con considerar una sección de las superficies,  $y = 0$ . Expresando las ecuaciones (4.40), (4.41) de las superficies en forma polinomial en  $(x, z)$ , tenemos:

$$\begin{aligned} \phi_4 : \alpha_{45}^2 x^4 + (4\alpha_{45}^2 - 1)z^4 - (4\alpha_{45}^2 + 1)x^2 z^2 - 12\alpha_{45} x^2 z \\ + 24\alpha_{45} z^3 + 36z^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$\begin{aligned} \phi_5 : x^4 + (4 - \alpha_{45}^2)z^4 - (4 + \alpha_{45}^2)x^2 z^2 + 12\alpha_{45} x^2 z \\ - 24\alpha_{45} z^3 + 36\alpha_{45}^2 z^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

Las ecuaciones (4.42) y (4.43) son polinomios en  $(x, z)$  de orden cuatro (cuárticas) y no existe clasificación de estas curvas, sin embargo podemos estudiarlas.

### Estado $\phi_4$

La ecuación (4.40) nos da condiciones adicionales sobre las regiones de existencia en el plano  $(x, z)$  de las curvas nodales, estas condiciones son

$$\begin{aligned} 2\alpha_{45}z^2 - \alpha_{45}x^2 + 6z \leq 0 \quad \text{si } z \leq 0 \\ 2\alpha_{45}z^2 - \alpha_{45}x^2 + 6z \geq 0 \quad \text{si } z \geq 0 \end{aligned} \quad (4.44)$$

Dado que la ecuación (4.42) es un polinomio de orden cuatro en  $(x, z)$  habrá cuatro curvas nodales pero las condiciones (4.44) restringen a sólo dos curvas.

A partir de la ecuación (4.42) podemos hacer un estudio de la combinación  $\phi_4$ .

El comportamiento de las curvas nodales esta dado en función del parámetro de combinación  $\alpha_{45}$  y se mantienen para ciertos intervalos y valores específicos.

Se considerará solo valores no negativos de  $\alpha_{45}$  ya que el comportamiento de las curvas para  $\alpha_{45} < 0$  es una reflexión sobre el eje  $x$  de las curvas consideradas.

■  $\alpha_{45} = 0$

Para este valor tenemos que la combinación se reduce al estado ( $3p_z$ ) y sus superficies nodales son una esfera de radio  $r = 6$  y el plano  $z = 0$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son  $z = \pm 6$  y  $x = \pm 6$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, z = -6$	$x = -6, z = 0$	Mínimo
$x = 0, z = 6$	$x = 6, z = 0$	Máximo

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Los puntos de intersección de la esfera de radio  $r = 6$  centrada en el origen y el plano  $z = 0$  generan un círculo centrado en el origen con radio  $r = 6$  en el plano  $(x, y)$ . El ángulo formado entre los puntos de intersección de las curvas es  $\pi/2$ .

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

Para este valor específico de  $\alpha_{45}$  el número de subdominios generado por la intersección de la esfera y el plano  $z = 0$  es **cuatro**.

■  $0 < \alpha_{45} < \frac{1}{2}$

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas una curva abierta que existe para  $z < 0$  y una curva cerrada para  $z \geq 0$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = -\frac{6}{2\alpha_{45}+1}$	$x = 0$
$z = 0$	
$z = -\frac{6}{2\alpha_{45}-1}$	

- *Topología de las curvas nodales*

Las curvas generadas para estos valores de  $\alpha_{45}$  están dadas por una polinomio de orden cuatro, para este tipo de curvas no existe clasificación. Numéricamente podemos hacer una representación gráfica de las curvas.

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas, una cerrada que existe para  $z \geq 0$  y una abierta que existe para  $z < 0$ . El círculo y la recta cortante se degeneran en estas dos curvas. La curva abierta tiene un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{12\alpha_{45}^2 + 1} - 4\alpha_{45}^2 - 1}{2(1 - 4\alpha_{45}^2)}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.45)$$

Este comportamiento se mantiene para la curva abierta.

Además podemos ver que en el caso límite cuando  $\alpha_{45} \rightarrow 1/2$  el comportamiento asintótico se conserva y tenemos

$$\text{Si } \alpha_{45} \rightarrow 1/2 \Rightarrow z \rightarrow \pm \frac{1}{\sqrt{8}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.46)$$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{6}{2\alpha_{45}+1}$ $x = 0, \quad z = 0$	Mínimos
$x = -\frac{12\sqrt{1-4\alpha_{45}^2}}{1+12\alpha_{45}}, \quad z = -\frac{24\alpha_{45}}{1+12\alpha_{45}^2}$ $x = \frac{12\sqrt{1-4\alpha_{45}^2}}{1+12\alpha_{45}}, \quad z = -\frac{24\alpha_{45}}{1+12\alpha_{45}^2}$ $x = 0, \quad z = \frac{6}{2\alpha_{45}+1}$	Máximos

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , para la curva cerrada. Es posible obtenerlos numéricamente.

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para los valores de  $\alpha_{45}$  que cumplen con la desigualdad no hay intersección entre las curvas.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
Para los valores de  $\alpha_{45}$  que cumplen con la desigualdad, el número de subdominios generados por las superficies es **tres**.

■  $\alpha_{45} = \frac{1}{2}$

Para este valor específico de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas abiertas.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = -3$	$x = 0$
$z = 0$	$x = 0$

- *Topología de las curvas nodales*

Para este valor de  $\alpha_{45}$  las dos curvas son abiertas. Una curva se encuentra para valores de  $z \geq 0$  y su mínimo está en el origen. La otra curva se encuentra para valores de  $z < 0$ .

Tenemos que la curva cerrada generada para los valores de  $\alpha_{45}$ ,  $0 < \alpha_{45} < 1/2$ , evoluciona en una curva abierta.

La curva abierta que existe para  $z < 0$  tiene un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \frac{1}{\sqrt{8}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.47)$$

- *Puntos Extremos*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = 0$	Mínimo
$x = 0, \quad z = -3$	Máximo

Para este valor específico de  $\alpha_{45}$  no hay puntos extremos para la representación de las curvas  $x = x(z)$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para este valor específico de  $\alpha_{45}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generados por las superficies es **tres**.

■  $\alpha_{45} > \frac{1}{2}$

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas abiertas.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = -\frac{6}{2\alpha_{45}+1}$	$x = 0$
$z = 0$	$x = 0$

- *Topología de las curvas nodales*

Tenemos dos curvas abiertas. Una curva se encuentra para valores de  $z \geq 0$  y su mínimo esta en el origen. La otra curva se encuentra para valores de  $z < 0$ . La curva abierta que existe para los valores de  $z < 0$  tiene un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{12\alpha_{45}^2 + 1} - 4\alpha_{45}^2 - 1}{2(1 - 4\alpha_{45}^2)}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.48)$$

La curva abierta que existe para los valores de  $z > 0$  tiene un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{12\alpha_{45}^2 + 1} + 4\alpha_{45}^2 + 1}{2(4\alpha_{45}^2 - 1)}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.49)$$

Además podemos ver que el en caso límite cuando  $\alpha_{45} \rightarrow +\infty$  el comportamiento asintótico se conserva y además se cumple para las dos curvas abiertas.

$$\text{Si } \alpha_{45} \rightarrow +\infty \Rightarrow z \rightarrow \pm \frac{1}{\sqrt{2}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.50)$$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = 0$	Mínimo
$x = 0, \quad z = -\frac{6}{2\alpha_{45}+1}$	Máximo

Para este valor específico de  $\alpha_{45}$  no hay puntos extremos para la representación de las curva  $x = x(z)$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  que cumplen con la desigualdad no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generados por las superficies es **tres**.

## Resumen

Tenemos que al considerar combinaciones lineales reales de las eigenfunciones del átomo de hidrógeno para el nivel de energía  $n = 3$  del tipo (0, +), considerando que el estado (3s) no se combina, tenemos superficies que no están dentro de una clasificación.

Las superficies de la combinación están dadas como función del parámetro  $\alpha_{45}$ . El dominio de variación del parámetro  $\alpha_{45}$  está esencialmente dividido en dos,  $0 < \alpha_{45} < 1/2$  y  $\alpha > 1/2$ .

Las superficies dividen al espacio  $\mathbb{R}^3$ , en general, en **tres** subdominios excepto para el valor de  $\alpha_{45} = 0$ , donde el dominio principal es dividido en **cuatro** subdominios.

## Gráficas (0, +), (3s) fijo

En las siguientes páginas se muestra la evolución de las curvas nodales para la combinación  $\phi_4$  como función del parámetro  $\alpha_{45}$ . Las curvas están en el plano  $(x, z)$  ya que se consideró  $y = 0$ . La escala es la misma para todas las figuras.

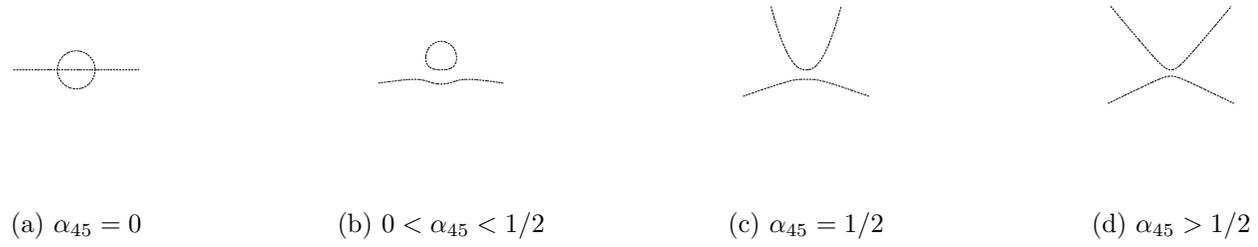


Figura 4.2: Evolución de las curvas nodales de la combinación  $\phi_4$  como función del parámetro  $\alpha_{45}$ . La escala es la misma para todas las figuras.

### 4.3.2. $(3p_z)$ fijo

Suponemos que el estado  $(3p_z)$  no se combine con los otros estados. Esto impone condiciones sobre los parámetros de la matriz de la ecuación (4.35). En este caso tenemos que

$$\alpha_{41} = \alpha_{45} = 0 \quad (4.51)$$

y de las condiciones de ortogonalidad (4.13)-(4.15) se sigue

$$\begin{aligned} \alpha_{14} &= 0 \\ \alpha_{54} &= 0 \\ \alpha_{15} + \alpha_{51} &= 0 \end{aligned} \quad (4.52)$$

Sea  $\alpha_{15}$  arbitrario. Las combinaciones  $\phi_1$  y  $\phi_5$  escritas explícitamente como función de  $\alpha_{15}$  son:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= (3s) + \alpha_{15}(3d_{z^2}) \\ &= e^{-r/3}[27 - 18r + 2r^2 + \alpha_{15}(2z^2 - x^2 - y^2)] \end{aligned} \quad (4.53)$$

$$\begin{aligned} \phi_7 &= -\alpha_{15}(3s) + (3d_{z^2}) \\ &= e^{-r/3}[-\alpha_{15}(27 - 18r + 2r^2) + 2z^2 - x^2 - y^2]. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Los puntos donde se anulan las eigenfunciones forman superficies. Las ecuaciones de las superficies para las combinaciones son

$$\phi_1 : 27 - 18r + 2r^2 + \alpha_{15}(2z^2 - x^2 - y^2) = 0 \quad (4.55)$$

$$\phi_7 : -\alpha_{15}(27 - 18r + 2r^2) + 2z^2 - x^2 - y^2 = 0 \quad (4.56)$$

De las ecuaciones anteriores podemos ver que hay simetrías en  $(x, y, z) \rightarrow (\pm x, \pm y, \pm z)$  y  $(x, y) \rightarrow (y, x)$ . Las superficies son de revolución y el eje  $z$  es el eje de simetría.

