

III. ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS ¹

3 -1. Introducción

Para átomos que contienen más de un electrón la forma de la ecuación de Schrödinger es más complicada, porque la expresión de la energía incluye términos para las interacciones de repulsión entre los diferentes electrones. Incluso para el helio, con dos electrones, la ecuación de Schrödinger es demasiado compleja para resolverse de manera explícita aunque se pueden obtener con cierta facilidad soluciones numéricas. Para átomos más complejos se utilizan soluciones aproximadas y aún así suele ser imposible obtener soluciones explícitas. Sin embargo, con las computadoras modernas estos métodos aproximados permiten lograr soluciones numéricas en un tiempo razonable.

En general, se escribe la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

y se trata de establecer el conjunto de valores para la energía

$$E_i\Psi_i \quad (i= 1, 2, 3, \dots)$$

No habiendo métodos teóricos, o soluciones de la ecuación de Schrödinger se recurre a métodos aproximados.

¹ Extractado de: **Levine, I. N.** *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall. Upper Saddle River. 2000 y **McQuarrie, D.A. – Simon, J. D.** *Physical Chemistry. A Molecular Approach.* University Science Books. Mill Valley. 2000. **Szabo, A – Ostlund, N.S.** *Modern Quantum Chemistry.* Dover Pub. Inc. Mineola. 1996; **Bohm D.** *Quantum Theory.* Dover Pub. Inc. New York. 1993. **Pauling, L – Bright Wilson Jr, E.** *Introduction to Quantum Mechanics,* Dover Pub. Inc. New York. 1985.

3 - 2. Métodos aproximados

Algunos de los métodos aproximados utilizan la *aproximación al campo central*. Recordemos que un campo se dice central cuando la energía potencial de cualquier punto material ubicado en él depende únicamente de su distancia a un punto.

Mediante esta aproximación se analiza el movimiento de un electrón, generalmente el más externo del átomo, suponiendo que todos los demás electrones forman una “nube de carga eléctrica” que tiene, en promedio, simetría esférica. El electrón considerado se mueve en un campo eléctrico generado por el núcleo y los demás electrones. De este modo, la carga generadora del campo eléctrico ya no es Ze sino una *carga nuclear efectiva* $Z_{efect} e$ inferior a la carga nuclear verdadera. Con esta aproximación, puede suponerse al átomo como teniendo un solo electrón. Sobre esta base, se plantea la ecuación de Schrödinger que difiere de la aplicable al átomo de hidrógeno en el valor de la energía potencial. La suposición de que el campo eléctrico tiene simetría esférica permite que las ecuaciones diferenciales $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$ sean las mismas que para el átomo de hidrógeno. Los números cuánticos ℓ y m_ℓ tienen el mismo significado que en el caso del átomo de hidrógeno, al igual que la componente del momento angular orbital según el eje z , pero al variar la función de la energía potencial variarán los valores propios de E que surgen de la resolución de la ecuación radial.

Una aplicación sencilla de este procedimiento, es la estimación de la *energía de ionización*, que es la energía necesaria para llevar al electrón de su orbital externo del átomo aislado a una distancia infinita.

En el modelo de Bohr, aplicado a átomos hidrogenoides, la energía potencial del electrón en un estado estacionario para un valor n , está dada por

$$U_n = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad (3 - 1)$$

La misma expresión para U_n se obtiene mediante el tratamiento mecánico - cuántico.

El valor absoluto de esa energía para $Z = 1$ y $n = 1$ es $4,36 \times 10^{-18} J$ o $27,2 eV$ y es frecuente llamar a esta cantidad *unidad atómica de energía* (ua), también se la conoce como *hartree* en honor al físico británico Douglas Rayner Hartree (1897 - 1958). El radio de Bohr, $a_0 = 5,292 \times 10^{-11} m$ se conoce como *unidad atómica de longitud*.

La energía total del electrón, tanto en el modelo de Bohr como en mecánica cuántica es

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}$$

Esta es sólo la mitad de la energía potencial y cambiada de signo da el valor de la energía de ionización I para el electrón de número cuántico n . Por lo tanto la energía de ionización estará dada por

$$I = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{Z^2}{n^2} = \frac{Z^2}{2n^2} \times 4,36 \times 10^{-18} J$$

$$= \frac{Z^2}{2n^2} ua \quad (3 - 2)$$

Para aplicar la aproximación al campo central, simplemente se sustituye Z por Z_{efect} .

$$I = \frac{Z_{efect}^2}{2n^2} ua \quad (3 - 3)$$

Esta aproximación es utilizada en los llamados "métodos Hartree - Fock" para la resolución de ecuaciones de onda mediante funciones de onda monoeléctricas en un campo central.

3 - 3. El método de variación o método variacional

En mecánica cuántica hay un procedimiento muy poderoso que constituye la base de la mayoría de los cálculos efectuados sobre átomos y moléculas. Cono-

cido como *método de variación*, no sólo permite efectuar cálculos confiables para átomos complejos (y moléculas) sino que también permite estudiar los enlaces químicos.

Este método consiste en buscar una *función de prueba* que tiene que depender de las mismas variables que la función de onda. Esta función de prueba tiene que obedecer las mismas condiciones de contorno que la función exacta.

Por ejemplo, para la partícula en una caja (Figura 3 - 1), las condiciones son que la función valga 0 en el exterior de la caja y en $x = 0$ y $x = L$. La función de onda toma la forma

$$\Psi_{n(x)} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen} \frac{n\pi}{L} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1 - 66)$$

Si se intenta utilizar como función de prueba la expresión

$$\phi_{nx} = A(x + 6x + x^3)$$

se encuentra que, si bien ϕ_{nx} es cero para $x = 0$, es distinta de cero para $x = L$. Al no cumplir con las condiciones impuestas al sistema cuya función de onda se conoce no puede utilizarse como función de prueba. En cambio la función

$$\phi_{nx} = x(L - x)$$

cumple con valer cero tanto para $x = 0$ como para $x = L$. Utilizando esta función de prueba se formula la ecuación

$$\hat{H}\phi = E\phi$$

se multiplica ambos miembros por la compleja conjugada ϕ^*

$$\phi^* \hat{H}\phi = \phi^* E_{aprox} \phi = E_{aprox} \phi\phi^*$$

Integrando ambos miembros sobre el espacio completo

$$\int \phi^* \hat{H}\phi d\tau = E_{aprox} \int \phi\phi^* d\tau$$

y, por lo tanto

$$E_{aprox} = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi \varphi^* d\tau} \quad (3 - 4)$$

En el caso en que la función esté normalizada, el denominador de esta ecuación vale 1

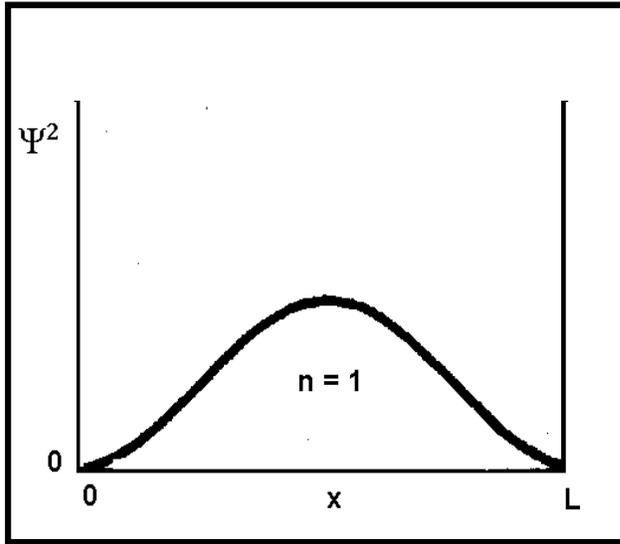


Figura 3 - 1. Representación de $\Psi^2 = f(x)$ con $n = 1$ para una partícula en una caja

Para calcular el valor medio de la energía procedemos de la siguiente manera:

Sabemos que el hamiltoniano para una partícula dentro de una caja unidimensional es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Por lo tanto, para el numerador de la (3 - 4) escribimos

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L (xL - x^2) \frac{d^2}{dx^2} (xL - x^2) dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{m} \int_0^L (x^2 - Lx) dx \\ &= \frac{\hbar^2 L^3}{6m} \end{aligned}$$

y para el denominador escribimos

$$\int \varphi \varphi^* d\tau = \int_0^L x^2 (L - x)^2 dx = \frac{L^5}{30}$$

con lo que

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi \varphi^* d\tau} = \frac{5\hbar^2}{mL^2} = \frac{5h^2}{4\pi^2 mL^2}$$

y, si se compara con el que corresponde a la función exacta

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1 - 63)$$

Se encuentra que

$$\frac{E_{aprox}}{E_0} = \frac{10}{\pi^2} = 1,0132$$

Esto es, para el estado fundamental E_{aprox} es 1,3 % mayor que el valor de E_0 calculado con la (1 - 66).

La utilidad del método de variación se asienta en el llamado *principio de variación* (también llamado *teorema variacional*)

Supongamos que E_0 es la más baja energía permitida del sistema, la energía del estado fundamental. Entonces si φ es la función de onda aproximada

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (3 - 5)$$

Este teorema nos dice que

La energía calculada a partir de cualquier función de prueba no puede ser inferior al valor verdadero de la energía basal del sistema

Para demostrar el teorema variacional basta definir una integral

$$I = \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau \quad (3-6) \quad I = \int \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \delta_{kj} \quad (3-11)$$

y demostrar que esta integral es ≥ 0 .

$$I = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0 \int \varphi^* \varphi d\tau = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0$$

si la función está normalizada.

Si demostramos que $I \geq 0$ habremos demostrado la (3-5)

Hagamos ψ_i y E_i las funciones propias y los valores propios verdaderos de \hat{H} tal que,

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (3-7)$$

Como las funciones propias ψ_i forman un conjunto completo es posible desarrollar φ en términos de ψ_i (Nótese que esto implica que φ satisfaga las mismas condiciones límites que ψ_i)

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (3-8)$$

Sustituyendo en la (3-6) se obtiene

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* (\hat{H} - E_0) \sum_j a_j \psi_j d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) a_j \psi_j d\tau \quad (3-9)$$

Aplicando la (3-7) y suponiendo que es válido el intercambio entre la integración y las sumatorias infinitas, obtenemos

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau \quad (3-10)$$

Haciendo uso de la ortogonalidad de las funciones propias

Llevando a cabo la suma sobre j y recordando que el factor δ_{kj} de Kronecker anula todos los términos excepto aquel en el que $j = k$, se encuentra

$$I = \sum_k a_k^* a_k (E_k - E_0) = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0) \quad (3-12)$$

Como por hipótesis E_0 es el valor propio más bajo tendremos que $E_k - E_0$ tiene que ser mayor o igual que cero. Como el valor absoluto de a_k , elevado al cuadrado es mayor o igual que cero, resulta que

$$I \geq 0$$

lo que implica que

$$I = \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - \int \varphi^* E_0 \varphi d\tau \geq 0 \quad (3-13)$$

o

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq \int \varphi^* E_0 \varphi d\tau \quad (3-14)$$

y

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0 \quad (3-15)$$

Si se normaliza la función φ , el denominador de la (3-15) es 1 y se obtiene el resultado deseado

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0$$

Este resultado tiene una importancia enorme ya que nos asegura que cualquiera sea la función de prueba aproximada que utilicemos el valor propio que obtenemos no se encuentra nunca por debajo del valor real, evitando pasar de diferencias positivas a diferencias negativas por el cambio de la función de prueba o adición de otras.

De este modo se puede lograr una mayor aproximación al valor exacto de la energía si se van agregando a la función de prueba otras funciones de prueba que actúan como términos adicionales. Con el agregado de nuevos términos se obtiene sucesivamente mejores aproximaciones al valor exacto.

3 – 3.1. Funciones variacionales lineales

Un tipo especial de función variacional ampliamente utilizado, especialmente en el estudio de las funciones de onda de moléculas, es la *función variacional lineal*, que es una combinación lineal de un conjunto de n funciones de prueba linealmente independientes $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$, que cumplen con las condiciones de contorno impuestas

$$\varphi = a_1\Phi_1 + a_2\Phi_2 + \dots + a_n\Phi_n = \sum_{i=1}^n a_i\Phi_i \quad (3 - 16)$$

donde φ es la función variacional de prueba y los coeficientes a_i son parámetros a determinar minimizando la integral variacional. Las funciones Φ_i deben, obviamente, satisfacer las condiciones límites del problema.

