Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de la función de onda de la molécula del agua considerando un campo magnético como perturbación

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física Aplicada

por

Jose Carlos Hoyos Pomposo

Asesorado por

Dr. Cristian Heber Zepeda Fernández
Dr. Juan Moisés Arredondo Velázquez

Puebla Pue.
Octubre de 2023

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de la función de onda de la molécula del agua considerando un campo magnético como perturbación

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física Aplicada

por

Jose Carlos Hoyos Pomposo

Asesorado por

Dr. Cristian Heber Zepeda Fernández
Dr. Juan Moisés Arredondo Velázquez

Puebla Pue.
Octubre de 2023

Título: Estudio de la función de onda de la molécula del agua considerando un campo magnético como perturbación
Estudiante: Jose Carlos Hoyos Pomposo

COMITÉ

Dr. Javier Miguel Hernández López
Presidente

Dr. Héctor Novales Sánchez
Secretario

Dr. Jorge Velázquez Castro
Vocal

Dr. Benito de Celis Alonso
Suplente

Dr. Cristian Heber Zepeda Fernández
Dr. Juan Moisés Arredondo Velázquez
Asesores

Agradecimientos

Agradezco de corazón a todas las personas que han sido parte fundamental en la realización de esta tesis y en la culminación de mi licenciatura. Su apoyo incondicional y aliento constante han sido la fuerza motriz que me ha impulsado a alcanzar este importante logro en mi vida.

En primer lugar, quiero expresar mi gratitud a mi familia, quienes han sido mi roca durante todo este proceso. A mi tía Maria Guadalupe Hoyos Pomposo y mi abuelita Maria Guadalupe Pomposo López, por su amor inquebrantable, paciencia y constante apoyo emocional y financiero. Su confianza en mí y su apoyo incondicional han sido la base sobre la cual construí cada paso de este camino. También a mi madre Merenciana Hoyos Pomposo, quien decidió darme esta oportunidad de seguir el camino que quería y a pesar de las difiltudades siguió ahí para mi.

Deseo agradecer a mis profesores y asesores académicos, cuya sabiduría y orientación fueron cruciales para el desarrollo de esta tesis. Sus conocimientos expertos, valiosas sugerencias y comentarios constructivos me han enriquecido y guiado en cada etapa del proceso de investigación. Agradezco especialmente al Dr. Cristian Heber Zepeda Fernández por su mentoría excepcional y por brindarme la oportunidad de explorar nuevas fronteras en la física aplicada.

Agradezco también a mis compañeros de estudio y amigos cercanos, quienes han compartido conmigo este viaje académico y han sido una fuente constante de motivación y apoyo mutuo. Sus debates, discusiones y palabras de aliento han sido vitales para mi crecimiento personal y profesional. Los buenos tiempos compartidos son recuerdos que siempre tendré y que hicieron mejor mi estancia en la facultad.

Quiero agradecer también a mi novia, quien estuvo conmigo en está etapa, la cual es la más importante en la carrera. Ella me acompaño cuando más lo necesitaba y siempre me brindo ese apoyo que uno necesita para seguir a pesar de las dificultades que surgen en el camino. Su apoyo, sus palabras, y su motivación fueron piezas importantes para lograr esto.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecer a aquellos seres queridos que, aunque no estén físicamente presentes, siempre estarán en mi corazón. Sus palabras de aliento desde lo más profundo de mi ser me han dado la fuerza para superar los obstáculos y perseverar en momentos de dificultad.

En resumen, mi más profundo agradecimiento va dirigido a mi familia, profesores, asesores, compañeros y amigos, así como a todas las personas que, de una forma u otra, han contribuido a mi crecimiento académico y personal. Sin su apoyo incondicional y amoroso, este logro no habría sido posible.

Índice general

Resumen **XIII**

Introducción **XV**

1. Elementos básicos **1**
1.1. Espín . . . 1
1.1.1. El espín 1/2 . . . 3
1.1.2. El espín electrónico . . . 6
1.1.3. El espín nuclear . . . 7
1.2. La imagen por resonancia magnética . . . 9
1.3. Modelo de la molécula del agua . . . 10
1.4. Función de onda de los protones en la molécula del agua . . . 11
1.5. Teoría de perturbaciones independiente del tiempo . . . 12
1.5.1. Caso no degenerado . . . 12
1.5.2. Caso degenerado . . . 15

2. Cálculo de la función de onda para los protones de los hidrógenos en la molécula del agua en presencia de un campo magnético constante $\vec{B}$ **17**
2.1. Acoplamiento órbita-espín. . . . 18
2.2. Corrección relativista. . . . 18
2.3. Estructura fina. . . . 20
2.4. El efecto Zeeman en la molécula del agua. . . . 20
2.5. Simetrización de la función de onda . . . 22

3. Resultados y discusión **25**
3.1. La función de onda . . . 25
3.2. Niveles de energía . . . 28

Conclusión **32**

Bibliografía **35**

Índice de figuras

1.1. El aparato Stern-Gerlach 1
1.2. Representación gráfica del espín 1/2 5
1.3. Niveles de energía para el núcleo ^2H 7
1.4. Efecto Zeeman nuclear 8
1.5. Imagenes obtenidas mediante resonancia magnética. Se muestran cortes coronal, sagital y axial del cerebro. 10
1.6. Estructura molécular del agua 11

3.1. Funciones de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo $\vec{B}$ 26
3.2. Funciones de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo $\vec{B}$ 27
3.3. Funciones de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo $\vec{B}$ 27
3.4. Funciones de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo $\vec{B}$ 28
3.5. Energía para los protones de la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante, dependiente de los números cuánticos l_1, l_2. 29
3.6. Energía para los protones de la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante, dependiente de los números cuánticos m_1, m_2. 29

Índice de tablas

1.1. Propiedades magnéticas de algunos elementos seleccionados 9

3.1. Armónicos esféricos 25
3.2. Función de onda para los protones en la molécula del agua en presencia de un campo magnético. 26
3.3. Niveles de energía para el estado base y primer estado de los protones de la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante de magnitud $4T$. 30
3.4. Niveles de energía para el estado base y primer estado de los protones de la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante de magnitud $7T$. 30

Resumen

En este trabajo de tesis, se calculan las eigen-funciones y eigen-valores de la energía para la molécula del agua considerando un campo magnético constante como una perturbación.

La interacción de un campo magnético con la molécula del agua ha sido de gran importancia en el campo de la física y más aún en la medicina. Desde la observación del efecto Zeeman, se pudo notar que había cierto comportamiento anómalo de los núcleos atómicos en presencia de un campo magnético. Los equipos actuales de imagen por resonancia magnética se basan en el principio de la resonancia magnética nuclear en la molécula del agua.

En el capítulo 1 se estudian algunos conceptos importantes para poder realizar los cálculos, tales como el espín y el momento dipolar debido al espín. Se revisa la imagen por resonancia magnética donde se expone la importancia de la interacción de un campo magnético constante y la molécula del agua. Se revisa la estructura de la molécula del agua, su forma geométrica, así como la distribución de la carga, debido a que sus propiedades dependen de su estructura. Se revisa la función de onda y niveles de energía de la molécula del agua, se estudia el modelo utilizado y los resultados obtenidos en un trabajo precedente. Además se expone la teoría de perturbaciones que será utilizada para realizar el trabajo presente.

En el capítulo 2 se hace uso de la teoría de perturbaciones para calcular la función de onda y niveles de energía de la molécula de agua, considerando un campo magnético constante como una perturbación, calculando las correcciones para la función de onda y las correcciones para la energía. Se considera la corrección debido al acoplamiento órbita-espín, la corrección relativista, la estructura fina y la interacción del campo magnético constante con los momentos dipolares magnéticos de los protones pertenecientes a los núcleos de los átomos de hidrógeno pertenecientes a la molécula del agua. Además se construye la función de onda siguiendo el postulado de simetrización para sistemas con partículas idénticas.

En el capítulo 3 se interpretan los resultados obtenidos, dando un análisis acerca del comportamiento de la función de onda y de los valores de la energía para la molécula del agua, se muestra un rompimiento para la degeneración en los niveles de energía al considerar la interacción con un campo magnético constante. Se muestran algunas funciones de onda y los valores numéricos para los primeros niveles de la energía.

Palabras clave: *Molécula del agua, Espín, Campo magnético constante, Protones, Perturbación.*

Introducción

El estudio de la molécula del agua ha sido de gran interés desde hace varios años. Las propiedades que tiene la molécula del agua se han estudiado y siguen siendo estudiadas en diversas ramas del conocimiento. Ésta cumple un papel importante dentro de la biología debido a las propiedades fisicoquímicas tan inusuales de la molécula, las cuales causaron gran interés y controversias. El cuerpo humano de un adulto es aproximadamente 60 % agua de su peso corporal, distribuido en agua intracelular, el agua extracelular (como lo es el plasma sanguíneo) y el agua intercelular. Por lo tanto conocer la estructura de la molécula del agua se vuelve un asunto de gran importancia, y debido a que se habla de la estructura a nivel molecular, es fundamental utilizar la mecánica cuántica para estudiar esta molécula.

En particular en la física médica las propiedades del agua son de gran interés, debido a esta abundancia de moléculas del agua en el cuerpo humano. La interacción de la molécula del agua con un campo magnético es de gran importancia, ya que la técnica de resonancia magnética nuclear se basa en este principio, en específico, el fenómeno de la resonancia magnética nuclear en la molécula del agua es utilizado para realizar imágenes por resonancia magnética del cuerpo humano, útiles en el diagnóstico médico.

P. Zeeman describió que ciertos núcleos atómicos tenían un comportamiento extraño cuando eran sometidos a un campo magnético externo de gran magnitud, se observan un espectro de emisión atómica de líneas múltiples, esto le mereció el nobel en 1902 junto a H. Lorentz. Poco después Wolfgang Pauli propuso considerar un momento angular de espín asociado al núcleo atómico para poder explicar las líneas espectrales que se observaban en el efecto Zeeman. En 1925 Pauli formuló el Principio de Exclusión, que, entre otras implicaciones, tenía la consideración de un número cuántico adicional para explicar la multiplicidad espectroscópica. Goudsmit y Unhlenbeck demostraron que al incluir el momento magnético de espín al electrón se explicaban la existencia de algunas de estas líneas de emisión espectral, y desarrollaron la teoría detrás de este nuevo número cuántico asociado al espín.

En 1927 David Denisson demostró la existencia del momento magnético del espín asociado al núcleo y así se pudo explicar el efecto Zeeman. A finales de 1945, Félix Bloch utilizó el método de inducción nuclear, desarrollado por su equipo, donde se utilizaba el efecto Zeeman nuclear, para estudiar las propiedades magnéticas de los protones presentes en la molécula del agua. Con esto, Bloch pudo observar que la frecuencia de Larmor a la que precedían los núcleos atómicos de los hidrógenos, dependía de la magnitud del campo magnético aplicado y así se logró medir su constante giromagnética, así como el momento magnético de los núcleos. Este principio de inducción nuclear después fue utilizado para poder realizar resonancias magnéticas nucleares.

Recientemente en 2022, se publicó un artículo desarrollado por integrantes de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de BUAP, C. H. Zepeda Fernández, J. L. Aguilar Cuevas y E. Moreno Barbosa, donde se calculó la función de onda de los protones de la molécula del agua, y se muestra el rompimiento en la degeneración de los niveles de energía al considerar un campo magnético perteneciente a un equipo de imagen por resonancia magnética.

Capítulo 1

Elementos básicos

1.1. Espín

El concepto de espín es demasiado abstracto y difícil de entender debido a que es propio de la mecánica cuántica, es decir, no cuenta con una contraparte clásica. El espín fue introducido debido a que la experimentación apuntaba hacia ello. El espín es una forma de momento angular, sin embargo, éste no es producido debido a una rotación, es una propiedad intrínseca de las partículas.

En 1922 Stern y Gerlach llevaron a cabo un experimento utilizando átomos de plata (Ag), el cuál confirmaría experimentalmente la existencia del espín. El experimento consistía en hacer pasar un haz de átomos de plata a través de un campo magnético no uniforme y observar la distribución de los átomos en la pantalla donde incidían. El átomo de plata tiene 47 electrones, los cuales debido a la configuración electrónica 46 electrones se distribuyen de manera simétrica y el último electrón se sitúa en la capa $5s$. Las capas s se caracterizan por que el número cuántico orbital es $l = 0$ (momento angular orbital cero). Antes de que se introdujera el concepto del espín, de la mecánica cuántica se esperaría que debido al momento angular, el haz se dividiera en $2l + 1$ (que está asociado con el número cuántico magnético m). Por lo tanto, lo que se esperaba en el experimento era observar en la pantalla un solo lugar de incidencia. Contrario a lo que se esperaba, se observó que el haz se dividía en dos como se muestra en la Figura 1.1.

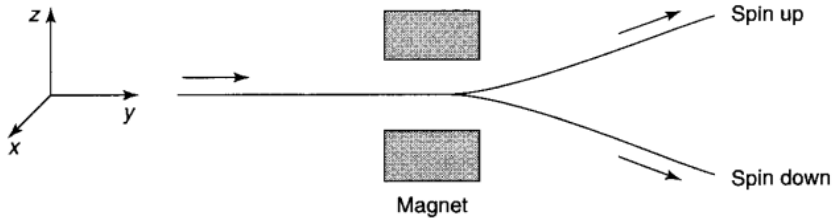


Figura 1.1: El aparato Stern-Gerlach (cita el Griffiths)

Para explicar este y otros fenómenos físicos (tales como el efecto Zeeman) se postuló que se debería agregar un número cuántico además de los tres ya existentes. En 1925 Goudsmith y Uhlenbeck postularon que el electrón posee un momento angular adicional al momento angular orbital, el cual se asocia con un grado de libertad adicional al electrón. En un inicio se pensó que el momento angular adicional podría ser debido a una rotación del electrón sobre su propio eje, de ahí se tomó el nombre espín (spin en inglés), sin embargo, al trabajar bajo esta hipótesis se llegó a grandes contradicciones y se tuvo que rechazar.