Otro aspecto relevante es que podemos expresar la superficie nodal de la combinación  $\phi_7$  en términos de  $\phi_1$  mediante una inversión del espacio seguida de una reflexión, esto es tomar  $\alpha_{15} \rightarrow -1/\alpha_{15}$  en  $\phi_1$ .

Para hacer un estudio de las superficies bastará con considerar una sección de las superficies,  $y = 0$ . entonces expresando las ecuaciones (4.55) y (4.56) de las superficies en forma polinomial en  $(x, z)$  tenemos:

$$\begin{aligned} \phi_1 : (2 - \alpha_{15})^2 x^4 + 4(\alpha_{15} + 1)^2 z^4 + 4(2 + \alpha_{15} - \alpha_{15}^2) x^2 z^2 \\ - 54(\alpha_{15} + 4)x^2 - 108(2 - \alpha_{15})z^2 + 729 = 0 \end{aligned} \quad (4.57)$$

$$\begin{aligned} \phi_7 : (2\alpha_{15} + 1)^2 x^4 + 4(1 - \alpha_{15})^2 z^4 + 4(-1 - \alpha_{15} + 2\alpha_{15}^2) x^2 z^2 \\ + 54\alpha_{15}(1 - 4\alpha_{15})x^2 - 108\alpha_{15}(1 + 2\alpha_{15})z^2 + 729\alpha_{15}^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.58)$$

Las ecuaciones anteriores son polinomios en  $(x, z)$  de orden cuatro (cuárticas) y no existe clasificación de estas curvas, sin embargo podemos estudiarlas.

### Estado $\phi_1$

La ecuación (4.55) nos da una condición sobre las regiones de existencia en el plano  $(x, z)$  de las curvas nodales. La condición es

$$(2 - \alpha_{15})x^2 + 2(1 + \alpha_{15})z^2 + 27 \geq 0 \quad (4.59)$$

Dado que la ecuación (4.57) es un polinomio de orden cuatro en  $(x, z)$  habrá cuatro curvas nodales pero la condición (4.59) restringe a solo dos curvas.

A partir de la ecuación (4.57) podemos hacer un estudio de la combinación  $\phi_1$ .

El comportamiento de las superficies nodales está dado en función del parámetro de combinación  $\alpha_{15}$  y se mantienen para ciertos intervalos y valores específicos. En este caso tenemos que  $\alpha_{15} \in \mathbb{R}$ .

- $\alpha_{15} \leq -(4 + 3\sqrt{2})$

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas abiertas, las curvas son simétricas respecto al eje  $x$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los únicos puntos de intersección con los ejes son  $(x = 0, z = \pm \frac{3(3 - \sqrt{3 - 6\alpha_{15}})}{2(1 + \alpha_{15})})$ .

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  tenemos dos curvas abiertas, una para valores de  $z > 0$ , curva convexa y otra para valores de  $z < 0$ , curva cóncava, simétricas con respecto del eje  $x$ . Tienen un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{\alpha_{15} - 2}{2(\alpha_{15} + 1)}}x, \quad |x| \rightarrow \infty. \quad (4.60)$$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = \frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	Mínimo
$x = 0, \quad z = -\frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	Máximo

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay puntos extremos para la representación de la curva  $x = x(z)$ .

- *Puntos de intersección entre superficies*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las superficies.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $-(4 + 3\sqrt{2}) < \alpha_{15} < -1$

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas abiertas, las curvas son simétricas respecto al eje  $x$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son  $(x = 0, z = \pm \frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})})$ .

- *Topología de las curvas nodales*

Para este valor de  $\alpha_{15}$  tenemos dos curvas abiertas, una para valores de  $z > 0$  y otra para valores de  $z < 0$ , simétricas con respecto del eje  $x$ .

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  el comportamiento de las curvas es similar que en el intervalo anterior excepto por el hecho que el mínimo (curva para  $z > 0$ ) y máximo (curva para  $z < 0$ ) de las curvas se rompen en: Un máximo y dos mínimos (curva para  $z > 0$ ) y en dos máximos y un mínimo (curva para  $z < 0$ ). Tienen un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{\alpha_{15} - 2}{2(\alpha_{15} + 1)}} x, \quad |x| \rightarrow \infty. \quad (4.61)$$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = \pm 3\sqrt{\frac{\alpha_{15}^2 + 8\alpha_{15} - 2}{(\alpha_{15} - 2)^2 \alpha_{15}}}, \quad z = \sqrt{\frac{\alpha_{15} + 1}{(2 - \alpha_{15})\alpha_{15}}}$ $x = 0, \quad z = -\frac{3(3 - \sqrt{3 - 6\alpha_{15}})}{2(1 + \alpha_{15})}$	Mínimos
$x = \pm 3\sqrt{\frac{\alpha_{15}^2 + 8\alpha_{15} - 2}{(\alpha_{15} - 2)^2 \alpha_{15}}}, \quad z = -\sqrt{\frac{\alpha_{15} + 1}{(2 - \alpha_{15})\alpha_{15}}}$ $x = 0, \quad z = \frac{3(3 - \sqrt{3 - 6\alpha_{15}})}{2(1 + \alpha_{15})}$	Máximos

Los puntos extremos con  $x \neq 0$  evolucionan en puntos de intersección de las curvas, además estos puntos no son continuos en sus derivadas parciales cuando  $\alpha_{15} \rightarrow -1$ .

Los puntos extremos con  $x = 0$  tienen el mismo comportamiento para todos los valores de  $\alpha_{15}$  en el intervalo.

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay puntos extremos para la representación de la curva  $x = x(z)$ .

- *Puntos de intersección entre las superficies*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $\alpha_{15} = -1$

Para este valor específico de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas abiertas, las curvas son simétricas respecto al eje  $x$ . Estas curvas se pueden factorizar como dos parábolas.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son  $(x = 0, z = \pm 3/2)$  y  $(x = \pm 3, z = 0)$ .

- *Topología de las curvas nodales*

Para este valor específico de  $\alpha_{15}$  tenemos que las dos curvas que se tenían para los valores  $-(4 + 3\sqrt{3})\alpha < -1$  evolucionan de tal forma que los mínimos (para la curva en  $z > 0$ ) y los máximos (para la curva en  $z < 0$ ) se tocan en  $z = 0$ .

Además se tiene que estas curvas se pueden factorizar en dos parábolas que se intersectan, una parábola que abre hacia arriba en el eje  $z$  y otra parábola que abre hacia abajo.

$$(x^2 + 6z - 9)(x^2 - 6z - 9) = 0. \quad (4.62)$$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = \frac{3(3-\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	Mínimo
$x = 0, \quad z = -\frac{3(3-\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	Máximo

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay puntos extremos para la representación de la curva  $x = x(z)$ .

- *Puntos de intersección entre superficies*

Los puntos de intersección de los paraboloides generan un círculo que se encuentra en el plano  $z = 0$

$$\rho = \sqrt{x^2 + y^2} = 3. \quad (4.63)$$

El ángulo formado entre los puntos de intersección de las curvas es  $\pi/2$ .

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **cuatro**.

- $-1 < \alpha_{15} < -1/4$

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas cerradas, una curva dentro de la otra, sin intersectarse.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son

$x = 0$	$z = 0$
$z = \pm \frac{3(3-\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \pm \frac{3(3-\sqrt{3}+3\alpha_{15})}{\alpha_{15}-2}$
$z = \pm \frac{3(3+\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \pm \frac{3(3+\sqrt{3}+3\alpha_{15})}{\alpha_{15}-2}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  tenemos que las parábolas que se tienen para el valor  $\alpha_{15} = -1$  se rompen en los puntos de intersección, además cada una de las parábolas se unen en el infinito. De lo anterior se tienen dos curvas cerradas una dentro de la otra. Las curvas tienen varios puntos extremos, los puntos extremos para  $z = 0$  evolucionan en puntos de intersección de las curvas cuando  $\alpha_{15} \rightarrow -1$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0,$ $z = -\frac{3(3+\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2},$ $z = 0$	Mínimos
$x = 0,$ $z = -\frac{3(3-\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = -\frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2},$ $z = 0$	
$x = 0,$ $z = -\frac{3(3+\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = -\sqrt{\frac{2\alpha_{15}}{2\alpha_{15}(\alpha_{15}+1)}},$ $z = \pm\frac{3}{2}\sqrt{\frac{2+7\alpha_{15}-4\alpha_{15}^2}{(1+\alpha_{15})^2\alpha_{15}}}$	Máximos
$x = 0,$ $z = \frac{3(3+\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = -\frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2},$ $z = 0$	
$x = 0,$ $z = \frac{3(3-\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2},$ $z = 0$	
$x = 0,$ $z = -\frac{3(3+\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \sqrt{\frac{2\alpha_{15}}{2\alpha_{15}(\alpha_{15}+1)}},$ $z = \pm\frac{3}{2}\sqrt{\frac{2+7\alpha_{15}-4\alpha_{15}^2}{(1+\alpha_{15})^2\alpha_{15}}}$	

Los puntos de intersección entre las parábolas evolucionan en puntos extremos de las dos curvas cerradas (los puntos extremos para  $x = 0$ ).

- *Puntos de intersección entre las superficies*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las superficies.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $-1/4 \leq \alpha_{15} < 0$

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas cerradas, una curva dentro de la otra, sin intersectarse.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son

$x = 0$	$z = 0$
$z = \pm \frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \pm \frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}$
$z = \pm \frac{3(3+\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \pm \frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  tenemos que las curvas cerradas que se tenían para los valores  $-1 < \alpha_{15} < -1/4$  cambian de forma. Los puntos extremos de la curva  $x = x(z)$  para  $z \neq 0$  desaparecen.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, z = -\frac{3(3+\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = -\frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0$	Mínimos
$x = 0, z = -\frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = -\frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0$	
$x = 0, z = \frac{3(3+\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0$	Máximos
$x = 0, z = \frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0$	

Los puntos de intersección entre las parábolas evolucionan en puntos extremos de las dos curvas cerradas (los puntos extremos para  $x = 0$ ).