Para simplificar el tratamiento nos limitaremos a considerar que φ es real de modo que todos los coeficientes a_i y las funciones Φ_i son reales.

Al aplicar el teorema de las variaciones comentado en el párrafo anterior tenemos para la función variacional lineal real

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \varphi d\tau &= \int \sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \sum_{k=1}^n a_k \Phi_k d\tau = \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k \int \Phi_j \Phi_k d\tau \end{aligned} \quad (3 - 17)$$

Definimos la integral de solapamiento S_{ik} como

$$S_{jk} \equiv \int \Phi_j^* \Phi_k d\tau \quad (3 - 18)$$

Con lo que la (3 - 16) se puede escribir

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} \quad (3 - 19)$$

La integral de solapamiento no es necesariamente igual a δ_{ik} ya que no hay ninguna razón para suponer que las funciones Φ_i y Φ_k sean mutuamente ortogonales, con lo que no son necesariamente funciones propias de ningún operador.

Para el numerador de la (3 - 15) tenemos

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= \int \sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \hat{H} \sum_{k=1}^n a_k \Phi_k d\tau = \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k \int \Phi_j \hat{H} \Phi_k d\tau \end{aligned} \quad (3 - 20)$$

Haciendo

$$\int \Phi_j^* \hat{H} \Phi_k d\tau = H_{jk}$$

se puede escribir

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad (3 - 21)$$

La integral variacional W es

$$W \equiv \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk}} \quad (3-22)$$

a partir de la cual, podemos escribir

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad (3-23)$$

Se debe minimizar W , de manera de aproximarnos tanto como sea posible a E_0 , ($W \geq E_0$). La integral variacional W es una función de las n variables independientes (a_1, a_2, \dots, a_n). Esto es

$$W = W(a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (3-24)$$

Una condición necesaria para obtener un mínimo en W es que su derivada parcial con respecto a cada una de las variables sea nula

$$\frac{\partial W}{\partial a_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3-25)$$

Derivando la (3-23) respecto a cada a_i se obtienen n ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \\ = \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad i = 1, 2, \dots, n & \end{aligned} \quad (3-26)$$

Ahora

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial a_i} (a_j a_k) \right] S_{jk} \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(a_k \frac{\partial a_j}{\partial a_i} + a_j \frac{\partial a_k}{\partial a_i} \right) S_{jk} \end{aligned} \quad (3-27)$$

Las a_j son variables independientes y, por lo tanto,

$$\frac{\partial a_j}{\partial a_i} = 0 \quad \text{si } j \neq i \quad \text{y} \quad \frac{\partial a_j}{\partial a_i} = 1 \quad \text{si } j = i \quad (3-28)$$

Condiciones que pueden escribirse

$$\frac{\partial a_j}{\partial a_i} = \delta_{ij} \quad (3-29)$$

Entonces tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j \delta_{ik} S_{jk} \\ &= \sum_{k=1}^n a_k S_{jk} + \sum_{j=1}^n a_j S_{jk} \end{aligned} \quad (3-30)$$

como estamos tratando con funciones reales

$$S_{ji} = S_{ij}^* = S_{ij} \quad (3-31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n a_j S_{ij} = \\ &= \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} + \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} \\ \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= 2 \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} \end{aligned} \quad (3-32)$$

Siendo \hat{H} un operador hermítico y tanto las funciones como el hamiltoniano reales, se verifica que

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \quad (3-33)$$

Por lo tanto, se puede sustituir S_{jk} por H_{jk} con lo que obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n a_k H_{ik} \quad (3-34)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3-25), (3-32) y (3-34) en la (3-26)

$$2W \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n a_k H_{ik} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3-35)$$

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W) a_k] = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3-36)$$

Se establecen así n ecuaciones lineales homogéneas simultáneas para las n incógnitas a_1, a_2, \dots, a_n .

Para encontrar la solución de un sistema de ecuaciones lineales homogéneas existen dos posibilidades: o considerar que todos los a_i son nulos (en cuyo caso la función variacional ϕ es nula) o que debe ser nulo el determinante de los coeficientes. En este último caso se plantea el determinante

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad (3-37)$$

donde $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau \quad (\text{integral de solapamiento})$$

$$W = \langle \Psi^* | H | \Psi \rangle \quad (\text{valor medio de la energía})$$

Recordemos que

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = \int \Phi_i^* \hat{H} \Phi_j d\tau \quad \text{para } S_{ji} = 1$$

Al desarrollar el determinante se encuentra un polinomio de grado n en la incógnita W con n raíces (reales)

$$Pol(W)_n = 0$$

Agrupando las raíces en orden creciente

$$W_1 \leq W_2 \leq W_3 \leq \dots \leq W_n$$

Agrupando los estados del sistema en orden de energía creciente, tenemos

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_{n-1} \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots$$

Se puede probar² que

$$W_1 \geq E_0$$

$$W_2 \geq E_1$$

$$W_3 \geq E_2$$

...

$$W_n \geq E_{n-1}$$

A diferencia del ejemplo de la partícula en una caja en el que se encuentra la aproximación al estado fundamental, en este caso, mediante las funciones de prueba $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$, se encuentran energías aproximadas para los estados excitados.

El *método de variación lineal* proporciona un límite superior de la energía para los n primeros estados del sistema utilizando las raíces W_1, W_2, \dots, W_n , como aproximaciones. Si se quiere una mayor aproximación se toma mayor cantidad de funciones aproximadas. En este caso W_1 se aproxima más a E_0 , W_2 se acerca más a E_1 y así sucesivamente.

Problemas:

1. Sea $\phi = \exp(-\alpha x^2)$ una función de prueba no normalizada para un oscilador armónico unidimensional siendo las dimensiones de α : m^{-2} . (a)

² J.K.L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933)

verifique que la función es de buen comportamiento y que cumple con las condiciones impuestas al oscilador armónico (b) Utilizando el método variacional establezca la energía mínima que corresponde para esta función.

Solución:

a) La función es de cuadrado integrable. Tiene valores finitos aún para $\pm \infty$. Siendo x una longitud α cumple con el requisito de hacer adimensionalizado el exponente de e .

b) La energía (aproximada) que corresponde a esta función de prueba viene dada por

$$E_{Aprox} = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

El operador hamiltoniano es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 v^2 m x^2$$

donde v es la frecuencia de vibración del oscilador

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau &= \\ &= \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 v^2 m x^2 \right) e^{-\alpha x^2} dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha x^2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} dx + 2\pi^2 v^2 m \int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx \end{aligned}$$

cuya resolución da

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\pi}{8} \right)^{1/2} \alpha^{1/2} + v^2 m \left(\frac{\pi^5}{8} \right)^{1/2} \alpha^{-3/2}$$

$$\begin{aligned} \int \phi^* \phi d\tau &= \int_{-\infty}^\infty e^{-2\alpha x^2} dx = 2 \int_0^\infty e^{-2\alpha x^2} dx = \\ &= \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \alpha^{-1/2} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la integral variacional es

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{\pi^2}{2} v^2 m \frac{1}{\alpha}$$

Debemos encontrar el valor de α que haga mínimo el valor de la energía. Llamando W al cociente de las integrales, la condición para obtener el mínimo es que $dW/d\alpha = 0$. Esto es

$$\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\pi^2}{2} v^2 m \frac{1}{\alpha^2} = 0$$

$$\text{o sea } \alpha^2 = \frac{\pi^2 v_0^2 m^2}{\hbar^2}$$

Donde hemos reemplazado v por v_0 - la frecuencia del estado fundamental - con lo que

$$\alpha = \pm \frac{\pi v_0 m}{\hbar}$$

La raíz negativa de α debe rechazarse ya que haría que la función de prueba no fuera de cuadrado integrable. Por lo tanto

$$\alpha = \frac{\pi v_0 m}{\hbar}$$

2. ¿Qué valor de la energía basal se obtiene para el oscilador armónico usando el valor de α encontrado en el ejercicio anterior?

Solución:

La energía vendrá dada por

$$E_0 = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{\pi^2}{2} v_0^2 m \frac{1}{\alpha}$$

Reemplazando α por $\frac{\pi v_0 m}{\hbar}$

$$E_0 = \frac{\hbar \pi v_0}{2} + \frac{\hbar \pi v_0}{2} = \hbar \pi v_0 = \frac{1}{2} h v_0$$

En este caso coincide el valor de la energía con el verdadero.

3. Una función de prueba normalizada se expresa en unidades atómicas como

$$\phi = \sqrt{\frac{(2\xi)^7}{4\pi 6!}} r^2 e^{-\xi r}$$

Al resolver la integral variacional se obtiene

$$W = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \frac{\xi^2}{10} - \frac{\xi}{3}$$

Complete el procedimiento variacional a fin de minimizar el valor de la energía

Solución:

Se trata de encontrar el valor que hace mínimo a $dW/d\xi$.

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{\xi^2}{10} - \frac{\xi}{3} \right) = \frac{\xi}{5} - \frac{1}{3}$$

Igualando a cero

$$\frac{\xi_0}{5} - \frac{1}{3} = 0$$

Se encuentra

$$\xi_0 = \frac{5}{3}$$

Por lo tanto, la energía del estado fundamental E_0

$$E_0 = \frac{(5/3)^2}{10} - \frac{(5/3)}{3} = -0,2777 \text{ u.a}$$

3 - 4. Método de perturbación

Otro método que se ha empleado para tratar las energías de repulsión interelectrónicas es el *método de perturbación*. Este método fue inicialmente utilizado para encarar problemas de Mecánica Celeste. Es bien sabido que en la Mecánica newtoniana sólo es posible resolver con exactitud problemas de interacción entre dos cuerpos (por ejemplo, problemas de interacción entre la Tierra y el Sol o entre la Luna y la Tierra.). Pero no pueden despreciarse las fuerzas interplanetarias y considerar solamente la atracción que ejerce el Sol sobre los planetas ya que muchos fenómenos delicados están asociados con esas interacciones adicionales (en relación a esto, vale la pena recordar que Leverrier predijo la existencia de Neptuno sobre la base de las desviaciones orbitales de Júpiter y que tiempo después ese planeta fue descubierto por los astrónomos). De manera que, en el siglo XIX se tornó necesario considerar los problemas de interacción entre varios cuerpos, que carecen de solución exacta en la Mecánica Clásica. En Mecánica Celeste se encontró que los problemas de las perturbaciones pueden ser tratados mediante una aproximación basada sobre el hecho de que las fuerzas entre los planetas son

mucho menores que la fuerza de atracción con el Sol. En este método, se parte de resolver el problema de dos cuerpos (lo que usualmente se llama *aproximación de orden cero*) y luego se toma en cuenta la perturbación producida por los demás cuerpos y se trata de encontrar las correcciones a esa solución (la llamada *aproximación de primer orden*). En otras palabras, el método de perturbación involucra considerar las fuerzas principales que actúan sobre un cuerpo, encontrar la solución rigurosa para la interacción de esas fuerzas y, entonces, tomar en cuenta las fuerzas “perturbadoras”.

De manera análoga, en el tratamiento mecánico – cuántico del movimiento de varios electrones en un átomo, es necesario considerar primero las fuerzas principales que actúan como, por ejemplo, la fuerza entre el núcleo y un electrón. En este caso, las fuerzas perturbadoras a tener en cuenta son las fuerzas de Coulomb de repulsión mutua entre los electrones. En el problema de un átomo sujeto a un campo externo, eléctrico o magnético cuya intensidad es pequeña en comparación con el campo eléctrico generado por el núcleo, se considera que la perturbación es la energía del electrón en el campo externo.

El método de perturbación fue el primer método aproximado utilizado en la Mecánica Ondulatoria y fue desarrollado por Schrödinger en su tercer trabajo publicado en la primavera de 1926. Aunque al estudiante le parezca complicado, el método mecánico-cuántico de perturbación es menos complicado que el utilizado en la Mecánica Celeste.

3 – 5. Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios.

Supongamos que el sistema en estudio tiene un hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo cuya forma impide resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (3 - 38)$$

de manera exacta mediante los métodos matemáticos disponibles y obtener las funciones propias y valores propios de los estados estacionarios enlazantes. Si el hamiltoniano \hat{H} es ligeramente diferente de otro hamiltoniano \hat{H}^0 de un sistema del cual se conoce la solución exacta

$$\hat{H}^0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} \quad (3 - 39)$$

el método de perturbación da un resultado satisfactorio.