El momento angular de espín es una propiedad mecánica cuántica, que no posee un análogo en la mecánica clásica y por lo tanto no puede ser descrito mediante un operador diferencial. El momento angular orbital se describe mediante dos números cuánticos, el número orbital l y el número magnético m, donde el número magnético tiene $2l+1$ posibles valores $m = -l, -l+1, \ldots, 0, \ldots, l-1, l$, y se relaciona con cómo se divide un haz de átomos al interactuar con un campo magnético. De manera análoga, se describe el momento angular de espín por dos números cuánticos, denotados por s el espín y m_s la proyección del espín. Para el electrón, debido a que el haz en el experimento de Stern-Gerlach se divide en dos, se cumple que $2s+1=2$. Por lo tanto para el electrón sus números cuánticos son $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$.

La existencia de un espín semi-entero trajo muchos problemas para los físicos entre los años 1920 y 1930. Esto debido a que se puede demostrar que el espín semi-entero no puede venir de una rotación, y en aquel entonces no se podía imaginar otra forma de momento angular. La existencia de un espín semi-entero fue aceptado gracias a la evidencia experimental y a la derivación por parte de Dirac del espín 1/2 para el electrón desde la mecánica cuántica relativista. El espín se estableció por lo tanto como un momento angular intrínseco que posee el electrón y que después se extendió a demás partículas.

El álgebra para el espín es el mismo que se sigue para el momento angular orbital. El espín se representa por el vector $\vec{S}$ cuyas componentes $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ y $\hat{S}_z$ cumplen con las relaciones fundamentales:

$$\left[\hat{S}_x, \hat{S}_y\right] = i\hbar\hat{S}_z, \qquad \left[\hat{S}_y, \hat{S}_z\right] = i\hbar\hat{S}_x, \qquad \left[\hat{S}_z, \hat{S}_x\right] = i\hbar\hat{S}_y. \tag{1.1}$$

Por lo tanto los operadores $\hat{\vec{S}}^2$ y $\hat{S}_z$ comparten el mismo set de eigen-vectores y cumplen que:

$$\hat{\vec{S}}^2|s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s, m_s\rangle, \qquad \hat{S}_z|s, m_s\rangle = \hbar m_s|s, m_s\rangle. \tag{1.2}$$

Y

$$\hat{S}_\pm|s, m_s\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)}|s, m_s \pm 1\rangle, \tag{1.3}$$

donde $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$. Además de que los estados o eigen-vectores del espín, forman una base completa y ortonormal:

$$\langle s', m_s'|s, m_s\rangle = \delta_{s's}\delta_{m_s' m_s}, \qquad \sum_{m_s=-s}^{s} |s, m_s\rangle\langle s, m_s| = I, \tag{1.4}$$

con I la matriz unitaria. A diferencia del momento angular orbital, los eigen-vectores no son las funciones especiales de armónicos esféricos y no están relacionados con coordenadas espaciales. Por lo tanto no hay alguna razón para no incluir espines semi-enteros de s y m_s:

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots \qquad m_s = -s, -s+1, \ldots, 0, \ldots, s-1, s. \tag{1.5}$$

En la naturaleza, las partículas elementales poseen un valor de espín el cual es específico y está fijo. Las partículas se pueden clasificar debido a su valor de espín en fermiones y bosones, y siguen distinta estadística dependiendo de ello. Las partículas con espín semi-entero son llamadas fermiones (quarks, electrones, protones, neutrones, etc.). Las partículas con espín entero son llamadas bosones (piones, fotones, gravitones, etc.). Una partícula por lo tanto, posee dos tipos de momento angular: el primero ,que proviene del movimiento de la partícula (como el momento angular orbital del electrón) y el segundo, que es intrínseco, el cual no proviene de algún lado y es parte de la naturaleza de las partículas.

Clásicamente, el momento dipolar magnético orbital se produce debido al movimiento orbital de una partícula con carga q, y se relaciona con el momento angular orbital:

$$\vec{\mu}_L = \frac{q}{2mc}\vec{L} \tag{1.6}$$

con m la masa de la partícula y c la velocidad de la luz en el vacío. Sin embargo, para el momento dipolar magnético del espín no se puede hacer una derivación clásica debido a que no existe una contraparte clásica del espín. Por lo tanto se postuló, por analogía con el momento dipolar magnético orbital, que el momento dipolar magnético del espín es:

$$\vec{\mu}_S = g_s\frac{q}{2mc}\vec{S} \tag{1.7}$$

donde g_s es llamado el factor de Landé. La función de onda total se representa por un producto de dos partes: la parte espacial y la parte del espín:

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle|s, m_s\rangle \tag{1.8}$$

en donde este producto no es usual, es un producto tensorial. El operador del espín, dado a que no depende de coordenadas espaciales, no actúa sobre la parte espacial de la función de onda total. Del mismo modo, los operadores espaciales (como el momento angular, el momento, la posición, etc.) no actúan sobre la parte del espín y únicamente actúan sobre la parte espacial de la función de onda total. Para una partícula orbitando un potencial central se requieren por lo tanto cuatro números cuánticos para describir su función de onda o estado, n, l, m_l, m_s:

$$\Psi_{nlm_lm_s}(\vec{r}) = \psi_{nlm_l}|s, m_s\rangle \tag{1.9}$$

1.1.1. El espín 1/2

El caso más importante del espín es para $s = 1/2$, debido a que las partículas que dan lugar a la materia poseen este espín (electrones, protones, neutrones), así como otras partículas fundamentales como los quarks y los leptones. Para las partículas con espín $s = 1/2$ el número cuántico m_s solo puede tomar dos posibles valores $m_s = \pm 1/2$. Por lo tanto solo existen dos estados: $|s, m_s\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$, el cual comúnmente es llamado spin up, y $|s, m_s\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$, llamado spin down. Estos estados se pueden usar como vectores base, los cuales son matrices columna de dos elementos conocidos como espinores, los denotamos:

$$\chi_+ = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \qquad \chi_- = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, \tag{1.10}$$

por lo tanto el estado general del espín de una partícula con espín 1/2 se puede expresar como una combinación lineal de estos espinores:

$$\chi = \begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_-. \tag{1.11}$$

Se verifica que cumplen las condiciones para ser una base completa y ortonormal ecuación 1.4:

$$\begin{aligned}
\left\langle\frac{1}{2}, \frac{1}{2}|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle &= (1 \quad 0).\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = 1\\
\left\langle\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= (0 \quad 1).\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = 1\\
\left\langle\frac{1}{2}, \frac{1}{2}|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= \left\langle\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = 0
\end{aligned}$$

y

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \left|\frac{1}{2}, m_s\right\rangle \left\langle\frac{1}{2}, m_s\right| = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}$$

De este modo, los operadores para el espín se convierten en matrices 2×2. Estas matrices para los operadores se pueden obtener de las ecuaciones que deben de seguir a partir del algebra de los operadores de spin. De la ecuación 1.2 se sigue que

$$\hat{\vec{S}}^2\chi_+ = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_+, \qquad \hat{\vec{S}}^2\chi_- = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_-, \qquad \hat{S}_z\chi_+ = \frac{\hbar}{2}\chi_+, \qquad \hat{S}_z\chi_- = -\frac{\hbar}{2}\chi_-, \tag{1.12}$$

y de la ecuación 1.3 se obtiene que

$$\hat{S}_+\chi_- = \hbar\chi_+, \qquad \hat{S}_-\chi_+ = \hbar\chi_-, \qquad \hat{S}_+\chi_+ = \hat{S}_-\chi_- = 0. \tag{1.13}$$

Se tiene que $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$, de donde se puede despejar los operadores $\hat{S}_x$ y $\hat{S}_y$ obteniendo que

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\left(\hat{S}_+ + \hat{S}_-\right), \qquad \hat{S}_y = -\frac{i\hbar}{2}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \tag{1.14}$$

por lo tanto se obtiene que

$$\hat{S}_x\chi_+ = \frac{\hbar}{2}\chi_-, \qquad \hat{S}_x\chi_- = \frac{\hbar}{2}\chi_+, \qquad \hat{S}_y\chi_+ = \frac{i\hbar}{2}\chi_-, \qquad \hat{S}_y\chi_- = -\frac{i\hbar}{2}\chi_+ \tag{1.15}$$

De estas relaciones encontradas, se obtiene por lo tanto que

$$\hat{\vec{S}}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}, \qquad \hat{S}_+ = \hbar\begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix}, \qquad \hat{S}_- = \hbar\begin{pmatrix}0 & 0\\1 & 0\end{pmatrix}, \tag{1.16}$$

mientras que

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}, \qquad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}, \qquad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}, \tag{1.17}$$

de donde se puede ver que estas son las matrices de Pauli, por lo tanto el operador de espín se puede escribir como $\vec{S} = (\hbar/2)\vec{\sigma}$ con las componentes de $\vec{\sigma}$ igual a las matrices de Pauli de manera correspondiente. Las matrices $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z, \hat{\vec{S}}^2$ son matrices hermitianas por lo tanto pueden representar observables. Por el contrario, las matrices $\hat{S}_+, \hat{S}_-$ no son hermitianas y no pueden representar observables.

Es evidente que los eigen-vectores para los operadores $\hat{\vec{S}}^2, \hat{S}_z$ son los espinores spin up y spin down, ya que estos operadores comparten eigen-vectores, con sus correspondientes eigen-valores siguiendo las relaciones 1.12. Para los operadores $\hat{S}_x, \hat{S}_y$ se pueden expresar sus eigen-vectores en términos de los espinores de la siguiente manera:

$$|\psi_x\rangle_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_+ \pm \chi_-\right), \tag{1.18}$$

$$|\psi_y\rangle_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_+ \pm i\chi_-\right) \tag{1.19}$$

y por lo tanto las ecuaciones para los eigenvalores son

$$\hat{S}_x|\psi_x\rangle_\pm = \pm\frac{\hbar}{2}|\psi_x\rangle_\pm \tag{1.20}$$

$$\hat{S}_y|\psi_x\rangle_\pm = \pm\frac{\hbar}{2}|\psi_x\rangle_\pm \tag{1.21}$$

Geometricamente se puede obtener una representación del espín, como se muestra en la Figura 1.2

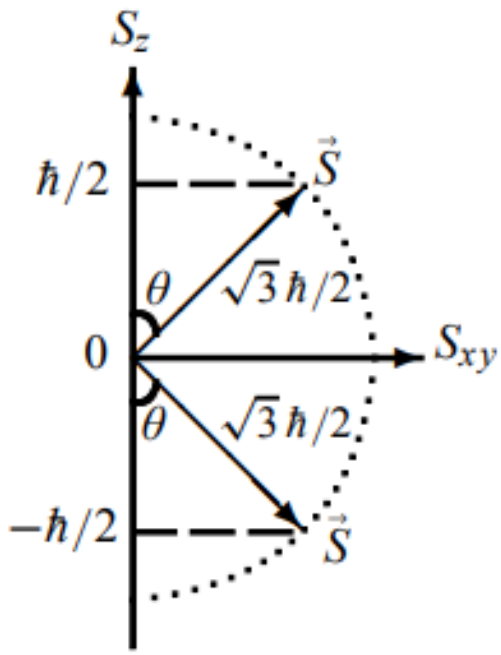


Figura 1.2: Representación gráfica del espín 1/2

es un vector con norma $|\vec{S}| = \sqrt{3}\hbar/2$, donde el ángulo θ es igual a 54,73°,

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{|m_s|}{\sqrt{s(s+1)}}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{\hbar/2}{\sqrt{3}\hbar/2}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 54{,}73^\circ \tag{1.22}$$

donde se tiene que la proyección del spin en el eje z tiene solamente los valores de $\pm\hbar/2$ que corresponden a los valores para el spin up y spin down correspondientemente.

Por lo tanto para partículas con espín $s = 1/2$, la función se onda total se representa en términos de los espinores, dependiendo de si es spin up o spin down:

$$\Psi_{nlm_l\frac{1}{2}}(\vec{r}) = \psi_{nlm_l}(\vec{r})\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\psi_{nlm_l}(\vec{r})\\0\end{pmatrix} \tag{1.23}$$

$$\Psi_{nlm_l-\frac{1}{2}}(\vec{r}) = \psi_{nlm_l}(\vec{r})\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\\psi_{nlm_l}(\vec{r})\end{pmatrix} \tag{1.24}$$

1.1.2. El espín electrónico

En el estudio de las propiedades de los átomos y moléculas, es común hacer la distinción del espín electrónico y el espín nuclear. El espín electrónico es el espín del electrón que orbita el núcleo y es una propiedad intrínseca del electrón con valor $s = 1/2$. En un átomo cada electrón está caracterizado por su función de onda y esta depende de cuatro números cuánticos. Tres de estos números cuánticos describen la espacialidad del electrón, se relacionan con el volumen en el cual existe la probabilidad de encontrar a dicho electrón, llamado orbital. También describen la energía del electrón. El cuarto número cuántico, es el número del espín m_s, el cuál solo puede tomar dos valores posibles $m_s = \pm 1/2$, spin up o down. Por el principio de exclusión de Pauli, dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos. Por lo tanto, en un mismo orbital solo pueden existir dos electrones los cuales tengan sus espines pareados (diferente signo).

Asociado con el espín, el electrón también posee un momento dipolar magnético debido al espín. Este momento dipolar magnético del espín se expresa regularmente en términos de una constante denominada μ_B el magnetón de Bohr. El momento dipolar magnético del espín para el electrón es:

$$\vec{\mu}_S = -g_s \frac{e}{2m_e c} \vec{S} \tag{1.25}$$

por lo tanto la componente en z del momento dipolar magnético de espín es,

$$\mu_{S_z} = -g_s \frac{e\hbar}{2m_e c} m_s = -2\mu_B m_s = \pm \mu_B \tag{1.26}$$

donde

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \tag{1.27}$$

es el magnetón de Bohr y $g_s = 2{,}0023 \approx 2$ es el factor de Landé para el electrón. Este factor fue predicho por la mecánica cuántica relativista de Dirac y posteriormente medido en el experimento de Lamb. El magnetón de Bohr, en unidades CGS como se ha escrito anteriormente, tiene un valor $\mu_B = 9{,}2740100783 \times 10^{-21}\ Erg/G$ [16].