- *Puntos de intersección entre las superficies*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

■  $\alpha_{15} = 0$

Para este valor tenemos que la combinación se reduce al estado (3s) y sus superficies nodales son dos esferas concéntricas de radios  $r = 3(3 - \sqrt{3})/2$  y  $r = 3(3 + \sqrt{3})/2$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son  $z = \pm 3(3 - \sqrt{3})/2$ ,  $z = \pm 3(3 + \sqrt{3})/2$ ,  $x = \pm 3(3 - \sqrt{3})/2$  y  $x = \pm 3(3 + \sqrt{3})/2$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{3(3+\sqrt{3})}{2}$	$x = -\frac{3(3+\sqrt{3})}{2}, \quad z = 0$	Mínimo
$x = 0, \quad z = \frac{3(3+\sqrt{3})}{2}$	$x = \frac{3(3+\sqrt{3})}{2}, \quad z = 0$	Máximo

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para este valor específico de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generados por las superficies es **tres**.

■  $0 < \alpha_{15} \leq -4 + 3\sqrt{2}$

Para este valor tenemos dos curvas cerradas, una curva dentro de la otra, sin intersectarse.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son

$x = 0$	$z = 0$
$z = \pm \frac{3(3-\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \pm \frac{3(3-\sqrt{3}+3\alpha_{15})}{\alpha_{15}-2}$
$z = \pm \frac{3(3+\sqrt{3}-6\alpha_{15})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \pm \frac{3(3+\sqrt{3}+3\alpha_{15})}{\alpha_{15}-2}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  tenemos que los círculos concéntricos que se tenían para el valor  $\alpha_{15} = 0$  cambian de forma. Se tienen curvas cerradas alargadas sobre el eje  $x$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, z = -\frac{3(3+\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = -\frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0$	Mínimos
$x = 0, z = -\frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = -\frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0$	
$x = 0, z = \frac{3(3+\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0$	Máximos
$x = 0, z = \frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0$	

- *Puntos de intersección entre las superficies*  
Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.
- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

■  $-4 + 3\sqrt{2} < \alpha_{15} < 1/2$

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas cerradas, una curva dentro de la otra, sin intersectarse.

- *Intersección de las curvas con los ejes x y z*  
Los puntos de intersección con los ejes son

$x = 0$	$z = 0$
$z = \pm \frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \pm \frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}$
$z = \pm \frac{3(3+\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$	$x = \pm \frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}$

- *Topología de las curvas nodales*  
Para estos valores de  $\alpha_{15}$  tenemos que las curvas que se tienen para los valores  $0 < \alpha_{15} < -4 + 3\sqrt{2}$  tienen nuevos puntos extremos, los puntos extremos para  $x = 0$  evolucionan en tres puntos extremos distintos.
- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*  
Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.  
Los puntos extremos para  $x = 0$  de las curvas para los valores de  $0 < \alpha_{15} < -4 + 3\sqrt{2}$  se degeneran en tres puntos extremos. Estos puntos extremos se convierten en uno solo cuando  $\alpha_{15} \rightarrow 0$ , además estos mismos puntos extremos son discontinuos en la primera derivada cuando  $\alpha_{15} \rightarrow 1/2$ .
- *Puntos de intersección entre las superficies*

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, \quad z = \frac{3(3+\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$ $x = 0, \quad z = -\frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$ $x = \pm 3\sqrt{\frac{\alpha_{15}^2+8\alpha_{15}-2}{(\alpha_{15}-2)^2\alpha_{15}}}, \quad z = -\sqrt{\frac{\alpha_{15}+1}{(2-\alpha_{15})\alpha_{15}}}$	$x = -\frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, \quad z = 0$ $x = -\frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, \quad z = 0$	Mínimos
$x = 0, \quad z = -\frac{3(3+\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$ $x = 0, \quad z = \frac{3(3-\sqrt{3-6\alpha_{15}})}{2(1+\alpha_{15})}$ $x = \pm 3\sqrt{\frac{\alpha_{15}^2+8\alpha_{15}-2}{(\alpha_{15}-2)^2\alpha_{15}}}, \quad z = \sqrt{\frac{\alpha_{15}+1}{(2-\alpha_{15})\alpha_{15}}}$	$x = \frac{3(3+\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, \quad z = 0$ $x = \frac{3(3-\sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, \quad z = 0$	Máximos

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

■  $\alpha_{15} = 1/2$

Para este valor específico de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas cerradas que se intersectan.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*   
Los puntos de intersección con los ejes son  $(x = 0, z = \pm 3)$  y  $(x = \pm 3(2 \pm \sqrt{2}), z = 0)$ .
- *Topología de las curvas nodales*  
Para este valor específico de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas cerradas que se intersectan en los puntos  $(x = 0, \pm 3)$ . Las curvas son simétricas sobre los ejes  $(x, z)$ .

Además se tienen que estas curvas se pueden factorizar en dos elipses que se intersectan.

$$[(x + 3\sqrt{2})^2 + z^2 - 36][(x - 3\sqrt{2})^2 + z^2 - 36] = 0 \quad (4.64)$$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*  
Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = \pm 3\sqrt{2}, z = -3\sqrt{2}$	$x = -3(2 \pm \sqrt{2}), z = 0$	Mínimos
$x = \pm 3\sqrt{2}, z = 3\sqrt{2}$	$x = 3(2 \pm \sqrt{2}), z = 0$	Máximos

Los puntos extremos para  $x = 0$  de las curvas para los valores de  $-4 + 3\sqrt{2} < \alpha_{15} < 1/2$  se convierten en puntos de intersección entre las curvas, además estos puntos extremos son discontinuos en las primeras derivadas.

- *Puntos de intersección entre las superficies*

Los puntos de intersección de las dos superficies cerradas generan un círculo en el plano  $y = 0$

$$\rho' = \sqrt{x^2 + z^2} = 3. \quad (4.65)$$

El ángulo formado entre los puntos de intersección de las curvas nodales es  $\pi/3$ .

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

■  $1/2 < \alpha_{15} < 2$

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  se tienen dos curvas cerradas separadas.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*   
Los puntos de intersección con los ejes son  $(x = \pm \frac{3(3 \pm \sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0)$ .  
No hay puntos de intersección de las curvas y el eje  $z$ .
- *Topología de las curvas nodales*  
Para estos valores de  $\alpha_{15}$  tenemos que las elipses que se tienen para el valor  $\alpha_{15} = 1/2$  se rompen en los puntos de intersección formando dos curvas cerradas separadas. Estas curvas tienen puntos extremos para  $x = x(z)$  tales que se aproximan a los puntos de intersección de las elipses cuando  $\alpha_{15} \rightarrow 1/2$ .
- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*  
Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.  
Los puntos extremos de la curva  $x = x(z)$  para  $z \neq 0$  de las curvas se degeneran en un solo punto extremo conforme  $\alpha_{15} \rightarrow 2$ .
- *Puntos de intersección entre las superficies*  
Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.
- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **dos**.

■  $\alpha_{15} \geq 2$

Para estos valores se tienen dos curvas abiertas separadas.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*   
Los puntos de intersección con los ejes son  $(x = \pm \frac{3(3 - \sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, z = 0)$ .  
No hay puntos de intersección de las curvas y el eje  $z$ .

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = \pm 3\sqrt{\frac{\alpha_{15}^2 + 8\alpha_{15} - 2}{(\alpha_{15} - 2)^2 \alpha_{15}}}, \quad z = -\sqrt{\frac{\alpha_{15} + 1}{(2 - \alpha_{15})\alpha_{15}}}$	$x = \sqrt{\frac{2\alpha_{15}}{2\alpha_{15}(\alpha_{15} + 1)}}, \quad z = \pm \frac{3}{2}\sqrt{\frac{2 + 7\alpha_{15} - 4\alpha_{15}^2}{(1 + \alpha_{15})^2 \alpha_{15}}}$ $x = -\frac{3(3 \pm \sqrt{3 + 3\alpha_{15}})}{\alpha_{15} - 2}, \quad z = 0$	Mínimos
$x = \pm 3\sqrt{\frac{\alpha_{15}^2 + 8\alpha_{15} - 2}{(\alpha_{15} - 2)^2 \alpha_{15}}}, \quad z = \sqrt{\frac{\alpha_{15} + 1}{(2 - \alpha_{15})\alpha_{15}}}$	$x = -\sqrt{\frac{2\alpha_{15}}{2\alpha_{15}(\alpha_{15} + 1)}}, \quad z = \pm \frac{3}{2}\sqrt{\frac{2 + 7\alpha_{15} - 4\alpha_{15}^2}{(1 + \alpha_{15})^2 \alpha_{15}}}$ $x = \frac{3(3 \pm \sqrt{3 + 3\alpha_{15}})}{\alpha_{15} - 2}, \quad z = 0$	Máximos

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  tenemos que las curvas cerradas que se tenían para los valores  $1/2 < \alpha_{15} < 2$  se rompen en los puntos extremos más alejados del eje  $z$ . Los puntos extremos para  $x = x(z)$  con  $z \neq 0$  se degeneran en un solo punto extremo.

Tienen un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{\alpha_{15} - 2}{2(\alpha_{15} + 1)}} x, \quad |x| \rightarrow \infty. \quad (4.66)$$

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$x = x(z)$	Extremo
$x = \frac{3(3 \pm \sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, \quad z = 0$	Mínimo
$x = -\frac{3(3 \pm \sqrt{3+3\alpha_{15}})}{\alpha_{15}-2}, \quad z = 0$	Máximo

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay puntos extremos para la representación de la curva  $z = z(x)$ .

- *Puntos de intersección entre las superficies*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es dos, pero tenemos que en el caso límite cuando  $\alpha_{15} = \infty$ , tenemos que el número de subdominios generado es **tres**.

## Resumen

Tenemos que al considerar combinaciones lineales reales de las eigenfunciones del átomo de hidrógeno para el nivel de energía  $n = 3$  del tipo (0, +), considerando que el estado ( $3p_z$ ) no se combina con otros estados, tenemos superficies que no están dentro de una clasificación.

Las superficies de la combinación están dadas como función del parámetro  $\alpha_{15}$ . El dominio de variación del parámetro  $\alpha_{15}$  está esencialmente dividido en doce subdominios.

Las superficies dividen al espacio  $\mathbb{R}^3$ , en general, en **tres** subdominios excepto para el valor de  $\alpha_{15} = -1$ , donde el dominio principal es dividido

en **cuatro** subdominios y para los valores  $1/2 < \alpha_{15} < \infty$  donde el dominio principal es dividido en **dos** subdominios.

### **Gráficas $(0, +)$ , $(3p_z)$ fijo**

En las siguientes páginas se muestra la evolución de las curvas de la combinación  $\phi_1$  como función del parámetro  $\alpha_{15}$ . Las curvas están en el plano  $(x, z)$  ya que se consideró  $y = 0$ . La escala es la misma para todas las figuras.