Un ejemplo, es el oscilador anarmónico unidimensional con el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + dx^4 \quad (3 - 40)$$

que está muy relacionado con el Hamiltoniano del oscilador armónico, dado por

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (1 - 33)$$

Si las constantes c y d en la Ecuación (3 - 40) tienen valores pequeños, puede considerarse que los términos cx^3 y dx^4 introducen pequeñas perturbaciones en el oscilador armónico transformándolo en un oscilador anarmónico y es de esperar que las funciones propias y los valores propios de este oscilador anarmónico sean muy parecidas a las del oscilador armónico.

Se acostumbra a llamar al sistema con hamiltoniano \hat{H}^0 *sistema sin perturbar*. El sistema con hamiltoniano \hat{H} es el *sistema perturbado*. La diferencia entre los dos hamiltonianos es la *perturbación*, \hat{H}' :

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (3 - 41)$$

de donde el hamiltoniano del sistema en estudio es

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (3 - 42)$$

(La prima no indica aquí diferenciación). Para el oscilador anarmónico con el Hamiltoniano (3 - 40) la perturbación con respecto al oscilador armónico es $\hat{H}' = cx^3 + dx^4$.

En la ecuación (3 - 39) $E_n^{(0)}$ y $\Psi_n^{(0)}$ son las denominadas *energía sin perturbar* y *función de onda sin perturbar* del estado n . So el hamiltoniano \hat{H}^0 corresponde al oscilador armónico, dado por la Ecuación (1 - 33), entonces $E_n^{(0)}$ es igual a $(n + 1/2)hn$ donde n es un número entero no negativo. (Se usa n en lugar de ν por coherencia con la notación de la teoría de perturbaciones.) Nótese que el superíndice no se refiere al estado fundamental. La teoría de perturbaciones puede aplicarse a cualquier estado. El subíndice n denota el estado que se quiere evaluar, y el superíndice (0) caracteriza al sistema sin perturbar.

El objetivo es relacionar las funciones propias y valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones propias y valores propios conocidos del sistema sin perturbar. Para llevar a cabo esta tarea, se puede imaginar que la perturbación se aplica gradualmente, produciendo un cambio continuo desde el sistema sin perturbar al sistema perturbado. Matemáticamente, esto equivale a introducir un parámetro λ en el hamiltoniano, de modo que

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \quad (3 - 43)$$

Cuando λ es cero, se tiene el hamiltoniano del sistema sin perturbar. Conforme aumenta λ , la perturbación crece, y en $\lambda = 1$ la perturbación se ha "aplicado" totalmente. λ se introduce por conveniencia para relacionar las funciones propias perturbada y sin perturbar. Al final del tratamiento se elimina, haciendo $\lambda = 1$.

3 - 6. Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios no degenerados.

Los tratamientos perturbativos de niveles de energía degenerados y no degenerados son dife-

rentes. En esta sección examinaremos el efecto de una perturbación sobre un nivel no degenerado. Si algunos de los niveles de energía del sistema sin perturbar son degenerados y otros son no degenerados, el tratamiento desarrollado en esta sección será aplicable solamente a los niveles no degenerados.

Sea $\Psi_n^{(0)}$ la función de onda de un nivel determinado no degenerado sin perturbar con energía $E_n^{(0)}$. Sea Ψ_n la función de onda perturbada en la que se convierte $\Psi_n^{(0)}$ cuando se aplica la perturbación. De acuerdo con las Ecuaciones (3 - 38) y (3 - 43), la ecuación de Schrödinger para el estado perturbado es

$$\hat{H}\Psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (3 - 44)$$

Puesto que el Hamiltoniano en esta ecuación depende del parámetro λ , tanto las funciones propias Ψ_n como los valores propios E_n dependen también de λ :

$$\Psi_n = \Psi_n(\lambda, q) \quad \text{y} \quad E_n = E_n(\lambda)$$

donde q denota las coordenadas del sistema. Desarrollando Ψ_n y E_n en serie de Taylor de potencias de λ :

$$\Psi_n = \Psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2} + \dots \quad (3 - 45)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2} + \dots \quad (3 - 46)$$

Por hipótesis, cuando λ tiende a cero, Ψ_n tiende a $\Psi_n^{(0)}$ y E_n tiende a $E_n^{(0)}$:

$$\Psi_n|_{\lambda=0} = \Psi_n^{(0)} \quad \text{y} \quad E_n|_{\lambda=0} = E_n^{(0)} \quad (3 - 47)$$

Las Ecuaciones (3 - 45) y (3 - 46) se transforman en

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \Psi_n^{(k)} + \dots \quad (3 - 48)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (3 - 49)$$

$\Psi_n^{(k)}$ y $E_n^{(k)}$ se llaman *correcciones de orden k* de la función de onda y de la energía, donde $k = 1, 2, 3, \dots$. Supondremos que las series (3 - 48) y (3 - 49) convergen para $\lambda = 1$, y cabe esperar que, para una perturbación pequeña, sea suficiente con tomar los primeros términos de estas series para obtener una buena aproximación a la energía y a la función de onda exactas.

Tomaremos $\Psi_n^{(0)}$ de manera que esté normalizada: $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle = 1$. En lugar de la condición de normalización, a la función Ψ_n le impondremos que satisfaga

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = 1 \quad (3 - 50)$$

Si Ψ_n no cumple esta condición, entonces, multiplicándola por la constante $1/\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle$ obtenemos una función de onda perturbada que sí la cumple. La condición $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = 1$ denominada *normalización intermedia*, simplifica el desarrollo. Dado que la multiplicación de Ψ_n por una constante no cambia la energía en la ecuación de Schrödinger, $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, la utilización de la normalización intermedia no afecta a los resultados para las correcciones de la energía. Si se desea, al final del cálculo se puede multiplicar la función Ψ_n , sujeta a la normalización intermedia, por una constante para normalizarla en el sentido usual.

Sustituyendo la Ecuación (3 - 48) en $\mathbf{1} = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle$ [Ecuación (3 - 50)], obtenemos

$$\mathbf{1} = \lambda^0 \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle + \lambda^1 \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(2)} \rangle + \dots$$

(Como $\lambda^0 = 1$, omitiremos expresarlo en las ecuaciones posteriores).

Puesto que esta ecuación es válida para todos los valores de λ comprendidos entre 0 y 1, los coeficientes de potencias similares de λ a cada lado de la ecuación deben ser iguales. Igualando los coeficientes de λ^0 , obtenemos $\mathbf{1} = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle$, que se cumple al estar $\Psi_n^{(0)}$ normalizada. Igualando los coeficientes de λ^1 , de λ^2 , y así sucesivamente, obtenemos

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \mathbf{0}; \quad \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(2)} \rangle = \mathbf{0}; \quad \text{etc.} \quad (3 - 51)$$

Nótese que cuando se utiliza la normalización intermedia, las correcciones de la función de onda son ortogonales a $\Psi_n^{(0)}$.

Sustituyendo las Ecuaciones (3 - 48) y (3 - 49) en la ecuación de Schrödinger (3 - 44), obtenemos

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - \lambda \hat{H}') (\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned}$$

y, agrupando los términos con potencias similares de λ , queda

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} + \lambda (\hat{H}' \Psi_n^{(0)} + \hat{H}^0 \Psi_n^{(1)}) + \\ + \lambda^2 (\hat{H}^0 \Psi_n^{(2)} + \hat{H}' \Psi_n^{(1)}) + \dots = \\ = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)}) + \\ + \lambda^2 (E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (3 - 52)$$

Assumiendo que las series convergen adecuadamente, para que cada una de las series que están a ambos lados de la Ecuación (3 - 52) sean iguales para todos los valores de λ , se debe cumplir que los coeficientes de potencias similares de λ en ambas series sean iguales.

Igualando los coeficientes de los términos λ^0 , obtenemos $\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$ que es la ecuación de Schrödinger para el sistema sin perturbar (3 - 32), y que no aporta ninguna información nueva.

Igualando los coeficientes de los términos λ^1 , resultan

$$\begin{aligned}\hat{H}'\Psi_n^{(0)} + \hat{H}^0\Psi_n^{(1)} &= E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} \\ \hat{H}^0\Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} &= E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} - \hat{H}'\Psi_n^{(0)}\end{aligned}\quad (3-53)$$

Para determinar $E_n^{(1)}$ multiplicamos la Ecuación (3 - 53) por $\Psi_m^{(0)*}$ e integrando en todo el espacio se obtiene, expresando en la notación bracket

$$\begin{aligned}\langle\Psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)}\langle\Psi_m^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle &= \\ = E_n^{(1)}\langle\Psi_m^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle - \langle\Psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle\end{aligned}\quad (3-54)$$

Como el hamiltoniano \hat{H}^0 , es un operador hermítico, el primer término del primer miembro de la Ecuación (3 - 54) queda:

$$\begin{aligned}\langle\Psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\Psi_n^{(1)}\rangle &= \langle\Psi_n^{(1)}|\hat{H}^0|\Psi_m^{(0)*}\rangle = \\ &= \langle\Psi_n^{(1)}|E_m^{(0)}\Psi_m^{(0)*}\rangle = \\ &= E_m^{(0)}\langle\Psi_n^{(1)}|\Psi_m^{(0)*}\rangle = \\ &= E_m^{(0)}\langle\Psi_n^{(1)}|\Psi_m^{(0)}\rangle\end{aligned}\quad (3-55)$$

donde hemos usado la ecuación de Schrödinger sin perturbar $\hat{H}^0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}$, y el hecho de que la energía $E_m^{(0)}$ es real. Sustituyendo la Ecuación (3 - 55) en la (3 - 54): y usando la condición de ortonormalidad $\langle\Psi_m^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle = \delta_{mn}$ para las funciones no perturbadas,

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\Psi_m^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\delta_{mn} - \langle\Psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle\quad (3-56)$$

Si $m = n$, el primer miembro de esta ecuación se anula y

$$E_n^{(1)} = \langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = \int \Psi_n^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} d\tau\quad (3-57)$$

De esta manera, *la corrección de primer orden de la energía se obtiene promediando la perturbación H' sobre las correspondientes funciones de*

onda sin perturbar. Haciendo $\lambda = 1$ en la Ecuación (3 - 49)

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \Psi_n^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} d\tau$$

Problema:

4. Tomando al oscilador armónico como sistema no perturbado, obtenga la energía del estado fundamental de un oscilador anarmónico cuyo hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + cx^3 + dx^4$$

Solución:

De acuerdo con la ecuación (3 - 42), el hamiltoniano de la perturbación, \hat{H}' es

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = cx^3 + dx^4$$

y la corrección de primer orden de la energía para el estado con número cuántico ν viene dada, de acuerdo con la Ecuación (3 - 57),

$$E_\nu^{(1)} = \langle\Psi_\nu^{(0)}|cx^3 + dx^4|\Psi_\nu^{(0)}\rangle$$

Expresión en la que $\Psi_\nu^{(0)}$ es la función de onda para el oscilador armónico en el estado ν . Para el estado fundamental, $\nu = 0$. En el Problema N° 11 de la Sección 1 - 22, hemos visto que, para el estado fundamental del oscilador armónico, la función de onda puede escribirse

$$\Psi_0^{(0)}(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}\quad (3-58)$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned}E_0^{(1)} &= \langle\Psi_0^{(0)}|cx^3 + dx^4|\Psi_0^{(0)}\rangle = \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} (cx^3 + dx^4) dx\end{aligned}$$

De la Tabla de integrales encontramos que la integral de la función impar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2/2} c x^3 dx = 0$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= d \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} x^4 dx = \\ &= 2d \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} x^4 dx \end{aligned}$$

De la Tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-bx^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n+1}} \left(\frac{\pi}{b^{2n+1}} \right)^{1/2}$$

con $b > 0$, $n = 1, 2, 3, \dots$ Siendo $n = 2$ y $b = \alpha$

$$E_0^{(1)} = \frac{3d}{4\alpha^2}$$

como $\alpha \equiv 2\pi\nu \frac{m}{\hbar}$ (Sección 1 - 22)

$$E_0^{(1)} = \frac{3d\hbar^2}{16\pi^2\nu^2 m^2}$$

Para encontrar la corrección de primer orden para la función de onda, se considera que en la Ecuación (3 - 56) $m \neq n$ por lo que $\delta_{mn} = 0$ y

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad m \neq n \quad (3 - 59)$$

Desarrollando $\Psi_n^{(1)}$ en términos de un conjunto ortonormal completo formado por las funciones propias sin perturbar $\Psi_m^{(0)}$ del operador hermítico \hat{H}^0

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m a_m \Psi_m^{(0)} \quad \text{donde} \quad a_m = \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (3 - 60)$$

Reemplazando este valor de a_m en la (3 - 59)

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) a_m = - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (m \neq n)$$

Como para nuestro desarrollo el estado $E_n^{(0)}$ no está degenerado y $m \neq n$

$$a_m = \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad m \neq n \quad (3 - 61)$$

Todos los coeficientes a_m del desarrollo de $\Psi_n^{(1)}$ dado por la (3 - 60) se calculan mediante la (3 - 61) salvo el coeficiente a_n correspondiente a $\Psi_n^{(0)}$. La segunda de las ecuaciones (3 - 60) nos dice que

$$a_n = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

La elección de la condición de normalización intermedia para Ψ_n hace que $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = 0$. Por lo tanto

$$a_n = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = 0$$

de modo que, mediante las ecuaciones (3 - 60) y (3 - 61) se obtiene, para la corrección de primer orden de la función de onda

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad (3 - 62)$$

El símbolo $\sum_{m \neq n}$ indica que la suma se extiende sobre todos los estados sin perturbar excepto el estado n .