El momento dipolar magnético de espín del electrón es de suma importancia ya que da lugar al estudio del acoplamiento órbita-espín que da lugar a divisiones en los niveles de energía atómica, y que tiene como resultado la estructura fina en los espectros de emisión de los átomos. Este momento dipolar magnético del espín del electrón es también el responsable del efecto Zeeman en la interacción de los átomos con un campo magnético externo.

Los dos posibles valores para el momento dipolar magnético del espín, tiene que ver con las dos posibles orientaciones que puede tomar el vector del momento magnético en presencia de un campo magnético externo: spin up, en la misma dirección que el campo magnético, y spin down, con la dirección opuesta con el campo magnético. Existe una degeneración para los estados del espín en ausencia de un campo magnético exterior, debido a que la energía no depende del número cuántico del espín m_s.

Cuando en un átomo, todos los electrones están pareados, todos los espines up se anulan con todos los espines down, dando como resultado que todo el átomo tenga un momento dipolar magnético del espín igual a cero. Cuando un átomo que posee electrones que no están pareados se sitúa en presencia de un campo magnético, existe un rompimiento de esta degeneración. Debido a la carga del electrón, se tiene que un electrón que se orienta en dirección opuesta al campo magnético está en un estado de energía menor, pero con una mayor estabilidad, y un electrón que se orienta en la misma dirección que el campo magnético está en un estado de energía mayor y menor estabilidad, respecto uno del otro. El estudio de estos estados del espín electrónico y sus conversiones ha sido de gran importancia para el desarrollo de una técnica conocida como espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica.

1.1.3. El espín nuclear

Comúnmente se representa el momento angular total del núcleo de un átomo con el símbolo I y se le llama *espín nuclear*. A diferencia de los electrones, que se hace la distinción del espín electrónico y del momento angular orbital, en el caso de los núcleos en los átomos, se considera a los núcleos como un ente individual con un momento angular intrínseco I. Los protones y neutrones individuales tienen un espín nuclear $I = 1/2$ y por lo tanto tienen un tratamiento igual al espín del electrón. Esto quiere decir, que tanto el protón como el neutrón, tienen dos posibles orientaciones en presencia de un campo magnético. En ocasiones se suele denotar de manera diferente al número cuántico para el espín nuclear, como m_I o solamente m. Debido a la carga del protón, el núcleo que se alinea con un campo magnético externo ($m_I = 1/2$) tiene un estado de menor energía.

Un núcleo atómico está compuesto por protones y neutrones, los cuales son conocidos en conjunto como nucleones. El espín de un núcleo por lo tanto está conformado por la combinación de los espines de los protones y neutrones que lo conforman. El ejemplo más sencillo es el núcleo de ^2H, el cual está formado por un protón y un neutrón, la combinación de sus espines puede darse de dos formas: de manera paralela, dando como resultado un espín nuclear $I = 1$, o de manera antiparalela, con un espín nuclear $I = 0$. En la Figura 1.3 se muestra una esquema para estas combinaciones de espines. Estos estados tienen una diferencia energética de $\sim 10^{11}$ kJ/mol. El estado con menor valor en energía es llamado *estado base de espín nuclear*. Debido a la gran diferencia de energía entre estos estados, se puede omitir el estado excitado en la gran mayoría de los casos.

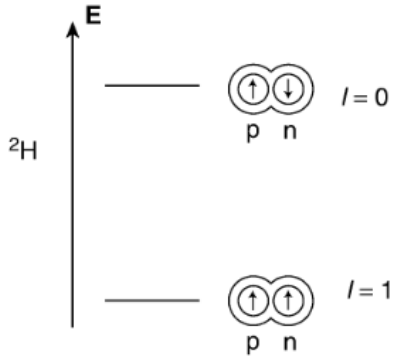


Figura 1.3: Niveles de energía para el núcleo ^2H

El estado base para átomos con mayor masa atómica A, se puede obtener con diferentes combinaciones de los espines de sus protones y neutrones, sin embargo, no hay manera de saber cuál de los diferentes estados del espín, es el estado base en general. En la práctica el estado base de espín nuclear, se considera como una propiedad que se obtiene experimentalmente para cada isótopo.

Debido a la forma en que se pueden parear los espines, los isótopos pueden dividirse en tres grupos dependiendo de la suma de los espines de los protones y neutrones que conforman un núcleo. Un espín de un protón solo puede parearse con un espín de otro protón con signo contrario, no se puede parear con el espín de un neutrón, y los mismo ocurre al revés. Por lo tanto, se sigue que solamente isótopos con un número impar de protones (Z impar) y/o número impar de neutrones ($n = A - Z$) poseen un espín nuclear diferente de cero $I \neq 0$.

El primer grupo es el caso de núcleos donde tanto protones como neutrones son par (A par y Z par). En estos núcleos, los espines de los protones y neutrones están pareado y por lo tanto el núcleo tiene un espín nuclear igual a cero $I = 0$. El segundo grupo, son núcleos con protones y neutrones ambos impares (A par y Z impar). Este grupo tiene un número impar de protones que no están pareados con $I = 1/2$, y de manera similar un número impar de neutrones no pareados con $I = 1/2$, por lo tanto el espín nuclear debe ser un entero, $I = 1, 2, 3, \ldots$. El último grupo

es por lo tanto para los núcleos con número de protones par y número de neutrones impar, o en viceversa, (A impar). Este grupo tiene por lo tanto un número par de protones pareados, y un número impar de neutrones sin parearse con $I = 1/2$, o viceversa; por lo tanto los núcleos tendrán un espín nuclear no entero $I = 1/2, 3/2, 5/2, \ldots$.

Sabemos que una partícula individual puede solo obtener dos posibles estados en presencia de un campo magnético, sin embargo, un núcleo atómico es más complejo y por lo tanto puede tener más estados. Estos estados estarán relacionados con el número cuántico del espín nuclear m_I, el cual sigue las mismas reglas que en el caso del espín general, teniendo $2I + 1$ valores posibles. Esto se puede observar en el efecto Zeeman para los núcleos atómicos como se muestra en la Figura 1.4.

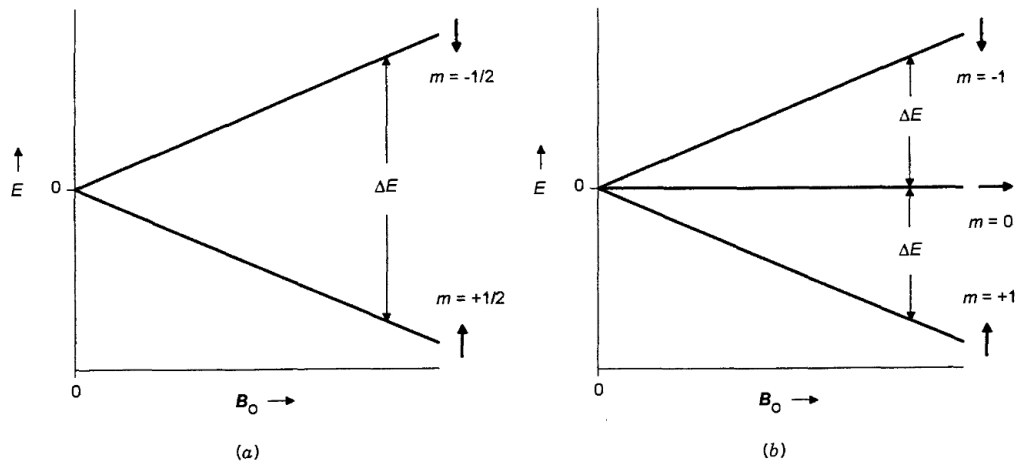


Figura 1.4: Efecto zeeman nuclear. Para núcleos con (a) $I = 1/2$ y (b) $I = 1$

De manera similar al espín electrónico, se asocia un momento dipolar magnético de espín al espín nuclear. Este momento magnético tiene la siguiente expresión:

$$\vec{\mu} = g\frac{e}{2m_p c}\vec{I} \tag{1.28}$$

donde la componente en z del momento magnético esta dada por

$$\mu_z = g\frac{e\hbar}{2m_p c}m_I = g\mu_N m_I \tag{1.29}$$

donde g es el factor de Landé pero esta vez asociado al núcleo, y μ_N es una constante física llamada magnetón nuclear,

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c} \tag{1.30}$$

que tiene un valor, en unidades CGS, $\mu_N = 5{,}0507837461 \times 10^{-24}\ Erg/G$ [16]. El momento dipolar magnético debido al espín nuclear, es un concepto de gran importancia, ya que es la base para la técnica conocida como Resonancia Magnético Nuclear RMN, que es la base para el estudio de materiales a través de la espectroscopia por resonancia magnética nuclear o en áreas de la salud como la obtención de imágenes por resonancia magnética nuclear. En la Tabla 1.1 se muestran algunos elementos y sus propiedades magnéticas.

[1] Estado base del espín nuclear
[2] Momento magnético en términos del magnetón nuclear μ_B
[3] Razón giromagnética 10^7 rad T^{-1} s^{-1}
[4] Frecuencia RMN con un campo 11.74 T $(\omega^0/2\pi)$/MHz

Tabla 1.1: Propiedades magnéticas de algunos elementos seleccionados

Elemento	I^1	μ^2	γ^3	ν^4
^1H	1/2	4.837353570	26.7522128	- 500.000
^2H	1	1.21260077	4.10662791	-76.753
^3H	1/2	5.159714367	28.5349779	-533.320
^{10}B	3	2.0792055	2.8746786	-53.718
^{11}B	3/2	3.4710308	8.5847044	-160.420
^{12}C	0			
^{13}C	1/2	1.216613	6.728284	-125.725
^{14}N	1	0.57100428	1.9337792	-36.132
^{15}N	1/2	-0.49049746	-2.71261804	+50.684
^{16}O	0			
^{17}O	5/2	-2.24077	-3.62808	+67.782

1.2. La imagen por resonancia magnética

La imagen por resonancia magnética (IRM o MRI, por sus siglas en inglés) es una técnica no invasiva de diagnóstico médico que utiliza campos magnéticos y ondas de radiofrecuencia para producir imágenes detalladas de los tejidos blandos y órganos internos del cuerpo humano. La técnica se basa en la propiedad de los núcleos atómicos con espín nuclear de alinearse con un campo magnético externo y responder a ondas de radiofrecuencia.

En una IRM, el paciente se coloca en un gran imán que crea un campo magnético uniforme y se le aplica un impulso de radiofrecuencia. Esto hace que los núcleos de hidrógeno en el cuerpo emitan señales de radiofrecuencia que son recogidas por un receptor y procesadas por una computadora para producir una imagen detallada del área en cuestión. Los distintos tejidos del cuerpo humano, como el hueso, el músculo, el tejido graso y el líquido cefalorraquídeo, tienen diferentes propiedades magnéticas y emiten señales de radiofrecuencia distintas, lo que permite que la IRM cree imágenes en alta resolución de los órganos y tejidos internos del cuerpo.

La IRM se utiliza en una amplia gama de aplicaciones médicas, incluyendo el diagnóstico de enfermedades cerebrales, cáncer, trastornos musculoesqueléticos, enfermedades del corazón y enfermedades gastrointestinales. Es especialmente útil para diagnosticar problemas que no se pueden ver con otras técnicas de imagen, como las radiografías y la tomografía computarizada (TC).

Aunque la IRM es una técnica no invasiva y no emite radiación ionizante, no es adecuada para todas las personas. Las personas con dispositivos médicos implantados, como marcapasos cardíacos o implantes cocleares, pueden no ser elegibles para la IRM debido al riesgo de interferencia con el dispositivo. Además, la IRM puede ser costosa y puede requerir un tiempo de escaneo prolongado.

La técnica de IRM se basa en la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), que tiene como base física el fenómeno de la resonancia y relajación de los núcleos de los átomos que conforman un material, debido a un campo magnético. Para la IRM se tiene interés el núcleo del átomo de hidrógeno debido a la abundancia de la molécula del agua en el cuerpo humano, así como otras moléculas donde se encuentra presente. La IRM provee un mapa espacial de los núcleos de los hidrógenos en tejidos del cuerpo humano, donde la intensidad de la imagen está relacionada con la ubicación espacial del núcleo de hidrógeno asi como de las propiedades del tejido en cuestión.

La IRM se basa principalmente en la aplicación de tres distintos campos magnéticos principales. El principal campo magnético constante B_0, el cuál causa la precesión de los núcleos de hidrógeno con una frecuencia proporcional a la magnitud del campo, lo cual es conocido como frecuencia de resonancia. Tres gradientes de campo magnético que son usados para hacer que la frecuencia de resonancia dependa de la posición espacial del núcleo y así obtener información espacial que se utiliza para la formación la imagen. Y pulsos de radiofrecuencia RF que transmiten energía al cuerpo. En la Figura 1.5 se muestran ejemplos de resonancias magnéticas obtenidas del cerebro un

paciente.

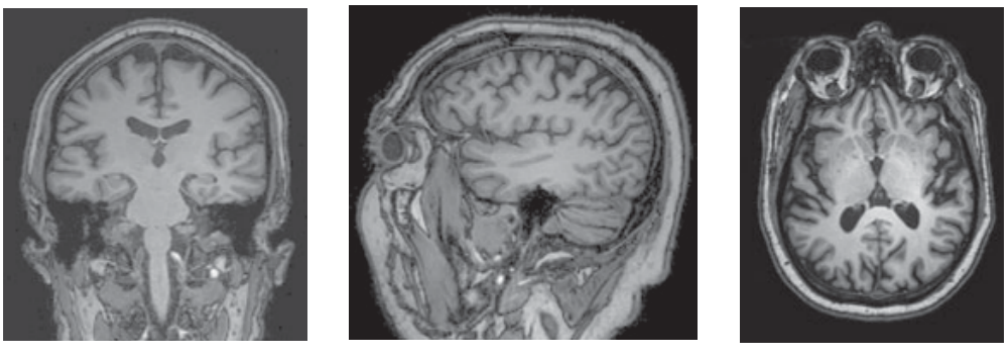


Figura 1.5: Imagenes obtenidas mediante resonancia magnética. Se muestran cortes coronal, sagital y axial del cerebro.