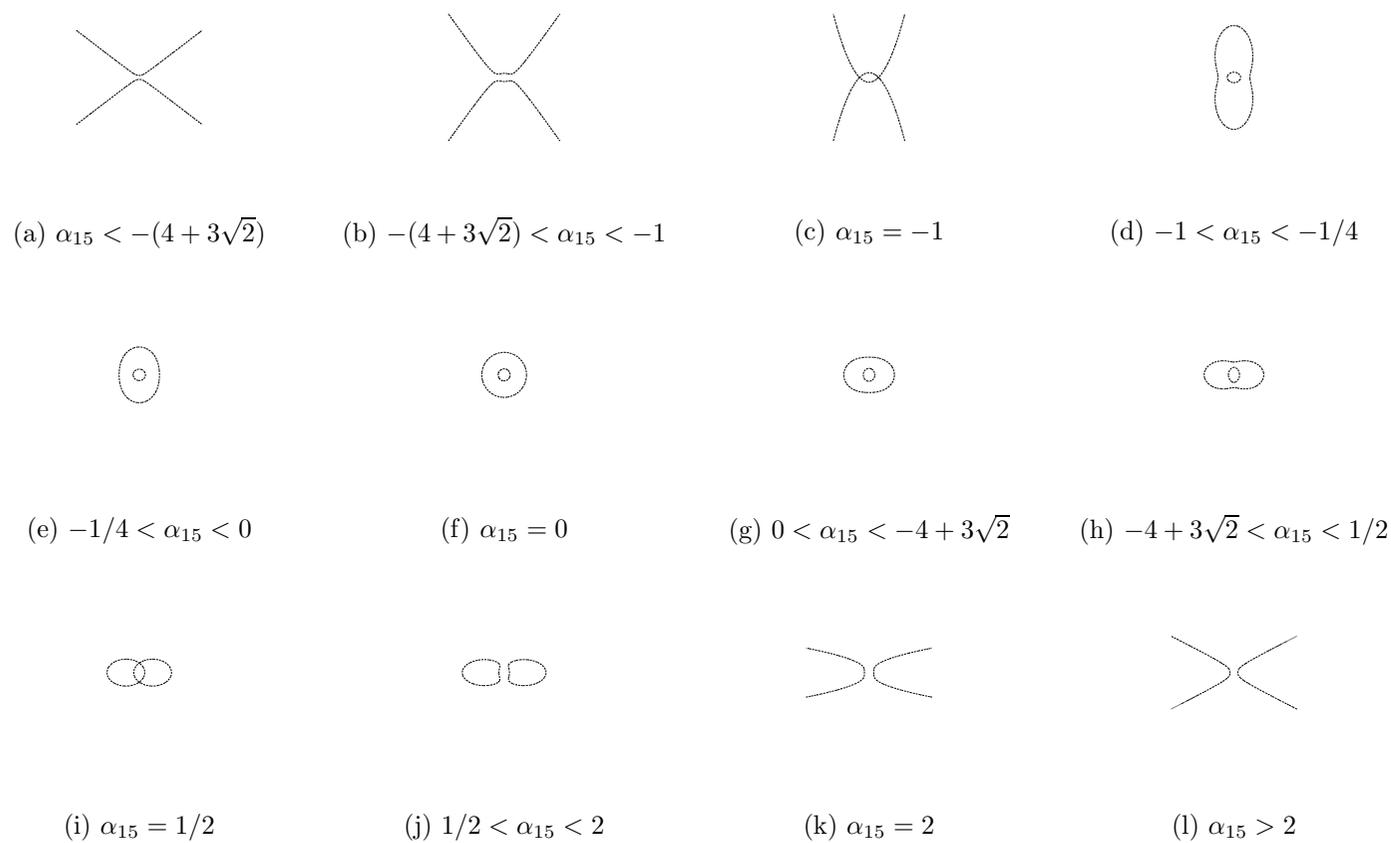


Figura 4.3: Evolución de las curvas nodales de la combinación  $\phi_1$  como función del parámetro  $\alpha_{15}$ . La escala es la misma para todas las figuras.

### 4.3.3. $(3d_{z^2})$ fijo

Suponemos que el estado  $(3d_{z^2})$  no se combine con otros estados. Esto impone condiciones sobre los parámetros de la matriz de la ecuación (4.35). En este caso tenemos que

$$\alpha_{51} = \alpha_{54} = 0 \quad (4.67)$$

y de las condiciones de ortogonalidad (4.13)-(4.15) se sigue

$$\begin{aligned} \alpha_{15} &= 0 \\ \alpha_{45} &= 0 \\ \alpha_{14} + \alpha_{41} &= 0 \end{aligned} \quad (4.68)$$

Sea  $\alpha_{14}$  arbitrario. Las combinaciones  $\phi_1$  y  $\phi_4$  escritas explícitamente como función de  $\alpha_{14}$  son:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= (3s) + \alpha_{14}(3pz) \\ &= e^{-r/3}[27 - 18r + 2r^2 + \alpha_{14}(6 - r)z] \end{aligned} \quad (4.69)$$

$$\begin{aligned} \phi_4 &= -\alpha_{14}(3s) + (3pz) \\ &= e^{-r/3}[-\alpha_{14}(27 - 18r + 2r^2) + (6 - r)z] \end{aligned} \quad (4.70)$$

Los puntos donde se anulan las eigenfunciones forman superficies. Las ecuaciones de las superficies para las combinaciones son

$$\phi_1 : 27 - 18r + 2r^2 + \alpha_{14}(6 - r)z = 0 \quad (4.71)$$

$$\phi_4 : -\alpha_{14}(27 - 18r + 2r^2) + (6 - r)z = 0 \quad (4.72)$$

De las ecuaciones (4.71) y (4.72) podemos ver que hay simetrías en  $(x, y) \rightarrow (\pm x, \pm y)$ ,  $(x, y) \rightarrow (y, x)$  y  $(\alpha_{14}, z) \rightarrow (-\alpha_{14}, -z)$ . Las superficies son de revolución y el eje  $z$  es el eje de simetría, además tenemos que hay simetrías de reflexión de las superficies sobre el plano  $x - y$ . Por lo tanto bastará con hacer un estudio de las superficies para los valores no negativos de  $\alpha_{14}$ ,  $\alpha_{14} \geq 0$ .

Otro aspecto relevante es que podemos expresar la superficie nodal de la combinación  $\phi_4$  en términos de  $\phi_1$  mediante una inversión del espacio seguida de una reflexión, esto es tomar  $\alpha_{14} \rightarrow -1/\alpha_{14}$  en  $\phi_1$ .

Así que bastará con hacer el estudio de las superficies nodales de una sola de las combinaciones y además bastará con considerar una sección de las

superficies,  $y = 0$ . Expresando las ecuaciones (4.71) y (4.72) de las superficies en forma de polinomios en  $(x, z)$  tenemos:

$$\phi_1 : 4x^4 + (4 - \alpha_{14}^2)z^4 + (8 - \alpha_{14}^2)x^2z^2 - 12\alpha_{14}x^2z - 12\alpha_{14}z^3 - 216x^2 + 36(\alpha_{14}^2 - 6)z^2 + 324\alpha_{14}z + 729 = 0 \quad (4.73)$$

$$\phi_4 : 4 - \alpha_{14}^2x^4 + (1 - 4\alpha_{14}^2)z^4 + (1 - 8\alpha_{14}^2)x^2z^2 - 12\alpha_{14}x^2z - 12\alpha_{14}z^3 + 216\alpha_{14}^2x^2 - 36(1 - 6\alpha_{14}^2)z^2 + 324\alpha_{14}z - \alpha_{14}729 = 0 \quad (4.74)$$

Las ecuaciones (4.73) y (4.74) son polinomios en  $(x, z)$  de orden cuatro (cuárticas) y no existe clasificación de estas curvas, sin embargo podemos estudiarlas.

### Estado $\phi_1$

La ecuación (4.71) nos da condiciones sobre las regiones de existencia en el plano  $(x, z)$  de las curvas nodales, estas condiciones son

$$\begin{aligned} 2(x^2 + z^2) + 6\alpha_{14}z + 27 &\leq 0 & \text{si } \alpha_{14}z + 18 &\leq 0 \\ 2(x^2 + z^2) + 6\alpha_{14}z + 27 &\geq 0 & \text{si } \alpha_{14}z + 18 &\geq 0 \end{aligned} \quad (4.75)$$

Dado que la ecuación (4.73) es un polinomio de orden cuatro en  $(x, z)$  habrá cuatro curvas nodales pero las condiciones (4.75) restringen a solo dos curvas.

A partir de la ecuación (4.73) podemos hacer un estudio de la combinación  $\phi_1$ . El comportamiento de las curvas nodales está dado en función del parámetro de combinación  $\alpha_{14}$  y se mantienen para ciertos intervalos y valores específicos.

Se considerará solo valores no negativos de  $\alpha_{14}$  ya que el comportamiento de las curvas para  $\alpha_{14} < 0$  es una reflexión sobre el eje  $x$  de las curvas consideradas.

- $\alpha_{14} = 0$

Para este valor tenemos que la combinación se reduce al estado (3s) y sus superficies nodales son dos esferas concéntricas de radios  $r = 3(3 - \sqrt{3})/2$  y  $r = 3(3 + \sqrt{3})/2$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son  $z = \pm 3(3 - \sqrt{3})/2$ ,  $z = \pm 3(3 + \sqrt{3})/2$ ,  $x = \pm 3(3 - \sqrt{3})/2$  y  $x = \pm 3(3 + \sqrt{3})/2$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{3(3 \pm \sqrt{3})}{2}$	$x = -\frac{3(3 \pm \sqrt{3})}{2}, \quad z = 0$	Mínimo
$x = 0, \quad z = \frac{3(3 \pm \sqrt{3})}{2}$	$x = \frac{3(3 \pm \sqrt{3})}{2}, \quad z = 0$	Máximo

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para este valor específico de  $\alpha_{14}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generados por las superficies es **tres**.

- $0 < \alpha_{14} < \sqrt{3}$

Para este valor tenemos dos curvas cerradas, una dentro de la otra, sin intersectarse.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son

$x = 0$	$z = 0$
$z = \frac{3(\alpha_{14} - 3 \pm \sqrt{3 - 3\alpha_{14} + \alpha_{14}^2})}{\alpha_{14} - 2}$	$x = \pm \frac{3(3 \pm \sqrt{3})}{2}$
$z = -\frac{3(\alpha_{14} + 3 \pm \sqrt{3 + 3\alpha_{14} + \alpha_{14}^2})}{\alpha_{14} + 2}$	

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{14}$  tenemos que los círculos concéntricos que se tenían para el valor  $\alpha_{14} = 0$  cambian de forma. Se tienen curvas cerradas alargadas sobre el eje  $z$ .

