

Tratamiento cuántico

Suponiendo la masa nuclear $M \gg m_e$ podemos suponer fijo el núcleo relativo al movimiento de los electrones, con esta aproximación podemos escribir la ecuación de Schrödinger (en u.a.):

$$\left(-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

donde $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ y la carga nuclear es 2 u.a. El término de repulsión interelectrónica (en rojo) impide que la ecuación de Schrödinger pueda resolverse analíticamente. Supongamos el término de repulsión interelectrónica (en rojo) es muy pequeño, en ese caso podemos aproximar el Hamiltoniano como suma de Hamiltonianos monoeléctronicos (en u.a.):

$$\begin{aligned} \hat{H} &\approx \hat{H}_1 + \hat{H}_2, & \hat{H}_i &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \\ E &\approx E_1 + E_2, & E &\approx -\frac{Z^2}{2n_1^2} - \frac{Z^2}{2n_2^2} = -4.0 \text{ u.a.} \\ \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\approx \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) = 1s(1)1s(2) = \\ & & & \left(\frac{Z^3}{\pi}\right) e^{-Zr_1} e^{-Zr_2} \end{aligned}$$

El valor calculado más exacto es -2.9037 u.a., por tanto, no se puede despreciar el término de repulsión interelectrónica. Al no poder resolver el problema analíticamente, debemos hacerlo mediante métodos aproximados. En primer lugar vamos a describir el método variacional que nos permite encontrar un límite superior a la energía exacta: supongamos en la función de onda anterior que Z fuera un parámetro ajustable (carga nuclear efectiva), entonces calculamos la energía mediante:

$$E(Z) = \int \psi^*(\vec{r}_1)\psi^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2$$

pero en esta ocasión usamos el Hamiltoniano completo y la función de onda aproximada, es decir:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \\ \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\approx \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

La integral es complicada, el resultado es:

método variacional y método perturbativo

$$E(Z) = Z^2 - \frac{27}{8}Z \text{ u.a.}$$

minimizando $E(Z)$ respecto a Z (derivando e igualando a cero) se obtiene que $Z_{min} = 27/16$ y sustituyendo este valor en la ecuación anterior se obtiene $E_{min} = -2.8477 \text{ u.a.}$

El **principio variacional** dice que si usamos una función de prueba normalizada para obtener la energía de un sistema (en este caso hemos usado el producto de dos funciones 1s), la energía así obtenida es un límite superior a la energía del estado fundamental (E_0):

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = E_{aprox} \geq E_0$$

donde la igualdad se cumple en el caso en que la función de prueba fuera igual a la exacta. El valor de Z obtenido es menor que 2 lo que refleja el hecho de que cada electrón está apantallado parcialmente por el otro, tal que la **carga nuclear efectiva** neta sobre cada electrón se reduce de 2 a 27/16.

Como función de prueba se pueden usar funciones con más parámetros.

Otro método aproximado es el basado en la teoría de perturbaciones. Al igual que en el método variacional para el átomo de Helio tenemos un Hamiltoniano que consiste de dos partes, una de ellas ($\hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \hat{H}^{(0)}$) permite una solución exacta de la ecuación de Schrödinger ($E = -4.0 \text{ u.a.}$) y un término adicional que impide una solución analítica y que llamaremos **perturbación** ($\hat{H}^{(1)}$) y escribimos:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}, \quad E = E^{(0)} + E^{(1)}, \quad \hat{H}^{(1)} = \frac{1}{r_{12}} \\ \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \cdot \psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \\ E^{(1)} &= \int \int 1s(1)1s(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1)1s(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ E &= -4 \text{ u.a.} + \frac{5Z}{8} \text{ u.a.} = -2.75 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

obteniéndose un resultado que tiene alrededor de un 5% de error. Introduciendo un parámetro λ que multiplica a $\hat{H}^{(1)}$ pueden mejorarse los resultados a segundo orden (-2.910 u.a.) y órdenes superiores. El método perturbativo **NO** asegura un límite superior a la energía exacta.

Determinantes de Slater

Definimos **spinorbital** como una función de onda monoeléctronica que describe tanto su distribución espacial como su spin: $\chi(\vec{x})$, donde a partir de ahora $\vec{x} \equiv \vec{r}, \sigma$. De esta forma cada orbital espacial corresponde a dos posibles spinorbitales:

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r}) \cdot \alpha(\sigma) \\ \psi(\vec{r}) \cdot \beta(\sigma) \end{cases}$$

Muy a menudo se sustituye \vec{x} por un número que indica las coordenadas espaciales y de spin de un determinado electrón. De esta forma indicamos ahora, para el caso del átomo de Helio, las posibles funciones de onda totales como producto de spinorbitales (o **productos de Hartree**) son:

$$\begin{array}{cc} 1s\alpha(1)1s\beta(2) \ (\uparrow\downarrow) & 1s\beta(1)1s\alpha(2) \ (\downarrow\uparrow) \\ 1s\alpha(1)1s\alpha(2) \ (\uparrow\uparrow) & 1s\beta(1)1s\beta(2) \ (\downarrow\downarrow) \end{array}$$

de entre ellas hay dos $(\uparrow\uparrow)$ y $(\downarrow\downarrow)$ que incumplan el principio de exclusión de Pauli (postulado VII). En las otras dos $(\uparrow\downarrow)$ y $(\downarrow\uparrow)$ los electrones son distinguibles.