En general, se toma en cuenta la interacción de estos campos magnéticos con la molécula del agua, debido a que, en el cuerpo humano, está presente en abundancia. Cuando estos campos magnéticos interaccionan con la molécula del agua, crean cambios en la energía de esta, y al entrar en relajación, se emite esta energía en forma de ondas de radiofrecuencia que se pueden ser detectadas y a través de esta información es como se crea la imagen. Esto es lo que proporciona la información para reconstruir la imagen, por ello es importante conocer como interactúa un campo magnético con la molécula del agua.

1.3. Modelo de la molécula del agua

El estudio de la estructura del agua ha sido de interés desde hace ya un gran tiempo. El hecho de que el agua es una sustancia única ha sido notorio desde el tiempo de los grandes filósofos griegos, quienes le daban un papel importante para la vida a ésta. El comportamiento del agua en cualquiera de sus fases depende en última instancia de la estructura y propiedades de la molécula del agua aislada [1]. Actualmente el modelo de la molécula del agua que es usado se tiene gracias a la Teoría de Orbitales Moleculares, sin embargo, esta teoría sigue siendo en parte sumamente experimental. Debido a que es una forma de aproximarse a las soluciones para la ecuación de Schrödinger para moléculas que son sumamente complicadas, éstas aproximaciones deben compararse con la evidencia experimental.

La molécula del agua está compuesta por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno unidos mediante un enlace covalente. Ambos hidrógenos se encuentran de un mismo lado, dándole a la molécula una forma de V. La estructura de la molécula del agua se obtiene a partir de la teoría orbital molecular. Para entender el enlace covalente y la geometría de la molécula del agua, se debe recurrir al concepto de hibridación de orbitales atómicos. Un orbital atómico es el campo electromagnético que tiene probabilidad de tener un máximo de un par de electrones con spin opuesto. La mezcla de orbitales atómicos que intervienen en un enlace se conoce como orbital híbrido y es la suma de probabilidades de cada orbital que interviene en la hibridación.

Para formar una molécula de agua, dos átomos de hidrógeno se aproximan a los dos orbitales de enlace sp^3 del oxígeno y forman dos enlaces sigma (σ) covalentes (40 % de carácter iónico parcial), cada uno de los cuales tiene una energía de disociación de $4{,}6 \times 10^2$ kJ/mol (110 kcal/mol) [2]. En la hibridación de la molécula del agua (sp^3) se mezclan tres orbitales p (P_x, P_y, P_z) con un orbital s del átomo de hidrógeno dando como resultado 4 orbitales híbridos. Estos orbitales híbridos se distribuyen en el espacio con geometría tetraédrica como consecuencia de la combinación de las

nubes de probabilidades del orbital atómico s con los tres orbitales p_x, p_y y p_z. En la Figura 1.6 se puede observar el modelo geométrico de la molécula del agua.

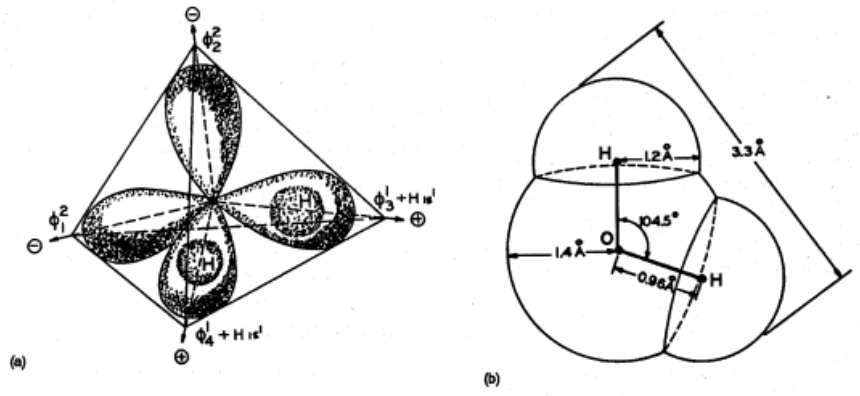


Figura 1.6: Modelo esquemático molecular de una molécula HOH simple: (a) configuración sp^3 y (b) radios de van der Waals de una molécula de HOH en estado de vapor [2]

La distancia entre los núcleos de los átomos de hidrógeno y el del átomo del oxígeno es de $r_{HO} = 0{,}9575$Åy el ángulo formado por la molécula es de 104,5° (valor cercano al tetraédrico perfecto de $109°28'$). Debido a que el oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno, tiene una mayor capacidad de situar a los electrones de los enlaces O-H cerca de sí. Los átomos de hidrógeno por lo tanto quedan con una carga positiva al "perder"su electrón. Debido a esto y a la configuración sp^3 podemos considerar que la molécula del agua tiene dos cargas positivas y dos negativas situadas en los vértices del tetraedro formado. La separación espacial de la carga en la molécula del agua la vuelve una molécula polar. La simplificación de cómo se sitúa la carga es útil para entender varias propiedades de ésta molécula.

1.4. Función de onda de los protones en la molécula del agua

La molécula del agua es un sistema de muchas partículas que interactúan (MIP), para los cuales es muy difícil encontrar una solución analítica, sin embargo, puede encontrarse una solución haciendo algunas simplificaciones. Debido a la estructura de la molécula de agua (su forma geométrica y la distribución espacial de la carga), el problema se reduce a considerar el movimiento del sistema de dos protones alrededor de un centro cargado con una carga $Q = -2e$ [14] (el átomo del oxígeno). Estos protones se mueven considerando una distancia constante entre sí $d_p \sim 151{,}05$ pm y una distancia constante al núcleo del oxígeno $d_o \sim 95{,}60$ pm.

El hamiltoniano para el sistema tomando el origen en el núcleo del átomo de oxígeno y considerando los protones como distinguibles es

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{L}_1^2}{2md_o^2} + \frac{\hat{L}_2^2}{2md_o^2} + \hat{V}(d_o, d_p) \tag{1.31}$$

con m la masa del protón. El potencial $\hat{V}(d_o, d_p)$ es el potencial debido a las interacciones eléctricas entre el centro cargado y los protones (un potencial de coulomb) que dependen únicamente de las cargas y la distancia entre ellas. Las distancias intermoleculares d_o, d_p son consideradas constantes, por lo tanto el potencial $\hat{V}(d_o, d_p)$ es constante. Este potencial tiene un valor $V = -23{,}4$ eV. Dado que se tiene un estado estacionario, se tiene la solución para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo a la cual después se puede agregar la dependencia del tiempo. Debido a

las consideraciones y simplificaciones del problema se obtienen dos ecuaciones separadas, una para cada protón.

$$\left[\frac{\hat{L}_i^2}{2md_o^2} + \hat{V}_i\right]\psi_i(\theta_i,\phi_i) = \epsilon_i\psi_i(\theta_i,\phi_i), \quad i = 1,2 \tag{1.32}$$

Las soluciones para estas ecuaciones son los conocidos armónicos esféricos $Y_{l,m}(\theta,\phi)$, por lo tanto la función de onda para el sistema total es

$$\Psi_{l_1,m_1;l_2,m_2}(\theta_1,\phi_1;\theta_2,\phi_2) = Y_{l_1,m_1}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_2,m_2}(\theta_2,\phi_2) \tag{1.33}$$

y la energía total del sistema $E = \epsilon_1 + \epsilon_2$ esta dada por

$$E_{l_1,l_2} = \frac{\hbar^2}{2md_o^2}l_1(l_1+1) + \frac{\hbar^2}{2md_o^2}l_2(l_2+1) + V \tag{1.34}$$

1.5. Teoría de perturbaciones independiente del tiempo

La teoría perturbativa o teoría de perturbaciones, es un método de aproximación que es útil para obtener soluciones aproximadas para un problema en el cual no se puede obtener una solución exacta a la ecuación de Schrödinger. Este método se basa en suponer que el problema a resolver es ligeramente distinto a un problema del cual se tiene una solución exacta conocida (caso imperturbado). Entonces a este caso imperturbado se le agrega una pequeña perturbación al hamiltoniano y se encuentran correcciones para la función de onda y para la energía.

Supongamos que tenemos la solución para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un potencial cualquiera

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{1.35}$$

en las cuales se obtienen un conjunto de eigen-funciones ortonormales

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_m^{(0)}\rangle = \delta_{nm} \tag{1.36}$$

con sus correspondientes eigen-valores $E_n^{(0)}$. Entonces el problema al que se quiere encontrar solución (que se considera no muy diferente del imperturbado) $\hat{H}$ se puede considerar como la suma de dos términos

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_p \tag{1.37}$$

en donde $\hat{H}_p$ es la parte del hamiltoniano correspondiente a la perturbación. Además se asume que $\hat{H}_p$ es muy pequeña en comparacion con $\hat{H}_0$ ($\lambda \ll 1$). Por lo tanto resolver el problema, es ahora resolver el problema de eigen-valores para la ecuación

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_p)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \tag{1.38}$$

Para esto resolver este problema se consideran dos casos en general, el caso donde los estados no son degenerados y el caso donde son degenerados.

1.5.1. Caso no degenerado

Para este caso se considera que el hamiltoniano $\hat{H}_0$ es no degenerado, por lo tanto para cada eigenvalor de la energía $E_n^{(0)}$ existe un solo estado $|\psi_n^{(0)}\rangle$. Haciendo la expansión de $|\psi_n\rangle$ y E_n en series del parámetro λ, podemos escribirlos de la siguiente manera

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots \tag{1.39}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{1.40}$$

en donde los términos $|\psi_n^{(k)}\rangle$ y $E_n^{(k)}$ son las k-ésimas correcciones para las eigen-energías y las eigen-funciones. El problema entonces se reduce a calcular estas correcciones. Estas series pueden no converger en algunas situaciones, sin embargo, debido a que tenemos un parámetro λ muy pequeño, en la práctica basta con tomar la primer o segunda corrección y así obtener buenos resultados. Sustituyendo las expresiones 1.39 y 1.40 en la ecuación 1.38 obtenemos

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_p)\left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\right] = \\ \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right)\left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots\right]$$

Multiplicando miembro a miembro y agrupando en las potencias de λ tenemos

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda\left(\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle\right) + \lambda^2\left(\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_p|\psi_n^{(1)}\rangle\right) + \cdots = \\ E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda\left(E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right) + \lambda^2\left(E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right) + \cdots$$

para que esta ecuación sea valida, los valores agrupados por las potencias de λ deben ser iguales. Por lo tanto, tomando las primera potencias de λ obtenemos

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \qquad (\text{para } \lambda^0) \tag{1.41}$$

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \qquad (\text{para } \lambda^1) \tag{1.42}$$

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_p|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle \qquad (\text{para } \lambda^2) \tag{1.43}$$

La ecuación 1.41 que se obtuvo, es igual a la ecuación 1.35 que es la ecuación del caso sin perturbación de la cual se conocen las soluciones. Si se toma el producto punto de la ecuación 1.42 pre-multiplicando por $\langle\psi_n^{(0)}|$

$$\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

donde debido a que el operador $\hat{H}_0$ es hermitiano, se obtiene $\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$ y debido a la condición de ortonormalidad ecuación 1.36, entonces

$$E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{1.44}$$

La ecuación 1.44 es entonces la corrección a primer orden de la energía, ésta ecuación nos dice que la corrección a primer orden la energía es el valor esperado para el operador de la perturbación en el estado sin perturbación.

Consideramos que las funciones de onda $|\psi_n\rangle$ son similares a las funciones de onda $|\psi_n^{(0)}\rangle$ del caso imperturbado; esto porque el hamiltoniano contiene una pequeña perturbación contribuyendo en pequeñas correcciones a la función de onda y las energías. Por lo tanto $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle \approx 1$, y normalizando los estados $|\psi_n\rangle$, entonces el producto punto con los estados sin perturbación será igual a 1, esto es

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle = 1 \tag{1.45}$$

donde si se toma la expansión en series de $|\psi_n\rangle$ ecuación 1.39, y debido a la condición de ortonormalidad de los estados $|\psi_n^{(0)}\rangle$ ecuación 1.36 se obtiene que

$$\lambda\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots = 0$$

por lo tanto todos los coeficientes para las potencias del parámetro λ deben de ser cero,

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle = \cdots = 0 \tag{1.46}$$

Los estados sin perturbación forman una base completa y ortonormal, por lo tanto podemos expresar $|\psi_n^{(1)}\rangle$ (así como cualquier otra función) en términos de esa base, usando la condición de completez

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}| = \hat{1}$$

obtenemos,

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \left(\sum_m |\psi_m^{(0)}\rangle\langle\psi_m^{(0)}|\right)|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle|\psi_m^{(0)}\rangle \tag{1.47}$$

en donde debido a la ecuación 1.46 se ha eliminado en la suma el término en el cual $m = n$. Si pre-multiplicamos la ecuación 1.42 por $\langle\psi_m^{(0)}|$ se obtiene

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

donde se puede operar y despejar el término $\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$, obteniendo

$$\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{1.48}$$

sustituyendo este resultado en la ecuación 1.47

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}|\psi_m^{(0)}\rangle \tag{1.49}$$

la ecuación 1.49 es entonces la correción a primer orden para la función de onda. Si pre-multiplicamos la ecuación 1.43 por $\langle\psi_n^{(0)}|$ se sigue

$$\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

donde operando, utilzando que el operador $\hat{H}_0$ es hermitiano y la condición dada por la ecuación 1.46, se obtiene que

$$E_n^{(2)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(1)}\rangle \tag{1.50}$$

sustituyendo la ecuación 1.49 en ecuación 1.50 se obtiene

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n}\frac{\left|\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{1.51}$$

este resultado es entonces, la corrección a segundo orden para los valores de la energía. Por lo tanto, si nos quedamos solamente con las dos primeras correcciones para la energía y la primera corrección para la función de onda podemos escribir la función de onda y la energía para el caso con perturbación como

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}|\psi_m^{(0)}\rangle \tag{1.52}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{\left|\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{1.53}$$

Se pueden calcular correcciones de mayor orden, tanto para la función de onda como para la energía, sin embargo, estas primeras correcciones son suficientes y proporcionan buenos resultados. La condición entonces que se pide para que sea válida la teoría de perturbaciones es que

$$\left|\frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\right| \ll 1 \qquad (m \neq n) \tag{1.54}$$

se puede observar que esta condición se cumple solo para niveles de energía no degenerados, ya que si existieran dos estados en donde sus energías fueran iguales, la ecuación 1.54 se rompería.