Tenemos que los puntos de intersección de las curvas y el eje  $x$  son independientes del parámetro  $\alpha_{14}$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{3(\alpha_{14} + 3 \pm \sqrt{3 + 3\alpha_{14} + \alpha_{14}^2})}{\alpha_{14} + 2}$	Mínimos
$x = 0, \quad z = \frac{3(\alpha_{14} - 3 \pm \sqrt{3 - 3\alpha_{14} + \alpha_{14}^2})}{\alpha_{14} - 2}$	Máximos

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ . Es posible obtenerlos numéricamente.

- *Puntos de intersección entre las superficies*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $\sqrt{3} \leq \alpha_{14} < 2$

Para este valor tenemos dos curvas cerradas, una dentro de la otra, sin intersectarse.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

Los puntos de intersección con los ejes son

$x = 0$	$z = 0$
$z = \frac{3(\alpha_{14}-3 \pm \sqrt{3-3\alpha_{14}+\alpha_{14}^2})}{\alpha_{14}-2}$	$x = \pm \frac{3(3 \pm \sqrt{3})}{2}$
$z = -\frac{3(\alpha_{14}+3 \pm \sqrt{3+3\alpha_{14}+\alpha_{14}^2})}{\alpha_{14}+2}$	

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{14}$  tenemos que la curvas cerradas que se tenían para el valor  $0 < \alpha_{14} < \sqrt{3}$  cambian de forma. Aparecen puntos de inflexión de la curva en la representación  $x = x(z)$ .

Tenemos que los puntos de intersección de las curvas y el eje  $x$  son independientes del parámetro  $\alpha_{14}$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{3(\alpha_{14}+3 \pm \sqrt{3+3\alpha_{14}+\alpha_{14}^2})}{\alpha_{14}+2}$	Mínimos
$x = 0, \quad z = \frac{3(\alpha_{14}-3 \pm \sqrt{3-3\alpha_{14}+\alpha_{14}^2})}{\alpha_{14}-2}$	Máximos

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ . Es posible obtenerlos numéricamente.

- *Puntos de intersección entre las superficies*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

■  $\alpha_{14} \geq 2$

Para este valor tenemos dos curvas, una cerrada y una abierta, sin intersectarse.

- *Intersección de las curvas con los ejes x y z*

Los puntos de intersección con los ejes son

$x = 0$	$z = 0$
$z = \frac{3(\alpha_{14}-3+\sqrt{3-3\alpha_{14}+\alpha_{14}^2})}{\alpha_{14}-2}$	$x = \pm \frac{3(3\pm\sqrt{3})}{2}$
$z = -\frac{3(\alpha_{14}+3\pm\sqrt{3+3\alpha_{14}+\alpha_{14}^2})}{\alpha_{14}+2}$	

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{14}$  tenemos dos curvas, una cerrada y una abierta. Las curvas cerradas que se tenían para el valor  $\sqrt{3} \leq \alpha_{14} < 2$  cambian de forma. La curva cerrada exterior se rompe en el punto  $(x = 0, z = \infty)$ .

Tenemos que los puntos de intersección de las curvas y el eje  $x$  son independientes del parámetro  $\alpha_{14}$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{3(\alpha_{14}+3\pm\sqrt{3+3\alpha_{14}+\alpha_{14}^2})}{\alpha_{14}+2}$	Mínimos
$x = 0, \quad z = \frac{3(\alpha_{14}-3+\sqrt{3-3\alpha_{14}+\alpha_{14}^2})}{\alpha_{14}-2}$	Máximos

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ . Es posible obtenerlos numéricamente.

- *Puntos de intersección entre las superficies*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es tres, excepto en el caso cuando  $\alpha_{14} \rightarrow \infty$ , en este caso tenemos que el número de subdominios es **cuatro**.

### Resumen

Tenemos que al considerar combinaciones lineales reales de las eigenfunciones del átomo de hidrógeno para el nivel de energía  $n = 3$  del tipo (0, +), considerando que el estado ( $3d_{z^2}$ ) no se combina con otros estados, tenemos superficies que no están dentro de una clasificación.

Las superficies de la combinación están dadas como función del parámetro  $\alpha_{14}$ . El dominio de variación del parámetro  $\alpha_{14}$  está esencialmente dividido en tres subdominios,  $0 < \alpha_{14} < \sqrt{3}$ ,  $\sqrt{3} \leq \alpha_{14} < 2$  y  $\alpha_{14} \geq 2$  ..

Las superficies dividen al dominio principal, en general, en **tres** subdominios excepto para el valor de  $\alpha_{14} = \infty$ , donde el dominio principal es dividido en **cuatro** subdominios.

### Gráficas (0, +), ( $3d_{z^2}$ ) fijo

En las siguientes páginas se muestra la evolución de las curvas nodales de la combinación  $\phi_1$  como función del parámetro  $\alpha_{14}$ . Las curvas están en el plano  $(x, z)$  ya que se consideró  $y = 0$ .

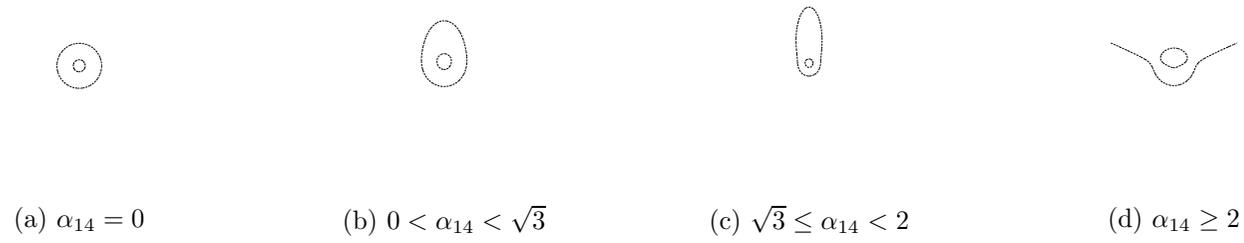


Figura 4.4: Evolución de las curvas nodales de la combinación  $\phi_1$  como función del parámetro  $\alpha_{14}$ . La escala es la misma para todas las figuras excepto para la figura (c) donde la escala es mayor para poder apreciar la forma de la curva.

#### 4.3.4. Estado $\phi_1 = (3s) + (3p_z) + (3d_{z^2})$ fijo

Consideremos la evolución de las superficies nodales de una combinación más general que los casos vistos en las secciones 4.3.1,2,3. Tomando las combinaciones reales  $(\phi_1, \phi_4, \phi_5)$  de las eigenfunciones  $[(3s), (3p_z), (3d_{z^2})]$ .

Que el estado  $\phi_1 = (3s) + (3p_z) + (3d_{z^2})$  no evolucione como función de los parámetros de combinación impone condiciones sobre los parámetros de la matriz de la ecuación (4.35). En este caso tenemos que

$$\alpha_{14} = \alpha_{15} = 1. \quad (4.76)$$

De las condiciones de ortogonalidad (4.13)-(4.15) se sigue

$$\begin{aligned} \alpha_{41} + \alpha_{45} + 1 &= 0 \\ \alpha_{51} + \alpha_{54} + 1 &= 0 \\ \alpha_{45}\alpha_{51} + \alpha_{45} + \alpha_{54} &= 0 \end{aligned} \quad (4.77)$$

Sea  $\alpha_{45}$  arbitrario. De las ecuaciones (4.77) se tiene

$$\alpha_{41} = -(1 + \alpha_{45}) \quad (4.78)$$

$$\alpha_{51} = \frac{-1 + \alpha_{45}}{2 + \alpha_{45}} \quad (4.79)$$

$$\alpha_{54} = -\frac{1 + 2\alpha_{45}}{2 + \alpha_{45}} \quad (4.80)$$

y escribiendo explícitamente las combinaciones  $\phi_4$  y  $\phi_5$  en función del parámetro  $\alpha_{45}$ :

$$\begin{aligned} \phi_4 &= -(1 + \alpha_{45})(3s) + (3p_z) + \alpha_{45}(3d_{z^2}) \\ &= e^{-r/3} [-(1 + \alpha_{45})(27 - 18r + 2r^2) + (6 - r)z + \\ &\quad \alpha_{45}(3z^2 - r^2)] \end{aligned} \quad (4.81)$$

$$\begin{aligned} \phi_5 &= \frac{-1 + \alpha_{45}}{2 + \alpha_{45}}(3s) - \frac{1 + 2\alpha_{45}}{2 + \alpha_{45}}(3p_z) + (3d_{z^2}) \\ &= e^{-r/3} \left[ \frac{-1 + \alpha_{45}}{2 + \alpha_{45}}(27 - 18r + 2r^2) - \frac{1 + 2\alpha_{45}}{2 + \alpha_{45}}(6 - r)z \right. \\ &\quad \left. + (3z^2 - r^2) \right] \end{aligned} \quad (4.82)$$

Los puntos donde se anulan las eigenfunciones forman superficies. Las

ecuaciones de las superficies para las combinaciones son:

$$\phi_4 : -(1 + \alpha_{45})(27 - 18r + 2r^2) + (6 - r)z + \alpha_{45}(3z^2 - r^2) = 0 \quad (4.83)$$

$$\phi_5 : \frac{-1 + \alpha_{45}}{2 + \alpha_{45}}(27 - 18r + 2r^2) - \frac{1 + 2\alpha_{45}}{2 + \alpha_{45}}(6 - r)z + (3z^2 - r^2) = 0 \quad (4.84)$$

De las ecuaciones (4.83) y (4.84) podemos ver que hay simetrías en  $(x, y) \rightarrow (\pm x, \pm y)$  y  $(x, y) \rightarrow (y, x)$ . Las superficies son de revolución y el eje  $z$  es el eje de simetría. Así que los valores que  $\alpha_{45}$  puede tomar son todos los números reales.

Otro aspecto relevante es que podemos expresar la superficie nodal de la combinación  $\phi_5$  en términos de  $\phi_4$  mediante la transformación

$$\alpha_{45} \rightarrow -\frac{2 + \alpha_{45}}{1 + \alpha_{45}} \quad (4.85)$$

en  $\phi_4$ . Así que bastará con considerar el estudio de las superficies nodales de una sola de las combinaciones. Además considerando que las superficies nodales son de revolución solo es necesario considerar una sección,  $y = 0$ .

#### Estado $\phi_4$

La ecuación (4.83) nos da condiciones adicionales sobre las regiones de existencia en el plano  $(x, z)$  de las curvas nodales, estas condiciones son

$$-(1 + \alpha_{45})(27 + 2r^2) + 6z + \alpha_{45}(2z^2 - x^2) \leq 0$$

$$\text{si } z - 18(1 + \alpha_{45}) \leq 0 \quad (4.86)$$

$$-(1 + \alpha_{45})(27 + 2r^2) + 6z + \alpha_{45}(2z^2 - x^2) \geq 0$$

$$\text{si } z - 18(1 + \alpha_{45}) \geq 0 \quad (4.87)$$

Expresando la ecuación (4.83) en forma polinomial en  $(x, z)$

$$\begin{aligned} \phi_4 : & (4 + 12\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2)x^4 + 3z^4 + (7 + 12\alpha_{45})x^2z^2 + 12x^2z \\ & + 12(1 + 3\alpha_{45})z^3 - 54(4 + 7\alpha_{45} + 3\alpha_{45}^2)x^2 \\ & - 36(5 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2)z^2 + 729(1 + 2\alpha_{45} + \alpha_{45}^2) = 0 \end{aligned} \quad (4.88)$$

El polinomio (4.88) es de orden cuatro en  $(x, z)$  y habrá cuatro curvas nodales. Las condiciones adicionales (4.86) y (4.87) para las curvas nodales restringen de cuatro a dos curvas.