Haciendo $\lambda = 1$ en la ecuación (3 - 48) y usando solamente la corrección de primer orden de la función de onda, se obtiene como aproximación a la función de onda perturbada

$$\Psi_n \approx \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad (3-63)$$

Para las correcciones de segundo orden de la energía, véase **Levine, I. Química Cuántica**. Cap. 9. Las correcciones de segundo orden de la función de onda están bien tratadas en **Kemble, E.C. The Fundamental Principles of Quantum Mechanics**. Dover Pub. New York. 1958.

3 - 7. Números cuánticos de spin

La espectrografía atómica ha suministrado la evidencia de que muchas líneas espectrales, en realidad, están formadas por dos líneas separadas, aunque muy próximas entre sí. Esto se conoce como *estructura fina*. Así, el color amarillo que le confiere el sodio a la llama corresponde a una radiación electromagnética que inicialmente se creyó que tenía una sola longitud de onda, (cuya línea en el espectro es llamada *línea D*) pero que el desarrollo de instrumental más preciso permitió establecer que se trata de dos líneas muy próximas cuyas longitudes de onda son 5896 Å y 5890 Å

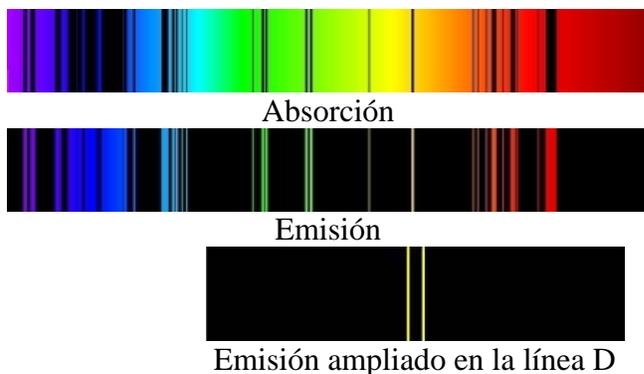


Figura 3 – 2.- Espectros de absorción y de emisión del sodio.

Además del fenómeno de la *estructura fina*, los espectros de los átomos presentan características adicionales cuando se interpone un campo magnético.

Si se coloca un átomo de hidrógeno en un campo magnético de densidad del flujo B , la energía magnética de ese átomo estará dada por

$$V_m = m_\ell \frac{e\hbar}{2m} B \quad (3-64)$$

El número cuántico m_ℓ puede tomar $2\ell + 1$ valores, de modo que cuando el átomo se encuentra en un campo magnético su estado cuántico se desdobra en $2\ell + 1$ estados cuyas energías difieren en $(e\hbar/2m)B$. Como, de acuerdo con la regla de selección, las variaciones de m_ℓ están limitadas a $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$, una línea espectral dada que se produzca en la transición entre dos estados de diferente ℓ , se escinde en solamente tres componentes. Esto se conoce como *Efecto Zeeman normal*. Esas componentes tienen frecuencias

$$\nu_1 = \nu_0 - \frac{e\hbar}{2m} \frac{B}{h} = \nu_0 - \frac{e}{4\pi m} B$$

$$\nu_1 = \nu_0$$

$$\nu_1 = \nu_0 + \frac{e\hbar}{2m} \frac{B}{h} = \nu_0 + \frac{e}{4\pi m} B$$

En muchos casos, en vez de aparecer en el espectro tres componentes, suelen aparecer, debido al desdoblamiento, cuatro, seis o siete líneas. Esto se conoce como *efecto Zeeman anómalo*.

En un intento para explicar la estructura fina de las líneas espectrales y el efecto Zeeman anómalo, en 1925, George Eugene Uhlenbeck y Samuel Abraham Goudsmit propusieron que el electrón posee un momento angular intrínseco que es independiente del momento angular orbital que tiene debido a su movimiento respecto del núcleo. Asociado a ese momento angular intrínseco, el electrón posee un momento magnético que se evidencia cuando el átomo se encuentra en un campo magnético. Uhlenbeck y Goudsmit supusieron que el electrón se comporta como una esfera cargada girando sobre su propio eje, lo que generaría un momento magnético μ_s adicional al correspondiente al giro del electrón alrededor del núcleo. De allí el nombre de *spin* asignado a ese efecto. El desarrollo de la Mecánica Cuántica

producido a partir de 1926, desvirtuó completamente esa visión mecánico-clásica del comportamiento del electrón. Si el Principio de incertidumbre impide conocer con exactitud la posición de un electrón en movimiento, menos se podría establecer la posición del eje del electrón respecto de un campo externo y el sentido de giro alrededor de ese eje. El momento angular intrínseco del electrón (y de otras entidades) es real, pero no existe un modelo de la Física Clásica que pueda representar su origen de manera aceptable.

En 1928, Paul Adrien Maurice Dirac (1902 – 1984) desarrolló una forma relativista de mecánica cuántica que condujo a la conclusión de que para un electrón hay dos componentes posibles de momento angular de espín. El vector de momento angular de espín \mathbf{S} es exactamente análogo al momento angular orbital \mathbf{L} y está cuantizado de manera similar. La magnitud del vector \mathbf{S} es

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (3-41)$$

donde el número cuántico s solo puede tener el valor $+\frac{1}{2}$. La componente S_z del momento angular de espín a lo largo del eje \mathbf{Z} está cuantizado de manera similar a L_z

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (3-42)$$

pero el número cuántico de espín m_s , sólo puede tener los valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

De esta manera, el espín del electrón es un cuarto grado de libertad que tiene esa partícula. En el mundo microscópico, además de las coordenadas x , y , z , hay que indicar también el espín ya que las funciones de onda dependen de las coordenadas espaciales, del espín y del tiempo.

Todas las partículas atómicas y subatómicas tienen un cierto número de espín que puede ser entero (0, 1, 2, ...) o fraccionario. Aquellas partículas que tienen número cuántico de espín entero se llaman *bosones* (pues obedecen a la estadística de Bose - Einstein) y las que tienen número de

espín fraccionario se llaman *fermiones* (pues responden a la estadística de Fermi - Dirac).

3 - 6.- El principio de exclusión de Pauli

Sólo se ha obtenido una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno: un sólo electrón moviéndose en el campo generado por una carga positiva. En el caso de los átomos polieletrónicos los distintos métodos aproximados tienen que tomar en cuenta los cuatro números cuánticos del electrón n , ℓ , m_ℓ y m_s . Una regla importante gobierna los números cuánticos permitidos a los electrones de un átomo. Esta regla es el llamado *principio de exclusión* enunciado por Wolfgang Pauli en forma restringida en 1924 y luego en forma más general, lo que le confiere el carácter de *postulado* de la mecánica cuántica.

El enunciado más restringido del principio de exclusión establece que

“En un átomo no pueden existir dos electrones con el mismo estado cuántico”

En el tratamiento de la estructura electrónica por la aproximación del campo central, cada electrón es asignado a un orbital especificado por sus cuatro números cuánticos. De acuerdo con el principio de exclusión, dos electrones en el mismo átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos.

Consideremos dos electrones A y B en un átomo. Cada electrón puede ser indicado por un grupo de tres coordenadas espaciales (x , y , z) y una coordenada de espín la cual puede tener valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Supongamos que se intercambian las coordenadas espaciales y de espín de ambos electrones. Si bien los electrones son indistinguibles, cuando se produce un intercambio de esta índole podría ocurrir alguna de estas dos cosas:

- La función de onda Ψ del sistema sigue siendo la misma ($\Psi \rightarrow \Psi$)
- La función de onda Ψ del sistema cambia de signo ($\Psi \rightarrow -\Psi$)

En el primer caso, se dice que la función Ψ es *simétrica* para el intercambio. En el segundo caso, la función Ψ es *antisimétrica* para el intercambio

La función de onda total para un electrón puede escribirse como el producto de dos funciones: una dependiente del espín (σ) y la otra de las coordenadas (ϕ).

$$\Psi = \phi(x, y, z)\sigma$$

El enunciado del Principio de exclusión de Pauli (independiente de la aproximación al campo central y válido para fermiones en general) es el siguiente

Una función de onda para un sistema de electrones ha de ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de todo par de electrones.

Si sólo hay intercambio de coordenadas

$$\phi \rightarrow -\phi, \sigma \rightarrow \sigma$$

Si sólo hay intercambio de espín

$$\phi \rightarrow \phi, \sigma \rightarrow -\sigma$$

De modo que siempre se cumpla

$$\Psi \rightarrow -\Psi$$

Dicho de otra manera: dos electrones con el mismo espín³ tienen probabilidad nula de encontrarse en el mismo punto del espacio tridimensional

El enunciado restringido de Pauli (en términos de números cuánticos) es un caso especial del caso general. Imaginemos dos electrones (1) y (2) en estados especificados por $n_1, \ell_1, m_{\ell 1}$ y m_{s1} y $n_2, \ell_2, m_{\ell 2}$ y m_{s2} . Una función antisimétrica sería

$$\Psi = \Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell 1}, m_{s1}}(1)\Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell 2}, m_{s2}}(2) - \Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell 1}, m_{s1}}(2)\Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell 2}, m_{s2}}(1)$$

Si se intercambian (1) y (2), es necesario que $\Psi \rightarrow -\Psi$. Supongamos, sin embargo, que los cuatro números cuánticos fueran los mismos para los dos electrones. Entonces $\Psi = 0$, esto es, no puede existir tal estado.

Pauli también demostró que, de acuerdo con la teoría relativista del campo cuántico, que las funciones de onda que describen el comportamiento de fermiones son antisimétricas; mientras que las funciones de onda de bosones son simétricas. Sobre esta base, el Principio de exclusión se puede generalizar:

Una función de onda para un sistema de fermiones idénticos ha de ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de todo par de ellos.

El requisito de simetría o antisimetría de la funciones de onda también se aplica a los sistemas que contienen dos o más partículas compuestas idénticas. Así, por ejemplo, una molécula de $^{16}\text{O}_2$ tiene 8 protones y 8 neutrones en cada núcleo. Tanto el protón como el neutrón son fermiones con espín $1/2$. Por lo tanto, el intercambio de dos núcleos de ^{16}O supone el intercambio de 16 fermiones, y lleva consigo la multiplicación de la función de onda molecular por $(-1)^{16} = 1$. De manera que la función de onda del oxígeno molecular $^{16}\text{O}_2$ debe ser simétrica con respecto al intercambio de las coordenadas nucleares.

Al analizar el intercambio completo de dos partículas compuestas idénticas, que contienen j bosones idénticos y k fermiones idénticos, la función de onda se multiplica por $(+1)^j \times (-1)^k = (-1)^k$. Una partícula compuesta es, pues, un fermión si contiene un número impar de fermiones, o un bosón si no es así.

³ Por "el mismo" espín, se entiende el mismo valor de m_s . El principio de exclusión de Pauli "obliga" a los electrones con el mismo espín a permanecer separados uno del otro; por ello se habla a menudo de una *repulsión de Pauli* entre los electrones. Esta "repulsión" no es una fuerza física real, sino un reflejo del hecho de que las funciones de onda electrónicas deben ser antisimétricas con respecto al intercambio.