1.5.2. Caso degenerado

Para el caso donde se tienen niveles de energía en los que existe degeneración, se tiene que utilizar otro método para encontrar las correcciones para las funciones de onda y para las energías. Iniciamos con la ecuación 1.38 donde por hipótesis ahora sabemos, que el hamiltoniano $\hat{H}_0$ tiene niveles de energía degenerados. El que un nivel de energía sea degenerado, quiere decir que para un determinado eigenvalor de energía $E_n^{(0)}$ existen diferentes estados $|\psi_n^{(0)}\rangle$ que satisfacen la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Si denotamos estos diferentes estados para una valor determinado $E_n^{(0)}$ con un subíndice α, en donde α puede tomar los valores $1, 2, \ldots, f$ con f el número de estados que poseen la misma energía. Entonces tenemos

$$\hat{H}_0|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle \qquad (\alpha = 1, 2, \ldots, f) \tag{1.55}$$

Nosotros podemos aproximar la eigen-función $|\psi_n\rangle$ como una combinación lineal de las funciones $|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle$

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} a_\alpha|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle \tag{1.56}$$

Debido a que los estados en el caso sin perturbación son estados ortonormales ecuación 1.36, además si pedimos que las funciónes $|\psi_n\rangle$ esten normalizados, entonces

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = \sum_{\alpha,\beta} a_\alpha^* a_\beta \delta_{\alpha,\beta} = \sum_{\alpha=1}^{f} |a_\alpha|^2 = 1 \tag{1.57}$$

utilizando las ecuaciones 1.55 y 1.56 en la ecuación del problema de eigenvalores para el hamiltoniano perturbado ecuación 1.38 (con $\lambda = 1$) tenemos

$$\sum_\alpha \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_p\right) a_\alpha|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle = E_n \sum_\alpha a_\alpha|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle$$

por lo tanto podemos reescribir la ecuación como

$$\sum_\alpha \left[E_n^{(0)}|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle + \hat{H}_p|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle - E_n|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle\right] a_\alpha = 0$$

donde si pre-multiplicamos por $\langle\psi_{n_\beta}^{(0)}|$, y reacomodando los términos, tenemos

$$\sum_{\alpha}\left[\langle\psi_{n_\beta}^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle-(E_n-E_n^{(0)})\delta_{\alpha,\beta}\right]a_\alpha=0$$

donde si tomamos la energía con corrección hasta el primer orden, tenemos que la energía se puede escribir como $E_n=E_n^{(0)}+E_n^{(1)}$, por lo tanto la corrección para la energía a primer orden es $E_n^{(1)}=E_n-E_n^{(0)}$, por lo tanto podemos escribir

$$\sum_{\alpha}\left[\langle\psi_{n_\beta}^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle-E_n^{(1)}\delta_{\alpha,\beta}\right]a_\alpha=0 \tag{1.58}$$

de donde se puede ver, que se encuentra ahora un problema de eigenvalores y eigen-vectores de una matriz $f\times f$, que denotaremos como H_p matriz perturbada, cuyos elementos en cada entrada serán los $\hat{H}_{p_{\beta\alpha}}=\langle\psi_{n_\beta}^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_{n_\alpha}^{(0)}\rangle$ y se cumplirá que entonces la ecuación 1.58 denota que los valores $E_n^{(1)}$ serán los eigenvalores de la matriz perturbada y por lo tanto obtendremos los eigen-vectores a_α.

Para encontrar las correcciones para las funciones de onda y para las correspondientes energías necesitamos construir la matriz perturbada H_p

$$H_p=\begin{pmatrix}\hat{H}_{p_{11}} & \hat{H}_{p_{12}} & \cdots & \hat{H}_{p_{1f}}\\ \hat{H}_{p_{21}} & \hat{H}_{p_{22}} & \cdots & \hat{H}_{p_{2f}}\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \hat{H}_{p_{f1}} & \hat{H}_{p_{f2}} & \cdots & \hat{H}_{p_{ff}}\end{pmatrix} \tag{1.59}$$

obtener sus correspondientes eigen-valores $E_n^{(1)}$ con sus correspondientes eigen-vectores

$$a_\alpha=\begin{pmatrix}a_{\alpha 1}\\ a_{\alpha 2}\\ \vdots\\ a_{\alpha f}\end{pmatrix} \tag{1.60}$$

y por lo tanto tenemos que las energías serán

$$E_{n_\alpha}=E_n^{(0)}+E_{n_\alpha}^{(1)} \tag{1.61}$$

y las funciones de onda, por la ecuación 1.56, serán entonces

$$|\psi_{n_\alpha}\rangle=\sum_{\beta=1}^{f}a_{\alpha\beta}|\psi_{n_\beta}^{(0)}\rangle \tag{1.62}$$

donde los elementos $a_{\alpha\beta}$ son los elementos del eigen-vector ecuación 1.60.

Capítulo 2

Cálculo de la función de onda para los protones de los hidrógenos en la molécula del agua en presencia de un campo magnético constante $\vec{B}$

Conociendo la función de onda para los protones de los núcleos de los hidrógenos presentes en la molécula del agua, se puede calcular la función de onda para estos protones en presencia de un campo magnético haciendo uso de la teoría de perturbaciones. La función de onda para los protones de los hidrógenos en la molécula del agua, haciendo uso de la notación de Dirac, es:

$$| \psi^{(0)}_{l_1,m_1;l_2,m_2}\rangle = Y_{l_1m_1}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_2m_2}(\theta_2,\phi_2) \tag{2.1}$$

donde $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ son los armónicos esféricos.

La energía para cada estado esta dada por:

$$E^{(0)}_{l_1,l_2} = \frac{\hbar^2}{2m_pd_0^2}l_1(l_1+1) + \frac{\hbar^2}{2m_pd_0^2}l_2(l_2+1) + V \tag{2.2}$$

Donde $V = -23{,}4$eV. La energía para un estado de los protones por lo tanto solo depende de los números cuánticos asociados a cada protón. Por lo tanto existe una degeneración en la energía para dados l_1 y l_2, igual a $(2l_1+1)\times(2l_2+2)$. El único nivel de energía en el que no existe degeneración es para $l_1 = 0$ y $l_2 = 0$.

Esta función de onda solo contiene parte espacial. Se puede agregar la parte del espín considerando el producto por los espinores correspondientes, sabiendo que los protones poseen un espín $s = 1/2$, con lo cual se necesitarán de dos números cuánticos m_{s1} y m_{s2} para describir la función de onda total:

$$| \psi^{(0)}_{l_1,m_1,m_{s1};l_2,m_2,m_{s2}}\rangle = Y_{l_1m_1}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_2m_2}(\theta_2,\phi_2) \mid \frac{1}{2},m_{s1}\rangle \mid \frac{1}{2},m_{s2}\rangle \tag{2.3}$$

donde $m_{si} = \pm 1/2$ para $i = 1,2$. Por lo tanto la energía ahora tendrá una degeneración de $4\times(2l_1+1)\times(2l_2+1)$. Para los cálculos donde solo interviene la parte espacial de la función de onda, podemos prescindir de la función de onda con espín utilizando la función de onda sin la parte de espín, debido a que los operadores espaciales solo actúan sobre la parte espacial.

Para calcular la función de onda para los protones en presencia de un campo magnético, se deben de tomar en cuenta dos correcciones: la estructura fina y el efecto Zeeman. La estructura fina está dada por dos efectos separados: el acoplamiento órbita-espín y la corrección relativista.

2.1. Acoplamiento órbita-espín.

El acoplamiento órbita-espín para los protones de los núcleos de los hidrógenos en la molécula del agua surge de la interacción entre el momento magnético de espín de los protones, $\vec{\mu}_s = g_s e\vec{S}/(2m_p c)$ donde $g_s = 5{,}5856946893$ [16] el factor de landé para el protón, y el campo magnético $\vec{B}$ debido al centro cargado (átomo de oxígeno). La energía de interacción entre el momento dipolar magnético de espín y el campo magnético debido al núcleo cargado es:

$$\hat{H}_{SO} = -\hat{\mu}_S \cdot \vec{B} \tag{2.4}$$

El origen del campo magnético experimentado por los protones moviéndose con una velocidad $\vec{v}$ en una órbita circular alrededor del centro cargado, puede ser explicado clásicamente de la siguiente forma: los protones, cada uno en su propio marco de referencia en reposo, verán el centro cargado moviéndose a una velocidad $-\vec{v}$ en una órbita circular. De la electrodinámica clásica, el campo magnético experimentado por los protones es

$$\vec{B} = -\frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{E} = -\frac{1}{m_p c}\vec{p} \times \vec{E} = \frac{1}{m_p c}\vec{E} \times \vec{p}, \tag{2.5}$$

donde $\vec{E}$ es el campo eléctrico (campo de Coulomb) generado por el centro cargado $Q = -2e$. Para un problema más general donde un protón se mueve en un potencial central de Coulomb de un centro cargado con $Q = -2e$, $V(r) = 2e\phi(r)$, el campo eléctrico es

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\phi(r) = -\frac{1}{2e}\vec{\nabla}V(r) = -\frac{1}{2e}\frac{\vec{r}}{r}\frac{dV}{dr} \tag{2.6}$$

sin embargo, para los protones de los núcleos de los hidrógenos en la molécula del agua, debido a la estructura de la molécula, se toma que los protones están a una distancia fija del átomo de oxígeno. Por lo tanto, el potencial debido al centro cargado, que experimentan los protones, es constante,

$$\frac{dV}{dr} = 0 \tag{2.7}$$

por lo tanto el campo magnético es cero $\vec{B} = 0$ y la energía de interacción $-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = 0$. Entonces no existe corrección para el acoplamiento órbita-espín.

$$E_{SO}^{(1)} = 0 \tag{2.8}$$

2.2. Corrección relativista.

La energía cinética relativista de un protón está dada por $\hat{T} = \sqrt{\hat{p}^2c^2 + m_p^2c^4} - m_pc^2$, donde m_pc^2 es la energía de la masa en reposo del protón; mediante una expansión de tiene que,

$$\sqrt{\hat{p}^2c^2 + m_p^2c^4} - mc^2 \approxeq \frac{\hat{p}^2}{2m_p} - \frac{\hat{p}^4}{8m_p^3c^2} \tag{2.9}$$

Por lo tanto se puede calcular la corrección relativista, considerando entonces el hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{\hat{p}_1^4}{8m_p^3c^2} - \frac{\hat{p}_2^4}{8m_p^3c^2} \tag{2.10}$$

donde estos dos últimos términos, se pueden tratar como una perturbación al hamiltoniano original de los protones en la molécula del agua ecuación 1.31. Por lo tanto, el hamiltoniano debido a la perturbación se escribe:

$$\hat{H}_R = -\frac{\hat{p}_1^4}{8m_p^3c^2} - \frac{\hat{p}_2^4}{8m_p^3c^2} = -\frac{\hat{L}_1^4}{8m_p^3c^2d_o^4} - \frac{\hat{L}_2^4}{8m_p^3c^2d_o^4} \tag{2.11}$$

donde se ha usado que $\hat{L} = d_o\hat{p}$, con $d_o = 95{,}60$ pm. Usando la teoría de perturbaciones, se puede construir la matriz perturbada H_p. Cada nivel de energía tiene una degeneración $(2l_1 + 1) \times (2l_2 + 1)$, por lo tanto la matriz perturbada será una matriz cuadrada de $[(2l_1 + 1) \times (2l_2 + 1)] \times [(2l_1 + 1) \times (2l_2 + 1)]$. Para tener una notación más simplificada, se denotarán dos estados cualesquiera de la función de onda de los protones de la molécula del agua en el caso sin perturbar como

$$| \psi_\alpha^{(0)}\rangle =| j_1, k_1, j_2, k_2\rangle \qquad\qquad | \psi_\beta^{(0)}\rangle =| l_1, m_1, l_2, m_2\rangle \tag{2.12}$$

y sus energías $E_\alpha^{(0)}$, $E_\beta^{(0)}$ de manera correspondiente. Los elementos de la matriz perturbada, serán por lo tanto los $H_{p_{\alpha\beta}} = \langle\psi_\alpha^{(0)}|\hat{H}_p|\psi_\beta^{(0)}\rangle$. Operando primero sobre un estado, se tiene que:

$$\hat{H}_R \mid l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = \left(-\frac{\hat{L}_1^4}{8m_p^3c^2d_o^4} - \frac{\hat{L}_2^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\right) \mid l_1, m_1, l_2, m_2\rangle \tag{2.13}$$

El operador del momento angular $\hat{L}^2$, sabemos que tiene por eigen-estados los armónicos esféricos, y eigenvalores $l(l+1)\hbar^2$. El operador $\hat{L}_1^2$ actuará únicamente sobre la parte de la función de onda correspondiente con los números cuánticos con subíndice 1, y viceversa. La función de onda de los protones en la molécula del agua se compone por la multiplicación de armónicos esféricos. Por lo tanto, podemos reescribir de la siguiente manera

$$\hat{H}_R \mid l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = -\frac{1}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[\hat{L}_1^2\hat{L}_1^2 \mid l_1, m_1\rangle \mid l_2, m_2\rangle + \hat{L}_2^2\hat{L}_2^2 \mid l_1, m_1\rangle \mid l_2, m_2\rangle\right] \tag{2.14}$$

utilizando que

$$\hat{L}^2 \mid l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 \mid l, m\rangle \tag{2.15}$$

por lo tanto:

$$\hat{H}_R \mid l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = -\frac{\hbar^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2\right] \mid l_1, m_1, l_2, m_2\rangle \tag{2.16}$$