El comportamiento de las curvas nodales está dado en función del parámetro de combinación  $\alpha_{45}$ , para todos los valores reales, y se mantiene para ciertos intervalos y valores específicos.

- $\alpha_{45} \leq -(5 + \sqrt{6})/6$   
Para estos valores de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas abiertas una curva para  $z < 0$  y otra para  $z > 0$ .
  - *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$ $z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	No hay puntos de intersección

- *Topología de las curvas nodales*  
Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas abiertas, una para  $z > 0$  y otra para  $z < 0$ . En el caso límite cuando  $\alpha_{45} \rightarrow -\infty$  se tienen dos parábolas que se intersectan. Las curvas tienen un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{-7 - 12\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 24\alpha_{45} + 36\alpha_{45}^2}}{6}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \tag{4.89}$$

Este comportamiento se mantiene para las curvas con  $\alpha_{45}$  finito.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*  
Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales, excepto para el caso límite cuando  $\alpha_{45} \rightarrow -\infty$  donde se tienen

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$ $x = \pm 3\sqrt{3}\sqrt{\frac{10+537\alpha_{45}+433\alpha_{45}^2+13536\alpha_{45}^3+20088\alpha_{45}^4+14256\alpha_{45}^5+3888\alpha_{45}^6-4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6\frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2+\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$	Mínimos
$x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$ $x = \pm 3\sqrt{3}\sqrt{\frac{10+537\alpha_{45}+433\alpha_{45}^2+13536\alpha_{45}^3+20088\alpha_{45}^4+14256\alpha_{45}^5+3888\alpha_{45}^6+4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6\frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2-\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$	Máximos

dos parábolas que se intersectan, se pueden factorizar las curvas nodales como

$$9(x^2 - 6z - 9)(x^2 + 6z - 9) = 0. \quad (4.90)$$

Además se tiene que el ángulo de intersección de las curvas nodales es  $\pi/2$ .

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es tres, excepto en el caso límite cuando  $\alpha_{45} \rightarrow -\infty$  donde el número de subdominios nodales es **cuatro**.

- $-(5 + \sqrt{6})/6 < \alpha_{45} \leq -1$

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas abiertas una curva para  $z \leq 0$  y otra para  $z > 0$ .

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$ $z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = 0$ si $\alpha_{45} = -1$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas abiertas, una para  $z > 0$ , que ahora solo tiene un solo punto extremo, un mínimo, y otra para  $z \leq 0$ . En el caso límite cuando  $\alpha_{45} \rightarrow -1$  se tiene que la curva para  $z \leq 0$  intersecta el eje  $x$ . Las curvas tienen un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{-7 - 12\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 24\alpha_{45} + 36\alpha_{45}^2}}{6}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.91)$$

Este comportamiento se mantiene para las curvas con  $\alpha_{45}$  en el intervalo.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$ $x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	Mínimos
$x = \pm 3\sqrt{3} \sqrt{\frac{10 + 537\alpha_{45} + 433\alpha_{45}^2 + 13536\alpha_{45}^3 + 20088\alpha_{45}^4 + 14256\alpha_{45}^5 + 3888\alpha_{45}^6 + 4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6 \frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2 - \sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$	Máximos

No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $-1 < \alpha_{45} \leq -(3 + \sqrt{6})/6$

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas abiertas, una de ellas solo tiene un punto extremo.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$ $z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} - \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas abiertas, una solo tiene un solo punto extremo, un mínimo. En el caso límite cuando  $\alpha_{45} \rightarrow -1$  la curva que cruza el eje  $x$  tiene de nuevo un solo extremo. Las curvas tienen un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{-7 - 12\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 24\alpha_{45} + 36\alpha_{45}^2}}{6}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.92)$$

Este comportamiento se mantiene para las curvas con  $\alpha_{45}$  en el intervalo.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$ $x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	Mínimos
$x = \pm 3\sqrt{3}\sqrt{\frac{10+537\alpha_{45}+433\alpha_{45}^2+13536\alpha_{45}^3+20088\alpha_{45}^4+14256\alpha_{45}^5+3888\alpha_{45}^6+4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6\frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2-\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$	Máximos

No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $-(3 + \sqrt{6})/6 < \alpha_{45} < -2/3$

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas abiertas. Las curvas tienen un solo punto extremo.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$ $z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} - \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas abiertas, cada una tiene un solo punto extremo, un mínimo y un máximo. Las curvas tienen un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{-7 - 12\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 24\alpha_{45} + 36\alpha_{45}^2}}{6}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.93)$$

Este comportamiento se mantiene para las curvas con  $\alpha_{45}$  en el intervalo.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	Mínimos
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	Máximos

No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $-2/3 \leq \alpha_{45} < -(2 + \sqrt{3})/6$

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas abiertas.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} - \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$
$z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} + \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos una curva cerrada. La curva cerrada está acotada. Hay varios puntos extremos, tanto para  $x = x(z)$  como  $z = z(x)$ . Las curvas tienen un comportamiento asintótico lineal como

$$z = \pm \sqrt{\frac{-7 - 12\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 24\alpha_{45} + 36\alpha_{45}^2}}{6}}x, \quad |x| \rightarrow \infty \quad (4.94)$$

Este comportamiento se mantiene para las curvas con  $\alpha_{45}$  en el intervalo.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	Mínimos
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	Máximos
$x = \pm 3\sqrt{3} \sqrt{\frac{10 + 537\alpha_{45} + 433\alpha_{45}^2 + 13536\alpha_{45}^3 + 20088\alpha_{45}^4 + 14256\alpha_{45}^5 + 3888\alpha_{45}^6 - 4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6 \frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2+\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$	

No hay puntos extremos para  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , esto es  $dx(z)/dz \neq 0$ .

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $-(2 + \sqrt{3})/6 \leq \alpha_{45} < -(5 - \sqrt{6})/6$

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  se tiene una curva cerrada.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} - \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$
$z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} + \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos una curva cerrada, la curva tiene varios puntos extremos. Las dos curvas abiertas que se tenían para el intervalo anterior se unen para formar una sola curva cerrada.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ . Es posible obtenerlos numéricamente.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$ $x = \pm 3\sqrt{3}\sqrt{\frac{10+537\alpha_{45}+433\alpha_{45}^2+13536\alpha_{45}^3+20088\alpha_{45}^4+14256\alpha_{45}^5+3888\alpha_{45}^6+4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6\frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2-\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$	Mínimos
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$ $x = \pm 3\sqrt{3}\sqrt{\frac{10+537\alpha_{45}+433\alpha_{45}^2+13536\alpha_{45}^3+20088\alpha_{45}^4+14256\alpha_{45}^5+3888\alpha_{45}^6-4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6\frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2+\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$	Máximos

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
Para estos valores de  $\alpha_{45}$  no hay intersección entre las curvas nodales.
- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **dos**.
- $-(5 - \sqrt{6})/6 \leq \alpha_{45} < -(3 - \sqrt{5})/6$   
Para estos valores de  $\alpha_{45}$  se tiene una curva cerrada.
  - *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45}-\sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$
$z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45}+\sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos una curva cerrada, la curva tiene varios puntos extremos, algunos de los puntos extremos evolucionan para formar solo uno solo.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*  
Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ . Es posible obtenerlos numéricamente.

$z = z(x)$	Extremo
$x = \pm 3\sqrt{3} \sqrt{\frac{10+537\alpha_{45}+433\alpha_{45}^2+13536\alpha_{45}^3+20088\alpha_{45}^4+14256\alpha_{45}^5+3888\alpha_{45}^6+4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6 \frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2-\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$	Mínimos
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$ $x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} + \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	Máximos

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
Para estos valores de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.
  - *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **dos**.
- $\alpha_{45} = -(3 - \sqrt{5})/6$   
Para este valor de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas cerradas que se tocan en un punto.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = -\frac{3(1+\sqrt{5})}{2}$	$x = \pm \frac{3(-1+\sqrt{5})}{2}$
$z = \frac{5+\sqrt{5} \pm 2\sqrt{3+\sqrt{5}}}{2}$	$x = \pm \frac{3(3+\sqrt{5})}{2}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas cerradas, las curvas se tocan en un punto

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*  
Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	$x = x(z)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -\frac{3(1+\sqrt{5})}{2}$	$x = -7.9559 \quad z = -1.0604$ $x = -2.0851 \quad z = -1.1828$	Mínimos
$x = 0, \quad z = \frac{5+\sqrt{5} \pm 2\sqrt{3+\sqrt{5}}}{2}$	$x = 7.9559 \quad z = -1.0604$ $x = 2.0851 \quad z = -1.1828$	Máximos

Los puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$  solo es posible obtenerlos numéricamente.

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
Para este valor de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales, las curvas solo se tocan en un punto.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.
- $-(3 - \sqrt{5})/6 < \alpha_{45} < -(3 - \sqrt{6})/6$   
Para este valor de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas cerradas una dentro de la otra.
- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} - \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$
$z = -3(2 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} + \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas cerradas, la curva exterior tiene cuatro puntos extremos, algunos de los puntos extremos evolucionan para formar solo uno solo cuando  $\alpha_{45} \rightarrow -(3 - \sqrt{6})/6$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*  
Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ . Es posible obtenerlos numéricamente.

$z = z(x)$	Extremo
$x = \pm 3\sqrt{3}\sqrt{\frac{10+537\alpha_{45}+433\alpha_{45}^2+13536\alpha_{45}^3+20088\alpha_{45}^4+14256\alpha_{45}^5+3888\alpha_{45}^6+4\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{(2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3)^2}},$ $z = -6\frac{2+9\alpha_{45}+9\alpha_{45}^2-\sqrt{-(2+3\alpha_{45})^3(1+33\alpha_{45}+36\alpha_{45}^2)}}{2+51\alpha_{45}+144\alpha_{45}^2+108\alpha_{45}^3}$ $x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} + \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	Mínimos
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} - \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$ $x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	Máximos

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
Para este valor de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.
  - *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.
- $-(3 - \sqrt{6})/6 \leq \alpha_{45} < 1/3$

Para este valor de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas cerradas una dentro de la otra.

- *Intersección de las curvas con los ejes  $x$  y  $z$*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} - \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$
$z = -3(2 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} + \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas cerradas. Estas curvas no cambian de curvatura.

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*  
Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	Mínimos
$x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	Máximos

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ . Es posible obtenerlos numéricamente.