El postulado VII requiere que la función de onda sea antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de spin de dos electrones. Esto no lo cumple el producto de Hartree, sin embargo podemos construir una función que sea combinación lineal de las dos anteriores en la forma:

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2)]$$

ahora puede comprobarse que $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$, esta función de onda antisimétrica puede escribirse mediante un **determinante de Slater**:

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s}(1) \\ 1s(2) & \overline{1s}(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |1s\overline{1s}| \end{aligned}$$

donde la notación más abreviada corresponde a la diagonal principal del determinante. El spin y la antisimetría no influyen en la energía del estado fundamental del Helio (-2.8477 u.a.)

Resumen Estado Fundamental

Ground-State Energy of a Helium Atom ^a

Method	Energy/ E_h	Ionization energy/ E_h	Ionization energy/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>Perturbation calculations</i>			
Complete neglect of the interelectronic repulsion term	-4.0000	2.000	5250
First-order perturbation theory	-2.7500	0.7500	1969
Second-order perturbation theory	-2.9077	0.9077	2383
Thirteenth-order perturbation theory ^b	-2.903 724 33	0.903 724 33	2373
<i>Variational calculations</i>			
$(1s)^2$ with $\zeta = 1.6875$	-2.8477	0.8477	2226
Eckart, Equation 9.13 ^c	-2.8757	0.8757	2299
Hartree-Fock ^d	-2.861 68	0.8617	2262
Hylleraas, ^e 10 parameters	-2.903 63	0.903 63	2372
Pekeris, ^f 1078 parameters	-2.903 724 375	0.903 724 375	2373
<i>Experimental value</i>	-2.9033	0.9033	2373

Estados excitados

Aunque los orbitales $2s$ y $2p$ tienen la misma energía en el átomo de Hidrógeno, el orbital $2s$ es más penetrante y está menos apantallado que el $2p$ y en átomos con más de un electrón se hace más estable. Por ello, los primeros estados excitados del Helio provienen de una configuración $1s2s$ y no $1s2p$ y su energía es también menor. Para la configuración $1s2s$ podemos construir combinaciones simétricas o antisimétricas respecto al intercambio de electrones:

- $2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$ es **antisimétrica** con respecto al intercambio de electrones
- $2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]$ es **simétrica** con respecto al intercambio de electrones

La función **total**, incluyendo el spin debe ser antisimétrica. Para ello haremos los productos

- **Función espacial simétrica** \times **función de spin antisimétrica**
- **Función espacial antisimétrica** \times **función de spin simétrica**

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\psi_t = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{cases}$$

Como \hat{H} no incluye términos que dependan del spin trabajaremos sólo con la parte espacial, consideraremos las funciones:

$$\psi_{\pm} = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)]$$

$$\langle E_{\pm} \rangle = \int \int \psi_{\pm}^*(1, 2) \left[H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} \right] \psi_{\pm}(1, 2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$E_{\pm} = E_1^0 + E_2^0 + J \pm K$$

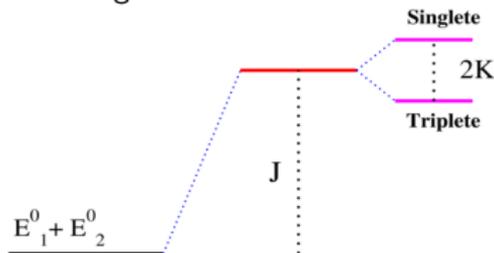
donde J y K son las llamadas integrales de **Coulomb** (J) e **Intercambio** (K):

Estados excitados y Términos

$$J = \int \int 1s(1)2s(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1)2s(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K = \int \int 1s(1)2s(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(2)2s(1) d\tau_1 d\tau_2$$

La integral de intercambio aparece como consecuencia de introducir la antisimetría en la función de onda y no tiene un análogo clásico, mientras que la integral de Coulomb puede interpretarse como la repulsión de dos distribuciones de carga electrónica.



LLlamamos **Términos** a los niveles de energía del Hamiltoniano no relativista. Un Término viene dados por dos números cuánticos:

- L o momento angular total $\vec{L} = \sum_i \ell_i$

L	0	1	2	3	4	5	6
letra	S	P	D	F	G	H	I

- S o momento de spin total $\vec{S} = \sum_i s_i$, se llama multiplicidad al valor $2S + 1$
- Los Términos se denotan mediante $(2S+1)L$

En los ejemplos vistos hasta ahora en el átomo de Helio tenemos:

configuraciones

$1s^2$ da lugar a un término 1S

$1s2s$ da lugar a términos $^1S, ^3S$