Ejemplo

El Li natural es una mezcla formada por 92,5% de ${}^7\text{Li}$ y 7,5% de ${}^6\text{Li}$. En el núcleo de ${}^6\text{Li}$ hay 6 fermiones (3 protones y 3 neutrones) y fuera del núcleo hay 3 electrones. Por lo tanto, el ${}^6\text{Li}$ es un fermión. En cambio, el ${}^7\text{Li}$ tiene 3 protones 4 neutrones y 3 electrones, y es un bosón.

Cuando se usa el principio variacional para obtener funciones de onda electrónicas aproximadas de átomos y moléculas, el requisito de que la función variacional de prueba se comporte bien incluye que sea antisimétrica.

El principio de exclusión de Pauli es de gran importancia en el estudio de las configuraciones electrónicas y nucleares de átomos polielectrónicos e incluso moléculas.

El Principio de exclusión de Pauli *sólo es aplicable a fermiones*. Los bosones requieren una función de onda simétrica con respecto al intercambio y no hay restricción alguna en el número de bosones que pueden ocupar un estado dado.

En 1925, Einstein demostró que para un gas ideal cuyas partículas sean bosones no interactuantes, existe una temperatura muy baja T_c (llamada temperatura de condensación) por encima de la cual la fracción f de bosones que hay en el estado fundamental es despreciable. Por debajo de ella, sin embargo, f se hace significativa, y tiende a 1 a medida que la temperatura absoluta T tiende a 0. La ecuación que permite calcular f para un sistema de bosones no interactuantes en una caja cúbica es $f = 1 - (T/T_c)^3/2$ para $T < T_c$.⁴ El fenómeno en el que una fracción significativa de bosones cae al estado fundamental, se denomina *condensación de Bose-Einstein*. La condensación de Bose-Einstein fue importante para determinar las propiedades del ${}^4\text{He}$ líquido — cuyos átomos son bosones — que a temperaturas por debajo de los 3 K es superfluido y en el cual, las interacciones interatómicas en el líquido dificultaban el análisis teórico de sus variables de estado. .

⁴ Ver los detalles en *McQuarrie* (1973), Sección 10-4]

En 1995, los físicos Eric Cornell y Carl Wieman consiguieron producir la condensación de Bose-Einstein en un gas⁵. Usaron un gas de átomos de ${}^{87}\text{Rb}$. Un átomo de ${}^{87}\text{Rb}$ tiene 87 nucleones y 37 electrones. Con un número par (124) de fermiones, el átomo de ${}^{87}\text{Rb}$ es un bosón. Usando una combinación de luz láser y la aplicación de un campo magnético no homogéneo y radiación de radiofrecuencias, se consiguió enfriar una muestra de 10^4 átomos de ${}^{87}\text{Rb}$ a una temperatura de 10^{-7} K, condensándose así una fracción sustancial de átomos en el estado fundamental. La radiación de radiofrecuencia se utilizó para eliminar la mayoría de los átomos que estaban en los estados excitados, dejando un condensado de 2000 átomos, prácticamente todos ellos en el estado fundamental. Cada átomo de Rb en este experimento tenía una energía potencial dada por una función $U(x, y, z)$ producida por la interacción del momento magnético de espín total del átomo y el campo magnético aplicado. El campo magnético inhomogéneo aplicado tenía una intensidad tal que la energía potencial generada sobre los átomos era equivalente a la de un oscilador armónico tridimensional más una constante, de modo que los átomos de Rb en el condensado se comportaban como si se encontrasen en el estado basal de este oscilador armónico.

Problema:

5. Cuántos electrones pueden ocupar las siguientes subcapas: (a) 1s; (b) 3p; (c) 3d y (d) 6g.

Solución:

Para un dado valor del número cuántico azimutal ℓ hay $2\ell + 1$ valores posibles del número cuántico magnético m_ℓ y, por lo tanto, hay $2\ell + 1$ orbitales. Como para cada orbital pueden existir

⁵ [*Physics Today*, Agosto 1995, pág. 17; C.E. Wieman, *Am. J. Phys.*, **64**, 847 (1996)] . También en 1995, Wolfgang Ketterle, del MIT, logró un condensado de átomos de sodio. Los tres compartieron el Premio Nobel de Física 2001.

hasta 2 electrones (a condición de que sus espines sean opuestos), la ocupación máxima será $2(2\ell + 1)$. Por lo tanto

		ℓ	$2(2\ell + 1)$
(a)	1s	0	2
(b)	3p	1	6
(c)	3d	2	10
(d)	6g	4	18

3 – 7. Determinantes de Slater

En 1929, John Clark Slater señaló que la función de onda antisimétrica para un sistema de N electrones podía escribirse con más comodidad como un determinante

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_a(2) & \dots & \Psi_a(N) \\ \Psi_b(1) & \Psi_b(2) & \dots & \Psi_b(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(N) \end{vmatrix} \quad (3 - 43)$$

Los subíndices de las funciones Ψ pueden indicar los cuatro números cuánticos que especifican un orbital. Si permutamos dos filas cualesquiera, cambia el signo del determinante. Lo que está de acuerdo con el requisito de la asimetría. Si un grupo de cuatro números cuánticos llegara a ser el mismo, por ejemplo $a = b$, entonces dos filas serían iguales y el determinante se anularía.

Por ejemplo, para el átomo de helio la función de onda de orden cero para el estado fundamental es $1s(1)1s(2)$. Para tener en cuenta el espín, debemos multiplicar esta función *espacial* por una función propia de espín. Analicemos las funciones propias de espín que son posibles para los dos electrones. Para indicar que un electrón tiene una cierta orientación (arbitraria) hacia “arriba” se suele utilizar el prefijo griego α mientras que para indicar que un electrón tiene la

orientación opuesta (hacia “abajo”) se emplea el prefijo griego β . Así una expresión del tipo $\alpha(1)$ indica que el electrón 1 tiene espín hacia “arriba” o una expresión $\beta(2)$ indica que el electrón 2 tiene espín hacia “abajo”. Dado que cada electrón tiene dos posibles estados de espín, para el átomo de helio en el estado considerado tenemos, en principio, las cuatro funciones de espín posibles siguientes:

$$\alpha(1) \alpha(2) \quad \beta(1) \beta(2) \quad \alpha(1) \beta(2) \quad (2) \beta(1)$$

Las funciones tercera y cuarta presentan un problema: implican distinguir cual de los electrones tiene espín hacia “arriba” y cual hacia “abajo” lo que es imposible ya que ambos electrones son idénticos, lo que los hace indistinguibles. Es por ello que en lugar de emplear dichas funciones se emplean funciones de espín que son combinaciones lineales normalizadas de ambas del tipo

$$2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) \pm \alpha(2) \beta(1)]$$

De esta manera se tienen la cuatro funciones propias de espín normalizadas para los dos electrones del helio en su estado fundamental

$$\begin{aligned} &\alpha(1) \alpha(2), \\ &\beta(1) \beta(2), \\ &2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1)] \\ &2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \end{aligned}$$

Las tres primeras son simétricas mientras que la cuarta es antisimétrica.

Corresponde ahora incluir el espín en las funciones de onda del estado fundamental del helio. La función *espacial* $1s(1) 1s(2)$ es simétrica respecto del intercambio. Pero como el principio de Pauli establece que la función de onda *total*, que incluya el espín, debe ser antisimétrica respecto del intercambio de los dos electrones, debe multiplicarse la función espacial simétrica $1s(1) 1s(2)$ por una función de espín antisimétrica. Como solo hay una función de espín antisimétrica, la función de onda del estado fundamental de orden cero para el átomo de helio que incluye el espín es

$$\Psi^{(0)} = 1s(1) 1s(2) 2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \quad (3 - 44)$$

Como la configuración del estado fundamental $(1s)^2$ del helio incluye los orbitales-espín $1s\alpha$ y $1s\beta$, el determinante de Slater puede escribirse

$$\Psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (3 - 45)$$

cuyo desarrollo nos muestra que es equivalente a la (3 - 44)

A menudo se emplea una notación abreviada para escribir los determinantes de Slater. En lugar de escribir α y β para las funciones de espín, se suele poner una barra sobre la función espacial para indicar la función de espín β mientras que la función espacial sin barra indica que el factor de espín es α .

Con esta notación abreviada el determinante (3 - 45) toma la forma

$$\Psi_{He}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1\bar{s}(1) \\ 1s(2) & 1\bar{s}(2) \end{vmatrix}$$

Como el determinante queda indicado por la diagonal principal, la notación se simplifica aún más escribiendo los orbitales con su configuración de espín de la diagonal principal entre barras. Para el caso del helio se escribe

$$\Psi_{He}^{(0)} = |1s(1) \quad 1\bar{s}(2)|$$

Para el átomo de litio la función se puede escribir

$$\Psi_{Li}^{(0)} = |1s \quad 1\bar{s} \quad 2s|$$

Debemos remarcar que las funciones Ψ_i del determinante de Slater (3 - 43) dependen solamente de una coordenada electrónica (o sea de las coordenadas correspondientes a una sola partícula, el electrón) y se denominan *espín - orbitales*. Estos espín - orbitales dependen de las tres coordenadas espaciales y una coordenada de espín co-

rrespondiente a un electrón. Cuando no se incluye el espín estas coordenadas se llaman *orbitales*.

Problema:

6. Escriba la función de onda determinantal normalizada de Slater para el berilio en su configuración $1s^2 2s^2$

Solución:

La configuración puede escribirse

$$\text{Be: } 1s^2 2s^2 = 1s \ 1\bar{s} \ 2s \ 2\bar{s}$$

Para un sistema de n electrones debe construirse un determinante de $n \times n$ con un factor de normalización $(n!)^{-1/2}$

Como el berilio tiene $n = 4$ electrones

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) & 1s(3) & 1s(4) \\ 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(2) & 1\bar{s}(3) & 1\bar{s}(4) \\ 2s(1) & 2s(2) & 2s(3) & 2s(4) \\ 2\bar{s}(1) & 2\bar{s}(2) & 2\bar{s}(3) & 2\bar{s}(4) \end{vmatrix}$$

3 - 8. Acoplamiento $L - S$ en átomos polielectrónicos

En general, hay diversas posibilidades de asignar electrones a varios orbitales, particularmente cuando se trata de un conjunto de orbitales degenerados. Los orbitales podrían considerarse como “cajas”. Cada orbital estaría conformado por dos “cajas” correspondientes a los dos valores diferentes del espín electrónico. Esta es otra manera de decir que cada orbital puede “contener” dos electrones en tanto que los valores de sus momentos magnéticos de espín (m_s) sean diferentes. De esta manera cada “caja” viene descrita por dos números cuánticos; m_l y m_s . El problema

de disponer n electrones en un conjunto de r orbitales degenerados, es equivalente al de plantear cuántas maneras diferentes son posibles para disponer n objetos indistinguibles entre j cajas, donde j podría ser igual a $2r$. La solución viene dada por la expresión:

$$\text{Número de maneras} = \frac{j!}{n! \times (j-n)!}$$

Ejemplo:

Hay 15 maneras diferentes de ubicar dos electrones en orbitales p ya que $j = 6$ y $n = 2$ de modo que $6!/(2! \times 4!) = (6 \times 5)/2 = 15$

Problema:

7. ¿Cuántas maneras habrá de ubicar 6 electrones en un conjunto de orbitales f ?

Solución:

Como hay 7 orbitales f para cada valor de n y en cada orbital puede haber dos electrones, el problema se reduce a establecer de cuantas maneras pueden ordenarse 6 elementos idénticos en 14 posiciones equivalentes. Por consiguiente

$$\text{Número de maneras} = \frac{14!}{6! \times (14-6)!} = 3003$$

Recordamos que para el hidrógeno, todos los orbitales con el mismo valor de n tienen la misma energía. Pero esto es sólo válido para el hidrógeno y los hidrogenoides. En átomos polielectrónicos, los orbitales con el mismo valor de n pueden tener energías diferentes. ¿Cómo podemos decidir cuál (o cuáles) de esas disposiciones corresponden al

estado de menor energía? Para ello debemos analizar como se acoplan entre sí los momentos angulares orbitales de los distintos electrones para producir un momento angular total. El proceso se repite para los momentos angulares de espín. La disposición que da la menor energía será aquella para la cual el momento angular de espín tenga el valor más alto y dentro de ese grupo la que tenga el mayor momento angular orbital total. Esta disposición será consistente con el principio de exclusión de Pauli y lleva a establecer lo que se conoce como la regla de máxima multiplicidad de Hund.