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*  
Para este valor de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.
- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*  
El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

- $\alpha_{45} \geq 1/3$

Para este valor de  $\alpha_{45}$  se tienen dos curvas cerradas una dentro de la otra.

- *Intersección de las curvas con los ejes x y z*

$x = 0$	$z = 0$
$z = 4 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} - \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$
$z = -3(2 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	$x = \pm \frac{3(3+3\alpha_{45} + \sqrt{3(1+\alpha_{45})})}{2+3\alpha_{45}}$

- *Topología de las curvas nodales*

Para estos valores de  $\alpha_{45}$  tenemos dos curvas cerradas. Para estos valores de  $\alpha_{45}$  la curva exterior como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ , comienza a tener puntos extremos. Este comportamiento se mantiene en para valores finitos de  $\alpha_{45}$ . En el caso límite cuando  $\alpha_{45} \rightarrow \infty$ , las curvas se intersectan y se factorizan como dos parábolas, al igual que para el caso cuando  $\alpha_{45} \rightarrow -\infty$ , ecuación (4.90). Además se tiene que el ángulo de intersección de las curvas nodales es  $\pi/2$ .

- *Puntos extremos (máximos y mínimos)*

Para obtener los puntos extremos se utilizó el Teorema de la Función Implícita en dos dimensiones.

$z = z(x)$	Extremo
$x = 0, \quad z = -3(2 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{1 + 9\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2})$	Mínimos
$x = 0, \quad z = 4 + 3\alpha_{45} \pm \sqrt{7 + 15\alpha_{45} + 9\alpha_{45}^2}$	Máximos

Existen puntos extremos de  $x$  como función de  $z$ ,  $x = x(z)$ . Es posible obtenerlos numéricamente.

- *Puntos de intersección entre las curvas nodales*

Para este valor de  $\alpha_{15}$  no hay intersección entre las curvas nodales.

- *Número de subdominios generado por las superficies nodales*

El número de subdominios generado por las superficies es **tres**.

### Resumen

Se dio una combinación más general y arbitraria que los casos considerados en las secciones anteriores. La meta fue encontrar un número diferente a 2, 3 y 4 subdominios generados por las superficies nodales.

Tenemos que combinaciones lineales reales de las eigenfunciones del átomo de hidrógeno para el nivel de energía  $n = 3$  del tipo (0, +), considerando que la combinación  $\phi_1 = (3s) + (3p_z) + (3d_{z^2})$  no evoluciona como función de algún parámetro de combinación. En general las superficies no están dentro de una clasificación.

Las superficies de las combinaciones están dadas como función del parámetro  $\alpha_{45}$ . El dominio de variación del parámetro  $\alpha_{45}$  está esencialmente dividido en diez, para los cuales los comportamientos de las superficies nodales se mantienen para cada uno de ellos.

Las superficies dividen al espacio  $\mathbb{R}^3$ , en general, en **tres** subdominios excepto para el intervalo  $-2/3\alpha_{45} < -(3 - \sqrt{5})/6$  donde los subdominios generados son **dos**. En los casos límites cuando  $\alpha_{45} \rightarrow \pm\infty$  se tiene que los subdominios generados son **cuatro**.

No se encontraron números de subdominios, generados por las superficies nodales, diferentes de 2, 3 y 4, a pesar que el Teorema de Courant predice que puede haber hasta seis subdominios nodales.

### Gráficas (0, +), $\phi_1 = (3s) + (3p_z) + (3d_{z^2})$ fijo

En las siguientes páginas se muestra la evolución de las curvas nodales para la combinación  $\phi_4$  como función del parámetro  $\alpha_{45}$ . Las curvas están en el plano  $(x, z)$  ya que se consideró  $y = 0$ . La escala es la misma para todas las figuras.

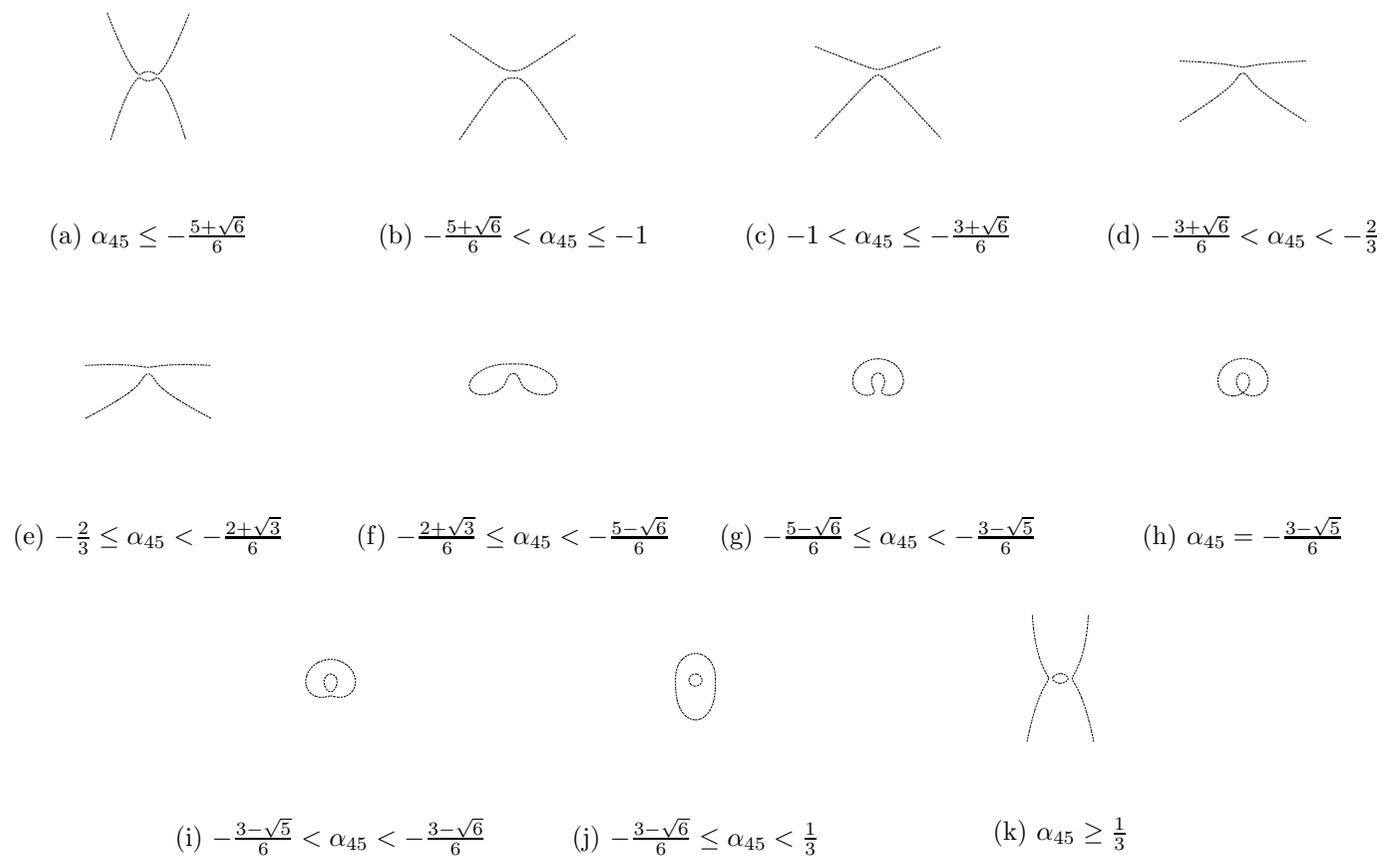


Figura 4.5: Evolución de las curvas nodales de la combinación  $\phi_4$  como función del parámetro  $\alpha_{45}$ . La escala es la misma para todas las figuras.

# Conclusión

En la presente tesis se estudiaron ampliamente las superficies nodales de combinaciones lineales (con coeficientes reales) de las eigenfunciones reales degeneradas del átomo de hidrógeno. Se estudiaron casos particulares para las eigenfunciones de los números cuánticos principales  $n = 2$  y  $n = 3$ . En particular se estudió la evolución de las posibles superficies nodales como función de los parámetros de combinación. De mayor interés en este estudio fue el número de subdominios nodales generados por dichas superficies nodales.

El primer resultado que se obtuvo del análisis de las eigenfunciones reales del átomo de hidrógeno es el siguiente: Las eigenfunciones reales se pueden clasificar con cuatro números cuánticos,  $(k_1, k_2, k_3, k_4)$  en cada sistema coordenado en el que se hace la separación de variables (esféricas, parabólicas, esferoidales prolata y esferocónicas). Uno de los cuatro números cuánticos es común en los cuatro sistemas coordenados,  $\lambda = |m|$ . Los demás números cuánticos se pueden poner en correspondencia única en los sistemas coordenados. Una consecuencia de lo anterior es que si consideramos los números cuánticos que dan lugar a un número de subdominios nodales, este número de subdominios será el mismo para los diferentes sistemas coordenados para los números cuánticos que corresponden. En consecuencia se puede restringir el estudio en un sólo sistema coordenado. En este estudio se utilizaron coordenadas esféricas.

En lo que respecta a la geometría de las superficies nodales, se observó que dicha geometría depende del parámetro de combinación, encontrándose de manera general dos tipos de subdominios: compactos y no compactos.

A partir del presente estudio **no se pueden concluir características**

**geométricas generales.** Sin embargo, una observación importante que se obtuvo es que **a diferencia de los casos no degenerados, el ángulo formado por la intersección de las superficies nodales no se puede determinar.** En los sistemas no degenerados existe un resultado general que establece que: *Si  $\nu$  superficies nodales se intersectan, entonces las intersecciones ocurren a ángulos iguales  $\pi/\nu$*  [2]. En el caso no degenerado no se cumple lo anterior. Basta con presentar un contraejemplo: Este es el caso de la combinación  $\phi_1 = (3p_z) + (3d_{z^2})/2$  donde se intersectan dos superficies nodales y el ángulo mínimo de intersección es  $\pi/3$ .

El Teorema de Dominios Nodales de Courant nos da una cota superior sobre el número de subdominios nodales que generan las superficies. Sin embargo, esta cota no es precisa para los casos estudiados. Aplicando el teorema a nuestro sistema de estudio y considerando la degeneración existente, se tiene, en particular, que:

- **Para el caso de las combinaciones lineales de las eigenfunciones con número cuántico principal  $n = 2$ , lo establecido por el Teorema de Courant está de acuerdo con lo encontrado en este estudio. Para este caso el número de subdominios predichos es exactamente dos.**
- **Para el caso de las combinaciones lineales de las eigenfunciones con número cuántico principal  $n = 3$ , el teorema ofrece una cota superior. El número de subdominios nodales predicho es menor o igual a seis. En los resultados se encontraron, en general, tres subdominios nodales, excepto para ciertos intervalos y puntos aislados donde el número de subdominios fue dos o cuatro.**

En la Tabla 4.1 se presenta una comparación del número de subdominios nodales predichos por el Teorema de Courant y el presente trabajo (capítulos 3 y 4).