Si se pre-multiplica por el estado $\langle\psi_\alpha^{(0)}|$,

$$\langle\psi_\alpha^{(0)} \mid \hat{H}_R \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle = -\frac{\hbar^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2\right]\langle\psi_\alpha^{(0)} \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle \tag{2.17}$$

donde dado que los estados son ortonormales, se obtiene que

$$\langle\psi_\alpha^{(0)} \mid \hat{H}_R \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle = -\frac{\hbar^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2\right]\delta_{\alpha,\beta} \tag{2.18}$$

Para estados no degenerados (el estado base), la corrección para la energía es

$$E_{0,0_R}^{(1)} = \langle 0,0,0,0 \mid \hat{H}_R \mid 0,0,0,0\rangle = 0 \tag{2.19}$$

y la corrección para la función de onda

$$| \psi_{0,0,0,0}\rangle =| 0,0,0,0\rangle + \sum_{\alpha\neq 0,0} \frac{\langle \psi_a^{(0)} \mid \hat{H}_R \mid 0,0,0,0\rangle}{E_{0,0}^{(0)} - E_a^{(0)}} =| 0,0,0,0\rangle \tag{2.20}$$

el estado base no tiene corrección para la función de onda, ni para la energía debido a la corrección relativista. Para estados degenerados, se necesita contruir la matriz perturbada de elementos $H_{p_{\alpha\beta}} = \langle \psi_\alpha^{(0)} \mid \hat{H}_R \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle$. Dado que ya vimos como es ese producto con dos estados cualesquiera, se tendrá una matriz diagonal para cualquier nivel de energía. Para una matriz diagonal, se cumple que los elementos en la diagonal son sus eigen-valores, y sus eigen-vectores son los vectores canónicos. Por lo tanto sus eigen-valores y las correcciones para la energía serán

$$E_{l_1,l_2}^{(1)} = -\frac{\hbar^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2\right] \tag{2.21}$$

y las entonces las funciones de onda seguiran siendo las mismas, debido que en la suma

$$|\psi_\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}|\psi_\beta^{(0)}\rangle \tag{2.22}$$

solo habrá un elemento para cada eigenvector a_α de onda en la perturbación. La función de onda para los protones en la molécula del agua con la corrección relativista es

$$| \psi_{l_1,m_1,l_2,m_2}\rangle =| \psi_{l_1,m_1,l_2,m_2}^{(0)}\rangle \tag{2.23}$$

Entonces no existe corrección para las funciones de onda, y solamente existe corrección para la energía debido a la corrección relativista. Lo cuál se puede resumir como:

$$E_R^{(1)} = -\frac{\hbar^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2\right] \tag{2.24}$$

2.3. Estructura fina.

La correción de estructura fina se obtiene considerando las correcciones para el acoplamiento órbita-espín y la corrección relativista. Por lo tanto:

$$\hat{H}_{FS} = \hat{H}_{SO} + \hat{H}_R \tag{2.25}$$

dado que el término para el acoplamiento órbita-espín es igual a cero, y sabiendo que solo existe corrección en la energía en el caso relativista, se obtiene,

$$E_{FS}^{(1)} = E_{SO}^{(1)} + E_R^{(1)} = -\frac{\hbar^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2\right] \tag{2.26}$$

y las funciones de onda permanecen iguales

$$| \psi_{l_1,m_1,l_2,m_2}\rangle =| \psi_{l_1,m_1,l_2,m_2}^{(0)}\rangle \tag{2.27}$$

2.4. El efecto Zeeman en la molécula del agua.

Se considera a la molécula de agua situada en un campo magnético externo uniforme $\vec{B}$. La interacción del campo magnético con los momentos dipolares magnéticos, orbital y de espín, de los protones de hidrogeno, $\vec{\mu}_L$ y $\vec{\mu}_S$, dan lugar a dos términos de energía de interacción, $-\vec{\mu}_L \cdot \vec{B}$ y $-\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}$, cuya suma es llamada la energía Zeeman:

$$\hat{H}_Z = -\vec{\mu}_{L_1} \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_{L_2} \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_{S_1} \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_{S_2} \cdot \vec{B} \tag{2.28}$$

donde $\vec{\mu}_L = e\vec{L}/(2m_p c)$ y $\vec{\mu}_S = g_s e\vec{S}/(2m_p c)$, por lo tanto:

$$\hat{H}_Z = -\frac{e}{2m_p c}\left(\hat{\vec{L}}_1 + \hat{\vec{L}}_2\right) \cdot \vec{B} - \frac{g_s e}{2m_p c}\left(\hat{\vec{S}}_1 + \hat{\vec{S}}_2\right) \cdot \vec{B} \tag{2.29}$$

Se puede tomar el campo en la dirección del eje z, por simplicidad, por lo tanto, $\vec{B} = B\hat{z}$, entonces el producto nos da como resultado:

$$\hat{H}_Z = -\frac{eB}{2m_p c}\left(\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}\right) - \frac{g_s eB}{2m_p c}\left(\hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}\right) \tag{2.30}$$

Cuando la molécula de agua se situa en un campo magnético externo, su hamiltoniano esta dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{FS} + \hat{H}_Z \tag{2.31}$$

Dado que la corrección debido a $\hat{H}_Z$ es pequeña comparada con $\hat{H}_0$, puede ser tratada con teoría perturbartiva. En el caso donde el hamiltoniano contiene varias perturbaciones, se pueden tratar individualmente empezando por la más dominante, luego la siguiente y asi. En este caso solamente falta tratar la perturbación debido a la interacción con el campo magnético, el término debido al efecto Zeeman.

Debido a que la interacción incluye la interacción con el espín, se considera ahora la función de onda con la parte del espín. Entonces todos los niveles de energía están degenerados con una degeneración $4 \times (2l_1 + 1) \times (2l_2 + 2)$ por lo tanto se aplica la teoría perturbativa para el caso degenerado. De manera similar a lo hecho anteriormente, se denotan dos estados cualesquiera en el caso sin perturbación como:

$$\mid \psi_\alpha^{(0)}\rangle = \mid j_1, k_1, k_{s1}, j_2, k_2, k_{s2}\rangle \qquad \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle = \mid l_1, m_1, m_{s1}, l_2, m_2, m_{s2}\rangle. \tag{2.32}$$

Los operadores espaciales, como en este caso lo es el momento angular $\hat{L}_z$, no actúan sobre la parte del espín y únicamente actúa sobre la parte espacial de la función de onda. Del mismo modo el operador del espín $\hat{S}_z$ no actúa sobre la parte espacial de la función de onda. Los operadores del momento angular cumplen las siguientes relaciones

$$\hat{L}_z \mid l, m\rangle = m\hbar \mid l, m\rangle \qquad \hat{S}_z \mid s, m_s\rangle = m_s\hbar \mid s, m_s\rangle \tag{2.33}$$

Por lo tanto el operador $\hat{H}_Z$ al actúar sobre un estado cualquiera, da como resultado:

$$\hat{H}_Z \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle = \left[-\frac{eB}{2m_p c}\left(\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}\right) - \frac{g_s eB}{2m_p c}\left(\hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}\right)\right] \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle \tag{2.34}$$

$$\hat{H}_Z \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle = -\frac{e\hbar B}{2m_p c}\left[m_1 + m_2 + g_s(m_{s1} + m_{s2})\right] \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle \tag{2.35}$$

Pre-multiplicando por $\langle\psi_\alpha^{(0)} \mid$

$$\langle\psi_\alpha^{(0)} \mid \hat{H}_Z \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle = -\frac{e\hbar B}{2m_p c}\left[m_1 + m_2 + g_s(m_{s1} + m_{s2})\right]\delta_{\alpha,\beta} \tag{2.36}$$

Por lo tanto al hacer la matriz perturbada con elementos $H_{p_{\alpha\beta}} = \langle\psi_\alpha^{(0)} \mid \hat{H}_Z \mid \psi_\beta^{(0)}\rangle$, tendrá únicamente elementos en su diagonal. Por lo tanto, los eigenvalores de la matriz perturbada son los elementos de la diagonal, y las correcciones para la energía son:

$$E_Z^{(1)} = -\frac{e\hbar B}{2m_p c}\left[m_1 + m_2 + g_s(m_{s1} + m_{s2})\right] \tag{2.37}$$

usando que $\mu_N = e\hbar/(2m_p c)$ es el conocido magnetón nuclear, que tiene un valor de $\mu_N = 5{,}0507837461 \times 10^{-27}\ J/T = 3{,}15245125844 \times 10^{-8}\ eV/T$, entonces la corrección para la energía debido al efecto Zeeman se puede escribir como:

$$E_Z^{(1)} = -\mu_N B\left[m_1 + m_2 + g_s(m_{s1} + m_{s2})\right] \tag{2.38}$$

Dado que la matriz perturbada es una matriz diagonal, entonces los eigen-vectores son los vectores canónicos, no existe por lo tanto corrección en la función de onda y las funciones de onda para el caso perturbado son las mismas para el caso sin perturbación.

Por lo tanto la mólecula del agua en presencia de un campo magnético, tiene el hamiltoniano:

$$\begin{aligned}\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{\hat{L}_1^4}{8m_p^3c^2d_o^4} - \frac{\hat{L}_2^4}{8m_p^3c^2d_o^4} - \frac{eB}{2m_pc}\left(\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}\right) \\ -\frac{g_seB}{2m_pc}\left(\hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}\right)\end{aligned} \tag{2.39}$$

Por lo tanto, tomando en cuenta las correcciones para la energía debido a la estructura fina y el efecto Zeeman, la corrección en la energía debido a la presencia de un campo magnético externo es:

$$\begin{aligned}E^{(1)}_{l_1,m_1,m_{s1},l_2,m_2,m_{s2}} = -\frac{\hbar^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2\right] \\ -\mu_N B\left[m_1 + m_2 + g_s(m_{s1} + m_{s2})\right]\end{aligned} \tag{2.40}$$

entonces la función de onda y su energía correspondiente, para los protones en la molécula del agua en presencia de un campo magnético es:

$$\boxed{|\Psi_{l_1,m_1,m_{s1};l_2,m_2,m_{s2}}\rangle = Y_{l_1m_1}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_2m_2}(\theta_2,\phi_2)\left|\frac{1}{2},m_{s1}\right\rangle\left|\frac{1}{2},m_{s2}\right\rangle} \tag{2.41}$$

$$\boxed{\begin{aligned}E_{l_1,m_1,m_{s1};l_2,m_2,m_{s2}} = E^{(0)}_{l_1,l_2} - \frac{\hbar^4}{8m_p^3c^2d_o^4}\left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2\right] \\ -\mu_N B\left[m_1 + m_2 + g_s(m_{s1} + m_{s2})\right]\end{aligned}} \tag{2.42}$$

2.5. Simetrización de la función de onda

Hasta el momento se habia estado trabajando con los protones como distinguibles, sin embargo, estos son partículas identicas por lo tanto se debe hacer el análisis de la función de onda para partículas insdistinguibles. La función de onda para un sistema de N partículas identicas es totalmente simétrica o antisimétrica bajo el intercambio de cualquier par de partículas.

Debido a que tenemos un sistema con dos protones para los cuales $s = 1/2$ (fermiones), la parte espacial de la función de onda la podemos construir de la siguiente manera:

$$\psi_{l_1,m_1;l_2,m_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[Y_{l_1m_1}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_2m_2}(\theta_2,\phi_2) \pm Y_{l_2m_2}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_1m_1}(\theta_2,\phi_2)\right] \tag{2.43}$$

donde el signo positivo es para construir una función de onda espacial simétrica y el signo negativo para la antisimétrica. Debido a que el sistema es de dos fermiones con espín $s = 1/2$ la

función de onda del sistema debe ser totalmente antisimétrica, por lo tanto la parte del espín debe corresponder para cumplirlo. Esto es:

$$\Psi_{l_1,m_1,m_{s1};l_2,m_2,m_{s2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} \left[Y_{l_1m_1}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_2m_2}(\theta_2,\phi_2) - Y_{l_2m_2}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_1m_1}(\theta_2,\phi_2)\right]\chi_s\left(\vec{S}_1,\vec{S}_2\right), \\ \left[Y_{l_1m_1}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_2m_2}(\theta_2,\phi_2) + Y_{l_2m_2}(\theta_1,\phi_1)Y_{l_1m_1}(\theta_2,\phi_2)\right]\chi_a\left(\vec{S}_1,\vec{S}_2\right). \end{cases} \tag{2.44}$$

Donde debido a la adición del momento angular, existen tres estados los cuales son simétricos $\chi_s(\vec{S}_1,\vec{S}_2)$, lo que se conoce como triplete:

$$\chi_{triplete}\left(\vec{S}_1,\vec{S}_2\right) = \begin{cases} \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_2, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_2 + \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_2\right), \\ \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_2, \end{cases} \tag{2.45}$$

y un estado asimétrico $\chi_a(\vec{S}_1,\vec{S}_2)$ conocido como singulete

$$\chi_{singulete}\left(\vec{S}_1,\vec{S}_2\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_2 - \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_1 \left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_2\right) \tag{2.46}$$

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. La función de onda

La función de onda de los protones de los núcleos de los hidrógenos presentes en la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante $\vec{B}$, es la multiplicación de dos armónicos esféricos cada uno correspondiente a un protón. Los armónicos esféricos están dados por

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^m \sqrt{\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \tag{3.1}$$

con lo cual se pueden calcular los armónicos esféricos para dados l, m. En la Tabla 3.1 se muestran algunos armónicos esféricos expresados en coordenadas esféricas.

Tabla 3.1: Armónicos esféricos

$Y_{lm}(\theta,\phi)$	
$Y_{00}(\theta,\phi)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
$Y_{10}(\theta,\phi)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
$Y_{1\pm1}(\theta,\phi)$	$\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{\pm i\phi}\sin\theta$
$Y_{20}(\theta,\phi)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$
$Y_{2\pm1}(\theta,\phi)$	$\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}e^{\pm i\phi}\sin\theta\cos\theta$
$Y_{2\pm2}(\theta,\phi)$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}e^{\pm 2i\phi}\sin^2\theta$

Por lo tanto para la función de onda de los protones en la molécula del agua, en presencia de un campo magnético, se puede calcular la función de onda teniendo los l_1, m_1, l_2, m_2. En la Tabla 3.2 se muestra la función de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo magnético para algunos valores de l_1, m_1, l_2, m_2.