El proceso es muy directo cuando interesa sólo la distribución electrónica que corresponde al estado de menor energía, es decir, el estado fundamental.

Ejemplo:

Si consideramos las distintas distribuciones posibles para 3 electrones en un conjunto de orbitales d . Como hay 5 orbitales d para cada nivel de energía, y cada uno de ellos admite dos electrones, habrá $10!/(3! \times 7!) = 120$ distribuciones diferentes. ¿Cuál de ellas corresponde al estado de menor energía?

Para ello le asignamos a cada orbital un valor de m_l y los representamos

$$m_l \quad \overline{2} \quad \overline{1} \quad \overline{0} \quad \overline{-1} \quad \overline{-2}$$

El valor del espín total S surgirá de aquella combinación de números cuánticos individuales m_s que tenga el valor máximo. Como m_s puede tomar valores $1/2$ o $-1/2$, elegimos los tres valores positivos, de modo que $S = 3/2$. El valor total de L , se obtiene de sumar los valores individuales de m_l que nos dan el valor más alto, consistentes con que todos los electrones tengan el mismo espín. Esto se cumple ubicando un electrón en el orbital para el cual $m_l=2$ otro en el orbital para el cual $m_l=1$ y el tercero en el orbital para el cual $m_l=0$.

m_ℓ	$\frac{\text{X}}{2}$	$\frac{\text{X}}{1}$	$\frac{\text{X}}{0}$	$\frac{\text{X}}{-1}$	$\frac{\text{X}}{-2}$
----------	----------------------	----------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------

Por lo tanto, L es igual a 3. Esta disposición de menor energía tiene $S = 3/2$ y $L = 3$. Cuando S es $3/2$ M_s , la proyección de S sobre el eje z puede ser $3/2, 1/2, -1/2$ o $-3/2$. Esto es, hay 4 valores posibles para M_s . En general, el número de valores posibles para M_s es $2S+1$. Análogamente, cuando $L = 3$ hay $2L + 1$ valores posibles para M_ℓ , la proyección de L sobre el eje z . En nuestro caso, para 3 electrones en orbitales d, habrá $2 \times 3 + 1 = 7$ valores posibles para M_ℓ . El número total de disposiciones que contribuyen al estado de menor energía se obtiene multiplicando el número total de valores de M_s por el número total de valores de M_ℓ en este caso

$$(2L+1) \times (2S+1) = 7 \times 4 = 28$$

Ese estado se describe mediante en símbolo

$${}^{2S+1}\mathbf{L}$$

En esta notación el valor $2S + 1$ se coloca como superíndice a la izquierda y, siguiendo la notación espectrográfica, el valor de L se representa mediante una letra. Esas letras son

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
letra	S	P	D	F	G	H	I	J	K

De esta manera, el estado fundamental de nuestro sistema se representa mediante el símbolo ${}^4\mathbf{F}$

Problema:

8. ¿Qué información suministra el símbolo ${}^1\mathbf{D}_2$ acerca del momento angular de un átomo?

Solución:

La letra D indica que $L = 2$. El superíndice 1 es el valor de $2S + 1$, o sea que $S = 0$ y el subíndice 2 es el valor de J . Por lo tanto $L = 2$ $S = 0$ $J = 2$

En el caso que comentamos en el ejemplo anterior, 3 electrones en orbitales d (o d^3), hay 120 maneras de disponer esos 3 electrones en los 5 orbitales d. Hemos visto que 28 de ellos contribuyen al estado fundamental y, por lo tanto, todas estas configuraciones tienen que tener energía similar. ¿Qué ocurre con el resto? Esas distribuciones corresponden a diversos estados excitados.

Lo que hemos visto hasta aquí, se llama esquema de acoplamiento, en particular hemos realizado el llamado *acoplamiento L-S* o de *Russell - Saunders*. Este esquema se usa para muchos elementos, especialmente para los elementos con $Z \leq 40$, pero no es estrictamente correcto para elementos de números atómicos altos. Hemos acoplado momentos orbitales con momentos orbitales y momentos de espín con momentos de espín. Dado que ambos son momentos angulares, podemos considerar acoplarlos juntos en un llamado "acoplamiento espín - órbita". Esto se hace mediante el acoplamiento de L con S .

El momento angular electrónico total de un átomo (\vec{J}) es el vector suma de los momentos angulares orbital y de espín electrónicos totales $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. El operador \hat{J} para el momento angular electrónico total conmuta con el hamiltoniano del átomo de manera que se puede caracterizar un estado atómico mediante un nuevo número cuántico J . El acoplamiento es tal que los valores de J varían desde $L + S, L + S - 1, \dots$ hasta $|L - S|$

En el ejemplo que estamos usando, los valores posibles de J serían $9/2, 7/2, 5/2$ y $3/2$. Esos estados se designan mediante la expresión general

$${}^{2S+1}\mathbf{L}_J$$

El valor particular de esta expresión para un estado electrónico dado, se conoce como "símbolo de término" (*term symbol*, en inglés).

La cantidad $2S + 1$ se llama *multiplicidad de espín electrónico* o, simplemente, *multiplicidad*. Si $L \geq S$ la multiplicidad de espín da el número de niveles que se originan en un término dado. Para $L < S$ los valores de J van desde $S + L$ hasta $S - L$ y son, en total, $2L + 1$.

Cuando los valores de $2S + 1$ son 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., se usan las palabras singlete, doblete, triplete, cuartete, quintete, sextete, ... para designar la multiplicidad de espín. El símbolo 3P_1 se lee "triplete P uno"

Volviendo a nuestro ejemplo, los estados son $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $F_{5/2}$ y $^4F_{3/2}$. La degeneración de cada estado escrita de esta manera es $2J + 1$. Estos estados tienen energías ligeramente diferentes. El cálculo combinatorio permite demostrar que los cuatro estados 4F tienen degeneraciones 10, 8, 6 y 4, esto es, las 28 configuraciones mencionadas anteriormente.

Para números atómicos bajos las diferencias de energías entre estados con el mismo valor de $2S + 1$, es decir, con la misma multiplicidad, se pueden omitir. Pero esa diferencia entre ellos aumenta a medida que aumenta el número atómico. Para la mayoría de los propósitos, cuando se analizan los elementos de la primera serie de transición se suele ignorar la parte J del acoplamiento y se escribe el estado basal como 4F . Estudios más detallados concluyen que si el conjunto de orbitales tiene menos de la mitad de los electrones posibles, el menor valor de J da la menor energía y si el número de electrones es más de la mitad de los que pueden admitir los orbitales, la menor energía corresponde al mayor valor de J . En nuestro ejemplo, el estado fundamental para el caso d^3 sería aquel para el cual $^4F_{3/2}$

Problemas:

9. Un grupo de términos relacionados tienen el símbolo de término común 2P

a) Cuáles son los símbolos completos para este multiplete?

b) En ausencia de campos magnéticos, ¿Cuántos niveles de energía existen para este multiplete?

Solución:

$$\begin{aligned} a) s &= 1/2 \\ 2s+1 &= S = 2 \\ J &= 1/2, 3/2 \end{aligned}$$

$$^2P_{1/2} \text{ y } ^2P_{3/2}$$

b) Para este multiplete existen 2 niveles de energía

10. Establezca el símbolo para el estado basal de cada uno de los siguientes átomos

a) Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s$)

b) P ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$)

c) Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$)

d) Ti ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$)

Solución:

$$\begin{aligned} a) S &= 1/2 \\ 2S+1 &= 2 \\ L &= 0 \\ J &= 1/2 \\ ^2S_{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b) S &= 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2 \\ 2S+1 &= 4 \\ L &= 1 + 0 - 1 = 0 \\ J &= 3/2 \\ ^4S_{3/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c) S &= 0 \\ 2S+1 &= 1 \\ L &= +2 + 0 - 2 = 0 \\ J &= 0 \\ ^1S_0 \end{aligned}$$

$$d) S = 1/2 + 1/2 = 1$$

$$2S+1 = 3$$

$$L = 2 + 1 = 3$$

$$J = 2$$

$3F_2$

En el acoplamiento de Russell – Saunders se supone que cada electrón en un átomo tiene números cuánticos propios. En rigor, no es correcto que en un átomo polielectrónico cada electrón tenga números cuánticos propios.

Dada la configuración electrónica de un átomo, habrá un conjunto de estados cuánticos cada uno de ellos caracterizado por L , S y J . J recibe también el nombre de *interacción espín - órbita* (SO). Debemos destacar que la fuerza de esta interacción es mucho menor que la interacción electrostática electrón - núcleo.

Teniendo en cuenta la interacción espín - órbita, el hamiltoniano para un sistema de n electrones es

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \hat{H}_{SO}$$

donde el primer término del segundo miembro se refiere a la interacción electrón - núcleo, el segundo término se refiere a las interacciones electrón - electrón y el tercero a la interacción espín - órbita. El valor medio de \hat{H}_{SO} es una función de L , S y J .

$$\langle \hat{H}_{SO} \rangle = \mathcal{A}(J, L, S)$$

La interacción espín - órbita es la responsable del desdoblamiento de las rayas en la estructura fina del espectro, dando dobletes, tripletes o multipletes. Así por ejemplo, en el espectro del sodio el doblete correspondiente a las rayas de 5890 Å y 5896 Å se debe al efecto del \hat{H}_{SO} .

Existe otra manera de estimar la relación entre las rayas espectrales y el acoplamiento espín orbital de los electrones. Es el llamado *acoplamiento j-j de electrones equivalentes* o, simplemente *aco-*

plamiento j-j. En él se acoplan los valores de m_l y m_s de cada electrón individual para dar el valor correspondiente de j_i . Luego, todos los valores de los j_i se acoplan para dar el valor de J . Este método se usa en los cálculos de Mecánica Cuántica relativista y da mejores resultados que el acoplamiento $L - S$ cuando $Z > 40$.

La mayor parte de los núcleos atómicos también poseen espín, pero sus momentos magnéticos son muchísimos menores que los que corresponden a los espines de los electrones. Esto se debe a que la masa del protón es casi 2000 veces mayor que la del electrón. Por esta razón, los campos magnéticos nucleares son muy débiles.

Los campos magnéticos nucleares producen una estructura fina en las líneas espectrales y separan aún más los niveles de energía atómicos. La separación de las líneas espectrales que generan los núcleos y los electrones depende de las orientaciones relativas entre los momentos magnéticos nucleares y los electrónicos, lo cual implica diferentes energías de interacción. El patrón de niveles de energía que se obtiene, y las líneas espectrales correspondientes, se llama *estructura hiperfina*.

3- 9. Regla de Hund (Máxima multiplicidad)

Se usa para determinar el estado de menor energía entre los diversos términos que surgen de una configuración electrónica.

- 1) El estado de mayor valor de S es el estado de menor energía. La energía aumenta a medida que S disminuye.
- 2) Para estados con el mismo valor de S , el estado con mayor valor de L es el que tiene el menor valor de energía.
- 3) Para estados con los mismos valores de S y L si la subcapa tiene menos de la mitad del número máximo de electrones, el estado con menor valor de J es el de energía más baja.

Con algunas excepciones, esta regla es válida para las configuraciones de los estados basales de

los átomos, pero no necesariamente se cumple para estados excitados.

Como en un estado degenerado la máxima multiplicidad se alcanza cuando en cada uno de esos orbitales hay un electrón con $m_s = 1/2$, la regla de Hund se suele expresar:

La distribución más estable de electrones en los subniveles es aquella que tenga mayor número de espines paralelos (+1/2)

Problema:

11. La configuración electrónica del catión Ni^{2+} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$. ¿Cuáles son los valores posibles del número cuántico total de espín S ? ¿Cuál es valor máximo de L ? ¿Cómo se simboliza ese estado?