Una observación de los resultados obtenidos, con respecto al número de subdominios nodales, es : **El máximo de subdominios nodales generados por las combinaciones se realiza de dos maneras. Cuando se tienen estados reales puros, esto es cuando la combinación se reduce a uno de los estados considerados en la combinación, o la**

Eigenvalor Energía ( $n$ )	Subdominios Nodales	
	Courant	Presente Trabajo
2	= 2	= 2
3	$\leq 6$	2, 3, 4

Tabla 4.1: Comparación del número de subdominios nodales entre lo predicho por el Teorema de Dominios Nodales de Courant y el presente trabajo, para los eigenvalores de la energía con  $n = 2$  y  $n = 3$ .

**combinación está en correspondencia con un estado puro real en otro sistema coordinado donde estos estados generan un máximo de subdominios nodales.** Lo anterior se observó para la evolución de las superficies nodales de todas combinaciones consideradas.

Los casos con  $n \geq 3$  son muy complejos y sólo podemos mencionar los resultados obtenidos en casos muy específicos. Por ejemplo en el caso de  $n = 4$  se observó que: **El máximo de subdominios nodales generados por las combinaciones se realiza cuando se tienen estados reales puros, esto es cuando la combinación se reduce a uno de los estados considerados en la combinación,** de manera similar al caso  $n = 3$ . Sin embargo, no se pudo establecer una correspondencia de este resultado en diferentes sistemas coordinados.

# Apéndice A

## Álgebras y grupos de Lie

### A.1. Álgebras de Lie

Supongamos que  $V$  es un espacio vectorial, con elementos  $A, B$ , etc., con un producto  $[A, B]$  definido, con las siguientes propiedades:

$$[A, B] \in V \quad \forall \quad A, B \in V \quad (\text{A.1})$$

$$[A, B] \text{ es bilineal} \quad (\text{A.2})$$

$$[A, A] = 0 \quad \Rightarrow \quad [A, B] = -[B, A] \quad (\text{A.3})$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \quad (\text{A.4})$$

Entonces  $V$  es un álgebra de Lie. Un ejemplo muy familiar es cuando los elementos son vectores, y  $[\vec{A}, \vec{B}] = \vec{A} \times \vec{B}$ . Esta es un álgebra de Lie real, ya que los vectores están sobre el campo de los números reales. Un álgebra de Lie compleja es lineal sobre el campo de los números complejos.  $[A, B]$  es llamado producto de Lie. El rango de un álgebra de Lie es el máximo número de elementos independientes cuyos productos de Lie mutuos son todos cero. El álgebra vectorial tiene rango *uno*, ya que no hay vectores linealmente independientes que tengan producto cruz cero.

La notación de corchetes para el producto de Lie es usado en mecánica cuántica, donde  $A$  y  $B$  son operadores y  $AB$  es el producto ordinario. El producto de Lie es el conmutador  $AB - BA$ , para el cual las condiciones (A.2)-(A.4) son obvias. Usando el producto ordinario se puede dar operadores que no están en el álgebra de Lie. Cualquiera de tales operadores que conmute con todos los operadores de un álgebra de Lie es llamado operador de Casimir del álgebra.

## A.2. Las álgebras de Lie $o(3)$ y $o(4)$

Las álgebras de Lie real  $O(n)$  está definida por la base constituida de  $n(n-1)/2$  operadores

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta} = -x_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\beta} + x_\beta \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \quad (\alpha < \beta = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.5})$$

escogiendo el dominio de tal forma que los conmutadores existan y los operadores de derivadas parciales conmuten. El producto de Lie, no-cero, está dado por las relaciones de conmutación ( $\mathbf{D}_{\alpha\beta} = -\mathbf{D}_{\beta\alpha}$ ):

$$[\mathbf{D}_{\alpha\beta}, \mathbf{D}_{\beta\gamma}] = \mathbf{D}_{\gamma\alpha} \quad (\text{A.6})$$

Si no hay un subíndice común, el producto de Lie es cero. Los casos  $n = 3$  y  $4$  se verán aquí. El álgebra vectorial y  $O(3)$  son isomorfos<sup>1</sup>, dados por la correspondencia  $(\mathbf{D}_{23}, \mathbf{D}_{31}, \mathbf{D}_{12}) \leftrightarrow (\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$ .

Los operadores usados en mecánica cuántica actúan sobre funciones complejas que tienen un producto interior complejo. Los operadores (A.5) son anti-Hermitianos. Debido a que operadores que tienen significado físico son Hermitianos, para  $n = 3$  es usual considerar  $\mathbf{L}_x = i\mathbf{D}_{23}$ ,  $\mathbf{L}_y = i\mathbf{D}_{31}$  y  $\mathbf{L}_z = i\mathbf{D}_{12}$  con las relaciones de conmutación

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{L}_k \quad (\text{A.7})$$

donde los operadores son Hermitianos.

Para  $n = 4$ , se toman  $i\mathbf{D}_{14} = \mathbf{M}_x$ ,  $i\mathbf{D}_{24} = \mathbf{M}_y$ ,  $i\mathbf{D}_{34} = \mathbf{M}_z$ . Los productos de Lie están dados por

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{L}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{L}_k \quad (\text{A.8})$$

$$[\mathbf{M}_i, \mathbf{M}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{L}_k \quad (\text{A.9})$$

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{M}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathbf{M}_k \quad (\text{A.10})$$

---

<sup>1</sup>Dos espacios lineales  $L$  y  $L'$  son isomorfos si hay una correspondencia uno a uno  $x \leftrightarrow x'$  entre  $L$  y  $L'$  la cual preserva operaciones, en el sentido que  $x \leftrightarrow x', y \leftrightarrow y'$  (donde  $x, y \in L, x', y' \in L'$ ) implica  $x + y \leftrightarrow x' + y'$  y  $\alpha x \leftrightarrow \alpha x'$  ( $\alpha$  es un número arbitrario).

# Apéndice B

## Momento orbital angular

En el Capítulo 1 se consideran propiedades del momento angular. En este apéndice se muestra con más detalle algunas de sus propiedades en relación con los armónicos esféricos.

Consideremos una partícula sin espín sujeta a un potencial esféricamente simétrico. La ecuación de onda se puede separar en coordenadas esféricas

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (\text{B.1})$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (\text{B.2})$$

$$z = r \cos \theta, \quad (\text{B.3})$$

con  $r \geq 0$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \phi < 2\pi$ . Las funciones estarán dadas en coordenadas esféricas con  $(r, \theta, \phi)$ .

Aplicando el cambio de variables se obtienen expresiones para los operadores de momento angular  $\mathbf{L}_i$  en función de las variables  $(\theta, \phi)$ :

$$\mathbf{L}_x = i \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{B.4})$$

$$\mathbf{L}_y = i \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{B.5})$$

$$\mathbf{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{B.6})$$

de esto se sigue :

$$\mathbf{L}^2 = - \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (\text{B.7})$$

Las eigenfunciones asociadas con los eigenvalores  $l(l+1)$  de  $\mathbf{L}^2$  y  $m$  de  $\mathbf{L}_z$  son soluciones de las ecuaciones:

$$-\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\psi(r, \theta, \phi) = l(l+1)\psi(r, \theta, \phi) \quad (\text{B.8})$$

$$-i\frac{\partial}{\partial\phi}\psi(r, \theta, \phi) = m\psi(r, \theta, \phi). \quad (\text{B.9})$$

Se tiene que  $l$  es un entero o semi-entero y, para un  $l$  fijo, tenemos que  $m$  toma los valores  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ .

En las ecuaciones (B.8) y (B.9) la variable  $r$  no aparece en ningún operador diferencial, así que podemos considerarlo como un parámetro y solo tomar en cuenta la dependencia en  $(\theta, \phi)$  de  $\psi$ . De esta forma denotaremos a  $Y_l^m(\theta, \phi)$  como la eigenfunción común de los operadores  $\mathbf{L}^2$  y  $\mathbf{L}_z$  los cuales corresponden a los eigenvalores  $l(l+1)$  y  $m$ :

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{B.10})$$

$$\mathbf{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = mY_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{B.11})$$

Las eigenfunciones  $Y_l^m(\theta, \phi)$  son llamadas armónicos esféricos.

## B.1. Propiedades fundamentales de los armónicos esféricos

Los armónicos esféricos están definidos como el siguiente producto de funciones:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (\text{B.12})$$

donde  $P_l^m(\cos\theta)$  son los polinomios asociados de Legendre, definidos como

$$P_l^m(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} (\sin\theta)^{-m} \theta \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\sin\theta)^{2l} \quad -l \leq m \leq l, \quad (\text{B.13})$$

con la relación  $P_l^{-m}(\cos\theta) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos\theta)$ .

Los armónicos esféricos son ortogonales sobre la superficie esférica, esto se traduce como

$$\langle Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi), Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) \rangle = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2}. \quad (\text{B.14})$$

Cualquier función con argumentos  $(\theta, \phi)$ ,  $f(\theta, \phi)$ , se puede expandir en términos de los armónicos esféricos:

$$f(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{l,m} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (\text{B.15})$$

con  $c_{l,m} = \langle Y_l^m(\theta, \phi), f(\theta, \phi) \rangle$ . Así los armónicos esféricos constituyen una base ortonormal, sobre la esfera, de las funciones de  $(\theta, \phi)$ .

Los armónicos esféricos son funciones con una paridad<sup>1</sup>  $\Pi$  definida. En coordenadas esféricas el cambio  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  se expresa:

$$\begin{aligned} r &\implies r \\ \theta &\implies \pi - \theta \\ \phi &\implies \pi + \phi \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Y simplemente se tiene:

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^m Y_l^m(\theta, \phi). \quad (\text{B.17})$$

---

<sup>1</sup>Nos referimos a una inversión del espacio  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  (una reflexión a través del origen de coordenadas).

# Bibliografía

- [1] P. Pechukas, J. Chem. Phys. Vol. 57 (1972) 5577
- [2] H. J. Korsch, Phys. Lett. A97, 77 (1983).
- [3] P. M. Morse and H. Feshbach. *Methods of Theoretical Physics Vol. I.* (MacGraw-Hill Book Company, 1953).
- [4] R. Courant and D. Hilbert. *Methods of Mathematical Physics Vol. I.* (Interscience Publishers, 1966).
- [5] V. I. Arnol'd et. al., Russ. Math. Surveys Vol. 44, No. 4, 157 (1989).
- [6] J. Leydold, Topology 35, No. 2, 301 (1996).
- [7] E. G. Kalnins, W. Miller and P. Winternitz, SIAM J. Appl. Math. Vol. 30, No. 4, June 1976.
- [8] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)* (Butterworth-Heinemann, 2003).
- [9] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, 1994).
- [10] L. Schiff. *Quantum Mechanics.*(McGraw-Hill, 1968)
- [11] H. A. Bethe and E. E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Systems.* (Springer, 1957).