La función de onda total se obtiene al multiplicar estas funciones de onda mostradas por la parte del espín (espinores), sin embargo para analizar su comportamiento en el espacio solo se utiliza la parte espacial. De acuerdo con la interpretación probabilística de la función de onda por parte de la mecánica cuántica, el cuadrado de la función de onda $|\psi(\vec{r})|^2$ se asocia con la densidad de probabilidad de encontrar la partícula en una posición $\vec{r}$ determinada.

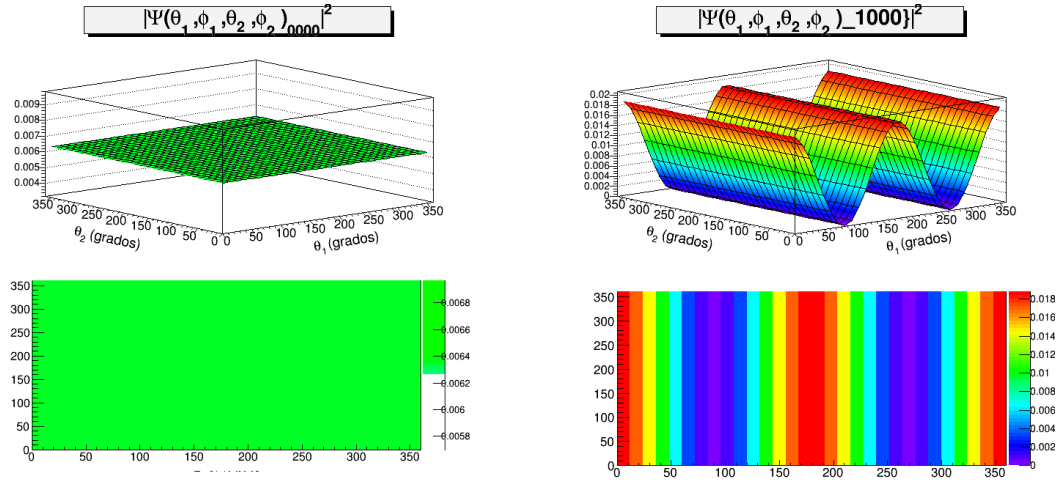
El cuadrado de la función de onda de los protones de la molécula del agua en presencia de un campo magnético constante $|Y_{l_1m_1l_2m_2}|^2 = Y^*_{l_1m_1l_2m_2}Y_{l_1m_1l_2m_2}$ dependerá únicamente de los

Tabla 3.2: Función de onda para los protones en la molécula del agua en presencia de un campo magnético.

$Y_{l_1 m_1 l_2 m_2}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$	
$Y_{0000}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$	$\frac{1}{4\pi}$
$Y_{0010}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$	$\frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cos\theta_2$
$Y_{1010}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$	$\frac{3}{4\pi} \cos\theta_1 \cos\theta_2$
$Y_{001\pm1}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$	$\mp\sqrt{\frac{3}{32\pi^2}} e^{\pm i\phi_2} \sin\theta_2$
$Y_{101\pm1}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$	$\mp\frac{3}{\sqrt{32}\pi} \cos\theta_1 e^{\pm i\phi_2} \sin\theta_2$
$Y_{1\pm1,1\pm1}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$	$\frac{3}{8\pi} e^{\pm i\phi_1} \sin\theta_1 e^{\pm i\phi_2} \sin\theta_2$

ángulos θ_1, θ_2. Se puede graficar por lo tanto el cuadrado de la función de onda, en función de estos dos ángulos.

De la Figura 3.1 a la Figura 3.4 se muestran distintas funciones de onda en función de los ángulos θ_1, θ_2. Las gráficas muestran una vista en tres dimensiones donde dos ejes corresponden a la dependencia de los ángulos que van desde 0° hasta 360°, y el tercer eje representa el cuadrado de la función de onda para los dados θ_1, θ_2. También se muestra un mapa de colores representando la misma función donde se puede ver la intensidad, esto ayuda a visualizar de mejor manera la función de onda.



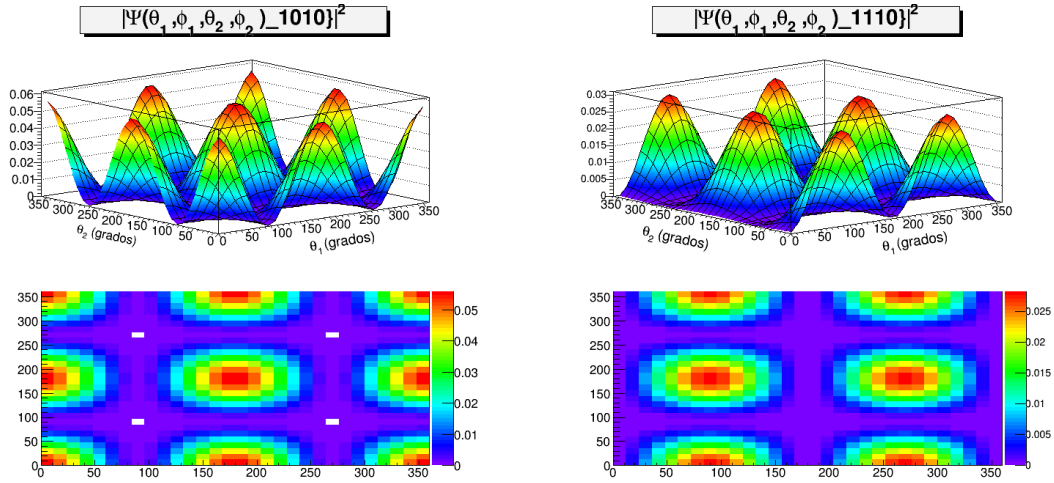
(a) Función de onda Y_{0000}

(b) Función de onda Y_{1000}

Figura 3.1: Funciones de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo $\vec{B}$

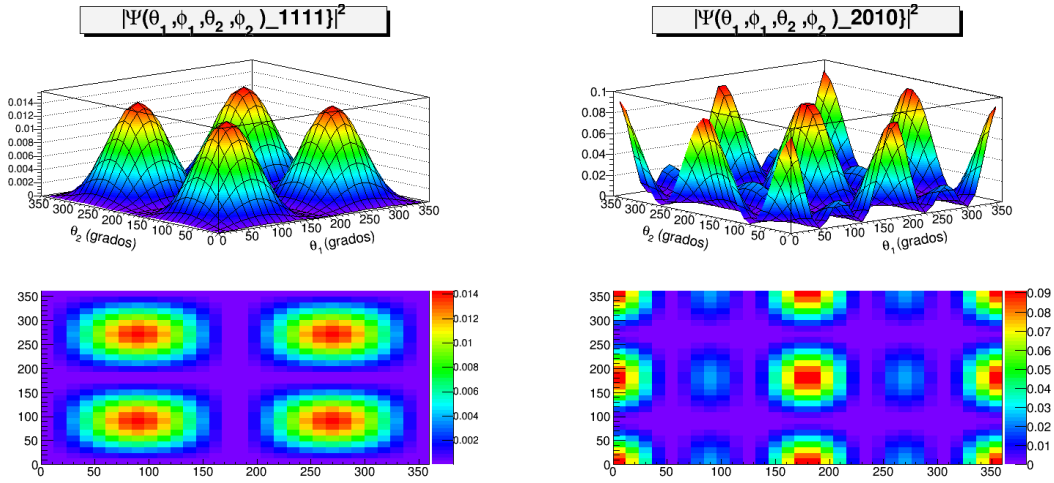
En la Figura 3.1a se puede observar como el valor del cuadrado de la función de onda se mantiene constante, debido a que la función de onda es una constante. Esto quiere decir que para la función de onda $Y_{0000}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$ existe igual probabilidad para todos los ángulos, existe una simetría esférica. En la Figura 3.1b podemos ver como el cuadrado de la función de onda oscila sobre θ_1 y se mantiene constante sobre θ_2, esto debido a que la función de onda es la multiplicación de dos armónicos esféricos, y en el caso de la función se tiene que $Y_{1000}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) = Y_{10}(\theta_1, \phi_1) Y_{00}(\theta_2, \phi_2)$ donde un armónico esférico es constante.

De la Figura 3.2a a la Figura 3.4b se puede observar un comportamiento similar, en las figuras se logra ver que las funciones oscilan sobre ambos ángulos θ_1, θ_2. Se logra observar la existencia de "picos"donde la función de onda obtiene su máximo valor, donde el número de picos depende



(a) Función de onda Y_{1010} (b) Función de onda Y_{1110}

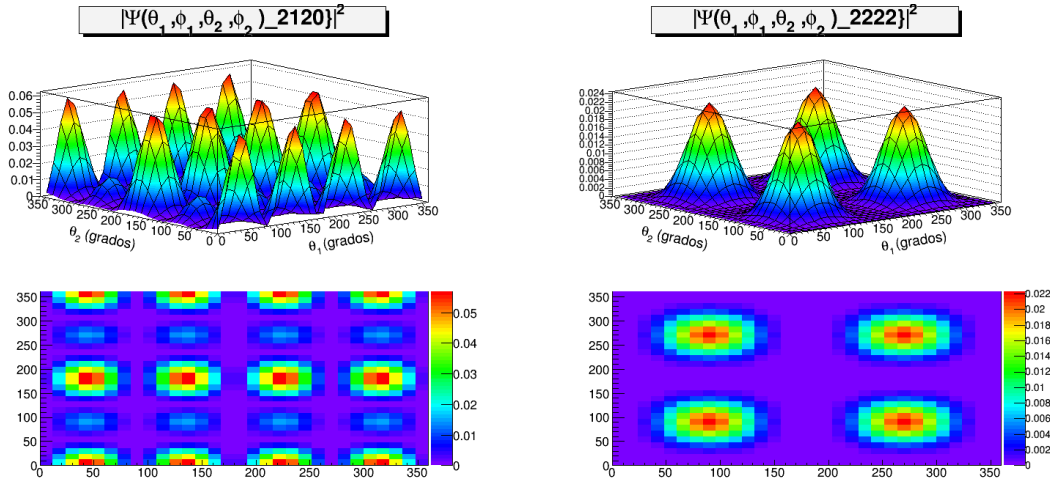
Figura 3.2: Funciones de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo $\vec{B}$



(a) Función de onda Y_{1111} (b) Función de onda Y_{2010}

Figura 3.3: Funciones de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo $\vec{B}$

del número de picos que tengan por separado los armónicos esféricos. Por ejemplo, observando la Figura 3.3a, se puede notar que sobre θ_1 existen tres valores donde la función obtiene un máximo, asi como dos máximos locales; y sobre θ_2 solamente hay tres valores donde la función tiene sus máximos. Esto se puede observar de mejor manera en el mapa de colores, donde los puntos en rojos representan estos máximos y los puntos con azul en tono más claro representan estos máximos locales para la función de onda.



(a) Función de onda Y_{2120}

(b) Función de onda Y_{2222}

Figura 3.4: Funciones de onda de los protones en la molécula del agua en presencia de un campo $\vec{B}$

3.2. Niveles de energía

La energía para los protones de los núcleos de los hidrógenos pertenecientes a la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante $\vec{B}$, está dada por la expresión:

$$\begin{aligned} E_{l_1,m_1,m_{s1};l_2,m_2,m_{s2}} = & \frac{\hbar^2}{2m_p d_0^2} l_1(l_1+1) + \frac{\hbar^2}{2m_p d_0^2} l_2(l_2+1) + V \\ & - \frac{\hbar^4}{8m_p^3 c^2 d_o^4} \left[l_1^2(l_1+1)^2 + l_2^2(l_2+1)^2 \right] \\ & - \mu_N B \left[m_1 + m_2 + g_s(m_{s1} + m_{s2}) \right] \end{aligned} \tag{3.2}$$

con $V = -23{,}4eV$, $d_o = 95{,}6pm$, $m_p = 938{,}272/c^2 MeV$ la masa del protón, $\mu_N = 3{,}152 \times 10^{-8} eV\ T^{-1}$ el magnetón nuclear, $g_s = 5{,}58569$ el factor de Landé para el protón. Se puede observar que la energía depende de seis números cuánticos $(l_1, m_1, m_{s1}, l_2, m_2, m_{s2})$ a comparación de la energía para la molécula del agua sin campo magnético presente, que dependía de solo dos (l_1, l_2). Debido a las limitaciones para representar gráficamente funciones de más de dos variables, podemos fijar cuatro valores para estos números cuánticos y observar el comportamiento de la función dependiendo de dos valores. En la Figura 3.5 se muestra una gráfica para la energía para un campo magnético constante de magnitud $B = 7T$, fijando los valores $m_1 = 0$, $m_{s1} = 1/2$, $m_2 = 0$, $m_{s2} = 1/2$ y haciendo variar los valores para l_1, l_2 desde 0 hasta 10.

Se puede observar en la Figura 3.5 como esta crece para mayores números de l_1, l_2, esto debido a que hay una dependencia cuadrática de la energía para los valores de l_1 y l_2. Si bien la energía parece aumentar se puede observar como la magnitud o valor absoluto de la energía en realidad está decreciendo para mayores valores de l_1, l_2. En la Figura 3.6 se muestra una gráfica para la energía (para el mismo campo magnético), fijando los valores $l_1 = 5$, $l_2 = 4$, $m_{s1} = 1/2$, $m_{s2} = 1/2$. Para esta gráfica se variaron los valores de m_1, m_2 dentro de los valores permitidos siguiendo que $m_i = -l_i, \ldots, 0, \ldots, l_i$ para $i = 1, 2$.