Solución:

La configuración electrónica del catión Ni^{2+} se puede abreviar $[\text{Ar}] 3d^8$. Todas las subcapas, excepto la $3d$ están completas, es decir tienen todos sus electrones apareados, y por lo tanto no tienen espín neto. Aplicando la Regla de Hund a los electrones $3d$ se encuentra hay sólo dos electrones desapareados, que podemos representar



Los electrones apareados del subnivel $3d$ no contribuyen al espín total, por lo que solo debemos considerar los espines de los electrones célibes $m_{s1} = 1/2$ y $m_{s2} = 1/2$. Para adjudicar los valores de S debemos partir de

$$S = (m_{s1} + m_{s2}), \dots, (m_{s1} - m_{s2}). \text{ Luego } S = 1, 0$$

Consideramos que hay dos electrones en el orbital para el cual $m_l = 2$, dos electrones en el orbital para el cual $m_l = 1$, dos electrones en el orbital para el cual $m_l = 0$, un electrón en el orbi-

tal para el cual $m_l = -1$ y un electrón en el orbital para el cual $m_l = -2$. Por lo tanto el valor total de L será $4 + 2 + 0 - 1 - 2 = 3$

En este ejemplo los dos espines de los electrones célibes son $1/2$. Por lo tanto $S = 1$ y

$$J = L + S = 4.$$

El símbolo para este estado será:



3 - 10. Regla del Aufbau

Imaginemos un experimento hipotético en el cual tenemos un núcleo con Z protones y N neutrones y, mediante algún artificio, le agregamos uno a uno Z electrones hasta obtener un átomo neutro. Como es un principio aceptado que todo sistema tiende espontáneamente hacia el estado de menor energía compatible con las condiciones limitantes, a medida que los vamos agregando, los electrones tienden a adquirir la configuración que haga mínima la energía del átomo. En ese proceso, el primer electrón ocuparía el nivel energético $1s$. El segundo electrón ocuparía también ese nivel a condición que su espín sea opuesto al que tiene el primer electrón tal como lo establece el Principio de exclusión de Pauli. Colmada la capacidad del nivel energético para el cual $n = 1$, el electrón siguiente ocuparía el nivel $2s$, el cuarto también pero con espín opuesto. Hay 3 orbitales $2p$ degenerados. La regla de Hund nos dice que el estado de menor energía es el que corresponde al mayor valor de S , por lo tanto los primeros 3 electrones que incorporemos ocuparán cada uno de ellos un orbital $2p$ distinto y todos tendrán $m_s = 1/2$. Una vez que están todos los orbitales “ocupados”, cada uno por un electrón, los siguientes 3 electrones se irán apareando con espín $-1/2$.

La evidencia experimental corrobora la regla de Hund. El oxígeno ($Z = 8$) tiene 8 electrones, cuya configuración podemos escribir $1s^2 2s^2 2p^4$. Si los cuatro electrones $2p$ estuvieran apareados en dos orbitales, el momento magnético de espín del átomo sería nulo. Sin embargo, los átomos de

oxígeno tienen comportamiento paramagnético lo que revela que, aún en el estado fundamental, tienen electrones desapareados. Esto se explica sobre la base de la regla de Hund asignando la siguiente configuración: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ con los espines $+\frac{1}{2}$ en los orbitales $2p_y$ y $2p_z$

3 – 11. Configuración electrónica y Tabla Periódica

Entre fines de la década de 1920 y principios de la siguiente, los métodos aproximados para establecer configuraciones electrónicas permitieron correlacionar estas configuraciones con el ordenamiento empírico de los elementos según sus propiedades físicas y químicas, que habían desarrollado en el siglo anterior Dimitri Ivanovich Mendelejeff y Julios Lothar Mayer.

Los métodos empleados inicialmente consistían en escribir una función de onda aproximada que le asignaba electrones a espín-orbitales hidrogenoides. En cada orbital, la carga nuclear era sustituida por un parámetro variacional que representa una carga nuclear efectiva Z_{efect} que daba cuenta del apantallamiento electrónico. Para satisfacer el principio de Pauli, la función de onda se escribía como un determinante de Slater. Para algunos estados atómicos, la función de onda tuvo que escribirse como una combinación lineal de varios determinantes de Slater.

Como un electrón tiene dos posibles estados de espín (α o β), el principio de exclusión requiere que no haya más de dos electrones que ocupen el mismo orbital en un átomo o molécula. Dos electrones en el mismo orbital deben tener espines antiparalelos, (se dice que los electrones están *apareados*). Un conjunto de orbitales con el mismo valor n y el mismo valor de ℓ constituye una *subcapa*. Las subcapas más bajas son $1s$, $2s$, $2p$, $3s$,... Una subcapa s tiene $\ell = 0$ y $m = 0$, por lo que sólo puede contener como máximo dos electrones sin violar el principio de exclusión. Una subcapa p tiene $\ell = 1$ y tres valores posibles de m_ℓ : -1 , 0 , $+1$; por eso una subcapa p puede contener hasta 6 electrones; las subcapas d y f tienen

una capacidad máxima de 10 y 14 electrones, respectivamente.

La fórmula para la energía de un átomo hidrogenoide puede modificarse para aproximar, de una forma grosera, la energía E de un orbital atómico dado como

$$E \approx \frac{Z_{\text{efect}}^2}{n^2} \times 13,6 \text{ eV}$$

donde n es el número cuántico principal y la carga nuclear efectiva Z_{efect} es diferente para las distintas subcapas en el mismo átomo. Se suele expresar $Z_{\text{efect}} = Z - s$, donde Z es el número atómico y s es la *constante de apantallamiento* para una subcapa determinada que es la suma de las contribuciones electrostáticas de los otros electrones presentes en el átomo.

En 1955, Richard Latter⁶ calculó las energías orbitales aproximadas para los átomos de los elementos en el orden creciente de su ordenación en la Tabla Periódica, reemplazando un cálculo muy complicado del método Hartree – Fock por una función sencilla obtenida a partir del método de Thomas – Fermi – Dirac, un método que utiliza las ideas de la Mecánica Estadística para obtener aproximaciones a las funciones de energía potencial efectivas para el electrón, así como para calcular la densidad de probabilidad electrónica en un átomo. En la Figura 3 – 3, se representan las energías orbitales calculadas por Latter para los estados fundamentales de los átomos neutros.

Las energías de los orbitales atómicos calculadas por Latter concuerdan bastante bien tanto con las calculadas por el método Hartree – Fock como con los resultados experimentales.

Las energías orbitales cambian con el número atómico Z . Al aumentar Z la energía del orbital disminuye debido al aumento de la atracción entre el núcleo y los electrones. Esta disminución es mucho más marcada para los orbitales internos.

⁶ *Phys. Rev.* **99**, 510 (1955)

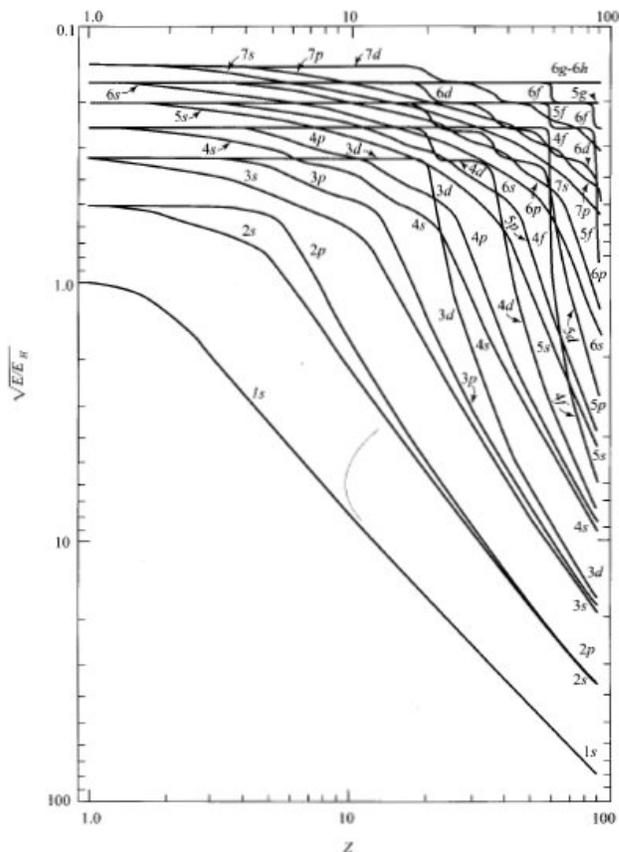


Figura 3 – 3.- Energías de los orbitales atómicos en función de Z para átomos neutros en estado fundamental, en escala logarítmica. Expresada por M. Kasha a partir del trabajo de R. Latter. ($E_H = -13,6 eV$)

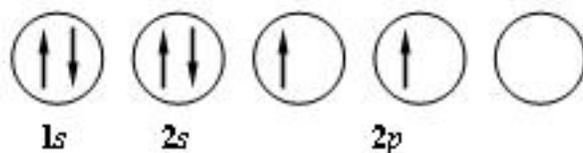
Para el hidrógeno y los iones hidrogenoides, todos los orbitales con el mismo valor del número cuántico n tienen la misma energía. Pero para $Z > 1$, los orbitales con el mismo número cuántico n pero con distinto valor de ℓ tienen distinta energía. Por ejemplo, cuando $n = 3$ se encuentra que $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$. Mientras que en el átomo de hidrógeno estos niveles están triplemente degenerados, en los átomos con $Z > 1$, se produce un desdoblamiento debido a las repulsiones interelectrónicas. Sin embargo, cuando Z es muy grande los orbitales con el mismo valor de n tienden a estar degenerados, debido a que las repulsiones interelectrónicas son despreciables frente a la atracción nuclear que experimentan esos electrones.

En las ordenadas de la Figura 3 – 3, se representa la raíz cuadrada de la energía relativa de un átomo respecto a la del hidrógeno. Debido a que la carga nuclear Z_{efect} para los electrones $1s$ del neón ($Z = 10$) es casi 10 veces mayor que la del electrón $1s$ del hidrógeno, la energía E_{1s} del orbital $1s$ para el Ne es — en valor absoluto — aproximadamente 100 veces la energía E_{1s} del H.

Para la mayor parte de los valores de Z , los orbitales $3s$ y $3p$ están mucho más próximos entre sí que los orbitales $3p$ y $3d$, lo que “explica” la estabilidad de configuraciones $ns^2 np^6$, donde los superíndices indican el número de electrones en cada subcapa, sobreentendiéndose cuando el superíndice es 1. Se observa también que la relación entre las energías de algunos orbitales cambia con Z . En el átomo de hidrógeno, el orbital $3d$ tiene menor energía que el $4s$, pero para valores de Z comprendidos entre 7 y 20 el orbital $4s$ tiene menor energía que el $3d$. En cambio, para valores grandes de Z el orbital $3d$ tiene menor energía que el $4s$.

La configuración del estado fundamental del Li es $1s^2 2s$. Puede esperarse que el Li pierda fácilmente un electrón (el electrón $2s$ tiene mucho menor energía) para formar el ion Li^+ , y este es el comportamiento químico observado.

Las configuraciones de los estados fundamentales del berilio y del boro son ${}_4Be: 1s^2 2s^2$ y ${}_5B: 1s^2 2s^2 2p$. Para el carbono, la configuración del estado fundamental es ${}_6C: 1s^2 2s^2 2p^2$. En la Sección 3 – 8 se vio que, para estados degenerados, son posibles diversas configuraciones electrónicas. Para el estado fundamental del carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$), la regla de Hund nos dice que el término más bajo tendrá los dos espines $2p$ paralelos:



La ubicación de los dos electrones $2p$ en orbitales diferentes minimiza la repulsión electrostática entre ellos. La subcapa $2p$ se completa en el

$_{10}\text{Ne}$, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6$. Al igual que el helio, el neón no forma compuestos químicos estables.

La configuración del sodio en el estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, y sus propiedades físicas y químicas se asemejan a las de su predecesor en el grupo 1 de la tabla periódica: el Li (cuya configuración del estado fundamental es $1s^2 2s$). De esta manera, la ordenación de los elementos en la tabla periódica resulta ser una consecuencia de la forma y ordenación de los orbitales hidrogenoides, de los números cuánticos permitidos y del principio de exclusión.

El tercer período termina con el Ar, cuya configuración del estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ y que, por comparación con la del neón puede escribirse $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$.

Para el potasio ($Z = 19$) el orbital $4s$ tiene menor energía que el $3d$. (Figura 3 – 3). Por ello, la configuración electrónica del nivel fundamental del $_{19}\text{K}$ es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. De manera similar al potasio, en el estado fundamental del átomo de calcio la subcapa $4s$ cae por debajo de la $3d$ y la configuración electrónica basal del $_{20}\text{Ca}$ es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. La subcapa $3d$ comienza a llenarse, para $Z = 21$, dando la primera serie de los *elementos de transición*. En el estado fundamental del cinc, la subcapa $3d$ se completa con 10 electrones y la configuración electrónica del $_{30}\text{Zn}$ es $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ — el nivel energético $3d$ es ahora más bajo que el $4s$. El cuarto período se completa con el criptón cuya configuración electrónica basal es $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

Las tierras raras (lantánidos) y actínidos en los períodos sexto y séptimo corresponden al llenado de las subcapas $4f$ y $5f$.