Se observa que para esta gráfica se tiene un plano, debido a que existe una dependencia lineal de la energía respecto de los valores de m_1, m_2. Se puede observar como la energía decrece para valores positivos de m_1, m_2, sin embargo, la magnitud de la energía es creciente para estos. Para

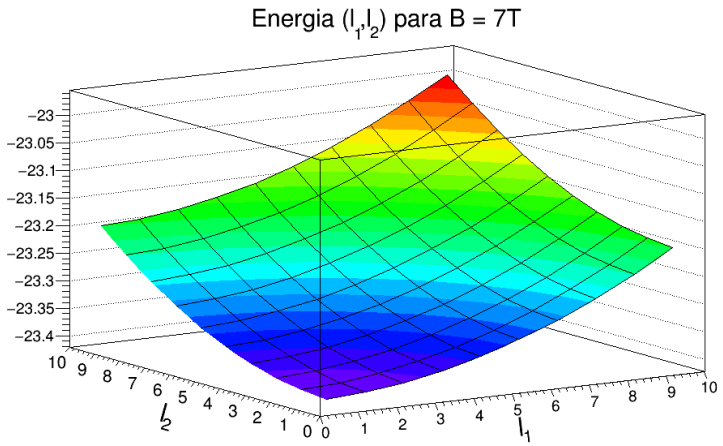


Figura 3.5: Energía para los protones de la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante, dependiente de los números cuánticos l_1, l_2.

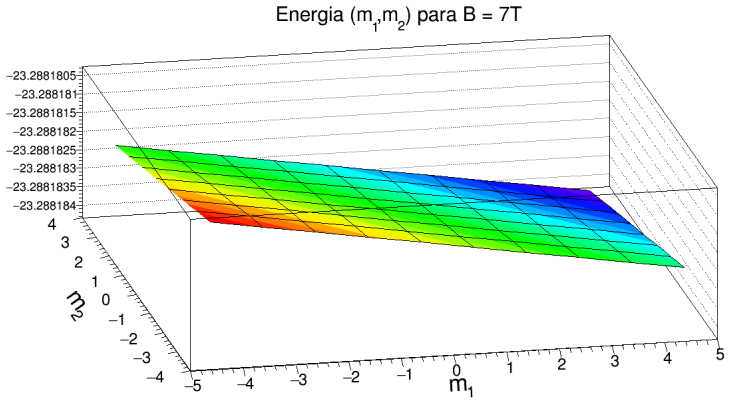


Figura 3.6: Energía para los protones de la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante, dependiente de los números cuánticos m_1, m_2.

este caso, se tiene que los valores de la energía varían en menor proporción que con respecto con los valores de l_1, l_2. Las variaciones para la energía son del orden de $10^{-7}eV$ con respecto a los valores de m_1, m_2.

Con las gráficas mostradas en las figuras 3.5 y 3.6, se puede entender mejor el comportamiento de la energía con respecto de los números cuánticos l_1, l_2, m_1, m_2. Para terminar de entender el comportamiento de la energía, se analiza cómo se comporta la energía dependiendo de los valores para m_{s1}, m_{s2}. Debido a que el protón posee un espín $s = 1/2$ los posibles valores para m_{s1} y m_{s2} serán solo dos $\pm 1/2$. Debido a esto, el término dependiente de los valores de m_1, m_2 solo tendrá tres posibles contribuciones: (i) aumentar la energía para el caso $m_{s1} = m_{s2} = -1/2$, (ii) disminuir la energía para $m_{s1} = m_{s2} = 1/2$, o (iii) no contribuir cuando m_{s1} y m_{s2} son distintos y por lo tanto se anulan.

También se puede analizar la energía, comparándola con la energía de la molécula del agua cuando no existe un campo magnético. Para la energía de los protones de la molécula del agua cuando no existe un campo magnético, existe una degeneración de $4 \times (2l_1 + 1) \times (2l_2 + 1)$. Para

la energía de los protones de la molécula del agua en presencia de un campo magnético constante se tiene un rompimiento de la degeneración que se tenía anteriormente. Sin embargo, debido a que tenemos una simetría ante el intercambio de partículas, existe una degeneración la cual se conoce como .exchange degeneration.º degeneración de intercambio. En las Tablas 3.4 y 3.3 se muestran los primeros niveles de energía para los protones de la molécula del agua en presencia de un campo magnético constante para magnitudes de campo de $4T$ y $7T$ correspondientemente.

Tabla 3.3: Niveles de energía para el estado base y primer estado de los protones de la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante de magnitud $4T$.

Estado	$(l_1, m_1, m_{s1}, l_2, m_2, m_{s2})$	Energía (eV)
Base	(0,0,-1/2,0,0,-1/2)	-23.39999929565479
	(0,0,1/2,0,0,-1/2) = (0,0,-1/2,0,0,1/2)	-23.4
	(0,0,1/2,0,0,1/2)	-23.40000070434521
Primer	(1,-1,-1/2,0,0,-1/2) = (0,0,-1/2,1,-1,-1/2)	-23.39545212192881
	(1,0,-1/2,0,0,-1/2) = (0,0,-1/2,1,0,-1/2)	-23.39545224802686
	(1,1,-1/2,0,0,-1/2) = (0,0,-1/2,1,1,-1/2)	-23.39545237412491
	(1,-1,-1/2,0,0,1/2) = (1,-1,1/2,0,0,-1/2) (0,0,-1/2,1,-1,1/2) = (0,0,1/2,1,-1,-1/2)	-23.39545282627402
	(1,0,-1/2,0,0,1/2) = (1,0,1/2,0,0,-1/2) (0,0,-1/2,1,0,1/2) = (0,0,1/2,1,0,-1/2)	-23.39545295237207
	(1,1,-1/2,0,0,1/2) = (1,1,1/2,0,0,-1/2) (0,0,-1/2,1,1,1/2) = (0,0,1/2,1,1,-1/2)	-23.39545307847012
	(1,-1,1/2,0,0,1/2) = (0,0,1/2,1,-1,1/2)	-23.39545353061923
	(1,0,1/2,0,0,1/2) = (0,0,1/2,1,0,1/2)	-23.39545365671728
	(1,1,1/2,0,0,1/2) = (0,0,1/2,1,1,1/2)	-23.39545378281533

Tabla 3.4: Niveles de energía para el estado base y primer estado de los protones de la molécula del agua, en presencia de un campo magnético constante de magnitud $7T$.

Estado	$(l_1, m_1, m_{s1}, l_2, m_2, m_{s2})$	Energía (eV)
Base	(0,0,-1/2,0,0,-1/2)	-23.399998767395882
	(0,0,1/2,0,0,-1/2) = (0,0,-1/2,0,0,1/2)	-23.4
	(0,0,1/2,0,0,1/2)	-23.400001232604115
Primer	(1,-1,-1/2,0,0,-1/2) = (0,0,-1/2,1,-1,-1/2)	-23.395525801831095
	(1,0,-1/2,0,0,-1/2) = (0,0,-1/2,1,0,-1/2)	-23.395526022502683
	(1,1,-1/2,0,0,-1/2) = (0,0,-1/2,1,1,-1/2)	-23.39552624317427
	(1,-1,-1/2,0,0,1/2) = (1,-1,1/2,0,0,-1/2) (0,0,-1/2,1,-1,1/2) = (0,0,1/2,1,-1,-1/2)	-23.39552703443521
	(1,0,-1/2,0,0,1/2) = (1,0,1/2,0,0,-1/2) (0,0,-1/2,1,0,1/2) = (0,0,1/2,1,0,-1/2)	-23.3955272551068
	(1,1,-1/2,0,0,1/2) = (1,1,1/2,0,0,-1/2) (0,0,-1/2,1,1,1/2) = (0,0,1/2,1,1,-1/2)	-23.395527475778387
	(1,-1,1/2,0,0,1/2) = (0,0,1/2,1,-1,1/2)	-23.395528267039328
	(1,0,1/2,0,0,1/2) = (0,0,1/2,1,0,1/2)	-23.395528487710916
	(1,1,1/2,0,0,1/2) = (0,0,1/2,1,1,1/2)	-23.395528708382503

Como se puede observar en la Tablas 3.4 y 3.3 los niveles de energía que para $\vec{B} = 0$ están degenerados, para un campo magnético constante se rompe la degeneración, aunque aun existe una degeneración, la cual seguira existiendo debido a la simetría del sistema con respecto a el intercambio de partículas. Como se puede observar ahora la degeneración existe solamente para los estados

donde la suma de $m_1 + m_2$ y $m_{s1} + m_{s2}$ es la misma. Se puede apreciar en la tabla, el comportamiento de la energía que anteriormente se había descrito con respecto a los números cuánticos. En el estado base se puede ver, el comportamiento de la energía con respecto a los números m_{s1}, m_{s2} tal como se había descrito anteriormente (se observan los tres casos mencionados).

Si tomamos en cuenta la diferencia de energía entre estos estados, vemos que la diferencia de energía está en el orden de $10^{-6} \sim 10^{-7}$ eV. Ésta diferencia en la energía es la necesaria para pasar de un nivel de energía a otro nivel de energía o la liberada al momento de dejar de interactuar con el campo magnético constante externo, por lo cual es importante analizar el orden en que se encuentra. Ésta diferencia de energía puede ser liberada en forma de onda electromagnética (fotón). El rango de ésta diferencia de energía se encuentra en el orden de las radiofrecuencias, en la parte de las frecuencias de onda corta.

Conclusión

Se lograron calcular las funciones de onda y niveles de energía para los protones de los núcleos de los hidrógenos pertenecientes a la molécula del agua, considerando la molécula del agua en presencia de un campo magnético constante. Para las funciones de onda, se encontró que las funciones de onda seguían siendo las mismas que para los protones de la molécula del agua. Esto se encontró utilizando la teoría de perturbaciones, sin embargo, era fácil observar que la parte del hamiltoniano perturbado, dependía de los operadores de momento angular, que conmutan con el operador hamiltoniano de la molécula del agua y por lo tanto comparten el mismo set de eigenfunciones.

Para los niveles de energía se encontró que existe un rompimiento en la degeneración, considerando la interacción de un campo magnético constante. La interacción del campo magnético con los protones produce un cambio en la energía, que depende de los números cuánticos m y m_s. La interacción del campo magnético con el momento angular orbital de los protones produce un mayor cambio en la energía, en comparación con la interacción con el momento angular debido al espín.

La diferencia de energía entre los estados en la interacción con un campo magnético constante, se logró ver que entran dentro del espectro de las radiofrecuencias. Esto es importante debido a que pueden ser medidas por equipos sensibles a radiofrencuencias como los presentes en equipos de resonancia magnética nuclear. En mi estudio utilice para los cálculos una magnitud de campo magnético de $4T$ y $7T$, dado que la energía como se vió depende de la magnitud del campo magnético, para campos más pequeños se tendrá una diferencia en la energía menor, con lo cual longitudes de onda mayores dentro del espectro de las radiofrecuencias. Esto se puede observar al comparar la diferencia de energía para los dos casos mostrados, en los cuales para un campo de $4T$ los niveles de energía tenian una diferencia menor.

Al existir el rompimiento en la degeneración como se vió, igual da paso a que exista un nivel de energía preferido, como se sabe el de menor energía. Es importante considerarlo debido a que da paso a que cuando se estudie casos con muchas moléculas de agua interactuando con un campo magnético constante, dará paso a las conocidas poblaciones de estados.

Se consideraron la corrección debido al acoplamiento orbita-espín y la corrección relativista. Debido al modelo utilizado para la obtención de las funciones de onda de la molécula del agua, donde se tiene un potencial eléctrico constante, no existe un acoplamiento órbita-espín. La corrección relativista se obtuvo gracias al modelo de la molécula del agua utilizado, debido a que su hamiltoniano depende solo de los operadores de momento angular orbital.

Estás correcciones en los niveles de energía de la molécula del agua, debidas a la interacción de la molécula del agua con un campo magnético, se sugiere que pueden ser de utilidad en la obtención de imágenes por resonancia magnética y obtener mejor calidad de imagen considerando los niveles de energía obtenidos.

Bibliografía

[1] F. Franks, *Water a comprehensive treatise*, Vol. 1. The physics and physicals chemistry of water, Plenum Press, New York, London, 1972.

[2] Fennema, Owen R., *Agua y Hielo*, Química de los alimentos, p. 19-103, 2000.

[3] T. Osuga y H. Tatsouka, *Magnetic-field transfer of water molecules*, Journal of Applied Physics, 106(9), 094311, doi: 10.1063/1.3247352.

[4] J. Peón, *El agua, una sustancia tan común como sorprendente*, Revista Ciencia, 2007.

[5] F. Franks, *Water: A matrix of life*, segunda edición, Royal Society of Chemistry, Cambrige, UK, 2000.

[6] J. C. Castaño y L. N. J. Zamora, *El enlace covalente*, Entornos, 31(1), p. 221-228, 2018.

[7] M. Bonilla, *La estructura del agua*, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Vol. 6., 1985.

[8] Nouredine Zettili, *Quamtum Mechanics Concepts and Aplications*, segunda edición, John Wiley & Sons, Jacksonville, USA, 2009.

[9] David J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, segunda edición, Pearson Educations, 2005.

[10] Malcolm H. Levit, *Spin Dynamics Basis of Nuclear Magnetic Resonance*, segunda edición, John Wiley & Sons, The University of Southampton, UK, 2008.

[11] Roger S. Macomber, *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1998.

[12] Andrew Webb y Nadine Smith, *Introduction to medical imaging: physics, engineering, and clinical applications*, Cambridge University Press, New York, 2011.

[13] D. W. McRobbie, E. A. Moore, M. J. Graves, y M. R. Prince, *MRI from picture to proton*, tercera edición, Cambridge University Press, United Kingdom, 2017.

[14] C. H. Zepeda Fernández, J. L. Aguilar Cuevas, y E. Moreno Barbosa, *Proton wave function in a water molecule: breakdown of degeneracy caused by interactions with the magnetic field of a magnetic resonance imaging device*, Revista Mexicana de Física, vol. 68, no 3, 2022.

[15] Mark Winter , *WebElements*, `https://webelements.com/`, visitado el 14 de Mayo de 2023.

[16] Eite Tiesinga, Peter J. Mohr, David B. Newell, y Barry N. Taylor, *Values of Fundamental Physical Constants*, National Institute of Standards and Technology, `https://www.nist.gov/pml/fundamental-physical-constants`, visitado el 14 de Mayo de 2023.

[17] A. Fuentes, A. Cuevas, Carlos F., *El agua en bioquímica y fisiología.*, Acta pedíatrica de México, Vol 34, núm 2, p. 86-95, D. F. México, 2013.