El orden de llenado de las subcapas en la tabla periódica viene dado por la regla $n + \ell$: las subcapas se llenan en orden creciente a los valores $n + \ell$; para subcapas con los mismos valores de $n + \ell$ el que tiene el n más bajo se llena primero.

Niels Bohr fue quien racionalizó la tabla periódica en términos de ocupación de los niveles de energía atómicos, y la forma familiar de la tabla periódica larga se debe a él.

Para un análisis más profundo sobre la configuración electrónica de los átomos e iones de los metales de transición, pueden verse L. G. Vanquickenborne et al, *J. Chem. Educ.*, **71**, 469 (1994); Levine (2000), sec. 11.2.

3 – 12. El método del campo autoconsistente de Hartree – Fock

Para describir explícitamente el movimiento de cada electrón y sus interacciones de Coulomb con todas las demás partículas cargadas eléctricamente presentes en el sistema que se estudia, siempre puede escribirse un operador mecánico cuántico hamiltoniano “exacto”. Sin embargo, la función de onda correspondiente sólo puede obtenerse con exactitud para el átomo de hidrógeno. Con una excelente aproximación se obtienen las funciones de onda para átomos hidrogenoides. Mediante procedimientos variacionales se han calculado funciones de onda con muy buenas aproximaciones para los átomos de helio y de litio. Para átomos con número atómico elevado, o moléculas sencillas, el método de Hartree - Fock suministra la aproximación más simple posible para obtener funciones de onda. A partir del método original desarrollado por Douglas Rayner Hartree en 1928 y mejorado por Vladimir Alexandrovich Fock en 1930, se han propuesto una variedad de maneras de obtener funciones de onda aproximadas a partir de un hamiltoniano exacto para especies polielectrónicas. Esos métodos se conocen genéricamente como “*métodos Hartree – Fock*”, son “*ab initio*” y se usan ampliamente en Química Cuántica.

Para explicar estos métodos supondremos que tenemos un átomo polielectrónico neutro, $Z = n$, cuyo núcleo tiene una masa infinitamente mayor que los electrones. El hamiltoniano para ese átomo será del tipo

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3 - 46)$$

En este hamiltoniano tenemos tres sumatorias. La primera contiene los operadores para la energía cinética de los n electrones, la segunda expresa la energía potencial resultante de las atracciones entre los electrones y el núcleo de carga Y y la tercera expresa la energía potencial resultante de las repulsiones interelectrónicas (usamos la restricción $j > i$, que impide tomar en cuenta dos veces la misma repulsión interelectrónica). Precisamente es este último término el que impide la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger. Si despreciamos este término, la ecuación podría separarse en n ecuaciones de un electrón hidrogenoide para obtener una función de onda de orden cero como producto de n orbitales (de un electrón) hidrogenoides.

$$\Psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) f_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots f_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (3 - 47)$$

donde los orbitales hidrogenoides son

$$f = R_{m,\ell}(r) Y_\ell^{m,\ell}(\theta, \varphi) \quad (3 - 48)$$

Si en cada uno de los orbitales incluyésemos dos electrones de espín opuesto, siguiendo el principio de exclusión de Pauli, obtendríamos la configuración del estado fundamental.

La función de onda aproximada (3 - 47) tiene cierta utilidad cualitativa pero deja mucho que desear en cuanto a su precisión cuantitativa, entre otras causas debido a que para el cálculo de todos los orbitales se considera la carga nuclear total Z . Una manera de lograr una mejor aproximación consiste en emplear diferentes números atómicos efectivos para los distintos orbitales teniendo en cuenta el efecto de apantallamiento de los electrones. Si bien el empleo de números atómicos efectivos produce una considerable mejora, la función de onda dista todavía bastante de ser precisa ya que se está despreciando los efectos de la repulsión entre los electrones.

La siguiente etapa consiste en elegir una función variacional que tenga la misma forma que la (3 - 47) pero que no esté restringida al uso de orbitales hidrogenoides o de ninguna otra forma

particular. La manera usual consiste en proponer una función de onda φ del tipo

$$\varphi = g_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) g_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (3 - 49)$$

y tratar de encontrar las funciones g_1, g_2, \dots, g_n que minimizan la integral variacional

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}$$

En el método variacional más simple se escoge una función de prueba que incluye varios *parámetros* y se van modificando esos parámetros para tratar de encontrar un valor teórico de la energía que se aproxime cada vez más al valor experimental. En este caso deben variarse las *funciones* g_i para minimizar la integral variacional. Así y todo, la ecuación (3 - 49) será siempre *una ecuación aproximada*. A diferencia del caso del átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger no es separable, de modo que la verdadera función de onda no puede escribirse como producto de n funciones de un electrón.

Calcular las funciones de onda (3 - 49) para un átomo polielectrónico es una tarea muy complicada. Por ello se simplifica aproximando los mejores orbitales posibles por medio de orbitales que son el producto de un factor radial, $h_i(r_i)$ por un armónico esférico, $Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i)$

$$g_i = h_i(r_i) Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (3 - 50)$$

Esta aproximación es la que generalmente se emplea en cálculos atómicos.

El procedimiento para el cálculo de g_i fue introducido inicialmente en forma casi intuitiva por Hartree en 1928, y recibe el nombre de *método del campo autoconsistente* (abreviado **SCF**, por self-consistent-field). La demostración de que el método de Hartree da la mejor función de variación de la forma (3 - 49) fue realizada por Fock y Slater en 1930 quienes introdujeron en el método

de Hartree la restricción del Principio de Exclusión.

El procedimiento de Hartree consiste esquemáticamente en lo siguiente:

Se plantea una función de onda, φ_0 , que tenga la forma de producto de n funciones normalizadas correspondientes a los n electrones

$$\varphi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (3 - 51)$$

cada s_i es del tipo de la (3 - 50), es decir, es una función normalizada de r multiplicada por un armónico esférico. En una primera etapa se elige φ_0 como producto de n orbitales hidrogenoides con números atómicos efectivos Z_{efect} .

Luego se analiza el comportamiento de cada electrón considerando que los demás tienen una distribución uniforme y fija. Así, por ejemplo, para el electrón 1 se considera que los electrones 2, 3, ..., n forman una distribución estática de carga eléctrica a través de la cual se mueve el dicho electrón 1, con lo que se está promediando las interacciones instantáneas entre el electrón 1 y los demás electrones.

La energía potencial entre dos cargas puntuales q_1 y q_2 está dada por

$$U_{1,2} = \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}}$$

Sea $q_1 = -e_1$ y q_2 la carga de los electrones 2, 3, ..., n que presentan una distribución continua de carga. Llamando ρ_2 a la densidad de la carga q_2 , la carga infinitesimal dq_2 en un volumen $d\tau_2$ será $\rho_2 d\tau_2$.

La carga q_2 puede escribirse

$$q_2 = \int \rho_2 d\tau_2$$

Por lo tanto, la interacción entre la carga $q_1 (= -e_1)$ y la carga q_2 hace que la energía potencial sea

$$U_{1,2} = q_1 \int \frac{\rho_2}{r_{1,2}} d\tau_2 \quad (3 - 52)$$

Para la función (3 - 51) la densidad de probabilidad del electrón i es $|s_i|^2$. Por lo tanto, para el electrón 2 (con carga $-e$) la densidad de carga de la nube de carga hipotética es

$$\rho_2 = -e |s_2|^2 \quad (3 - 53)$$

y la energía potencial será

$$U_{1,2} = e^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{1,2}} d\tau_2 \quad (3 - 54)$$

Sumando las interacciones con los otros electrones se tiene

$$U_{1,2} + U_{1,3} + \cdots + U_{1,n} = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1,j}} d\tau_j \quad (3 - 55)$$

La energía potencial de la interacción entre el electrón 1 y los otros electrones y el núcleo será

$$U(r_1, \theta_1, \varphi_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1,j}} d\tau_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (3 - 56)$$

Además de considerar a la función de onda φ_0 como producto de orbitales de un solo electrón se hace una nueva aproximación consistente en considerar que el potencial efectivo que actúa sobre un electrón en un átomo polieletrónico es sólo función de r . Para ello se promedia $U(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ para los ángulos y se encuentra una expresión de la energía potencial que sólo depende de r_1 . Esta expresión es del tipo

$$U(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} U(r_1, \theta_1, \varphi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi}$$

(3 – 57)

De este modo $U(\mathbf{r}_1)$ se puede introducir como energía potencial en una ecuación de Schrödinger de un solo electrón:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + U(\mathbf{r}_1) \right] t_1(\mathbf{1}) = \varepsilon_1 t_1(\mathbf{1}) \quad (3 - 58)$$

de la que se obtiene $t_1(\mathbf{1})$ que es un orbital mejorado para el electrón 1. ε_1 es la energía del electrón 1 (aproximada, en esta etapa). Como la energía potencial dada por la (3 – 57) tiene simetría esférica, el factor angular de $t_1(\mathbf{1})$ es un armónico esférico que implica los números ℓ_1 y m_1 . Se obtiene un conjunto de soluciones $R(\mathbf{r}_1)$ que corresponden a todos los posibles valores de ε_1 entre los valores límites de r_1 (0 y ∞). Del conjunto de soluciones $R(\mathbf{r}_1)$ elegimos la que corresponde al orbital que estamos tratando. Si electrón 1 es un electrón 1s de la configuración $1s^2 2s^2 2p$ del boro, $U(\mathbf{r}_1)$ se calcula a partir de un electrón 1s dos electrones 2s y un electrón 2p y mediante la (3 – 49) se obtiene un orbital 1s mejorado.

Estimada $t_1(\mathbf{1})$ se procede a buscar un orbital mejorado para el electrón 2. A este electrón se lo considera como moviéndose en una nube de carga de densidad producida por los demás electrones

$$-e \left[|r_1(\mathbf{1})|^2 + |s_3(\mathbf{3})|^2 + |s_4(\mathbf{4})|^2 + \dots + |s_n(\mathbf{n})|^2 \right]$$

Se calcula la energía potencial efectiva $U(\mathbf{r}_2)$ para el electrón 2 como en el caso del electrón 1 y se resuelve la ecuación de Schrödinger como en el caso anterior. Se obtiene así otro orbital mejorado $t_2(\mathbf{2})$. Se continúa este proceso hasta tener una serie de orbitales mejorados para los n electrones. Logrado esto se vuelve al electrón 1 y se repite el proceso obteniéndose una nueva serie de orbitales mejorados. El proceso se repite hasta que entre dos iteraciones sucesivas no se obtengan cambios. El conjunto final de orbitales da las funciones de onda autoconsistentes de Hartree.

Como en el cálculo de ε_i se incluye la energía potencial debida a la repulsión electrónica, la $\Sigma \varepsilon_i$

tendría en cuenta cada repulsión electrónica dos veces. Es por ello que para evitar esta duplicación, al calcular la energía total E se le resta a la sumatoria de las ε_i un factor que representa a la mitad de las energías debidas a la interacciones interelectrónicas. Se puede deducir que la expresión de la energía total es del tipo

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \iint \frac{e^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \quad (3 - 59)$$

Las integrales del segundo miembro de la (3 – 59) se llaman *integrales de Coulomb* y se las suele representar mediante el símbolo J_{ij} , de modo que la ecuación anterior puede escribirse

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n J_{ij} \quad (3 - 60)$$

De esta manera, mediante el método de Hartree se pueden establecer los orbitales, esto es las *funciones espaciales*, para los electrones de un átomo polielectrónico o de una molécula con muy buena precisión.

El conjunto de orbitales que tienen el mismo número cuántico principal constituye una *capa*. Las capas con $n = 1, 2, 3, \dots$, se corresponden con las capas espectroscópicas K, L, M, \dots

Todos los orbitales que tienen el mismo n y ℓ constituyen una *subcapa*. Los orbitales de una subcapa diferirán en los valores de m_ℓ .

Hemos dicho que los orbitales espaciales de Hartree se pueden escribir como el producto de un factor radial, $h_i(\mathbf{r}_i)$ por un armónico esférico, $Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i)$

$$g_i = h_i(\mathbf{r}_i) Y_\ell^{m_\ell}(\theta_i, \varphi_i) \quad (3 - 50)$$

Por lo tanto, si sumamos las densidades de probabilidad de Hartree para los electrones de una subcapa completa

$$2 \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} |h_{n\ell}(r)|^2 |Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 = 2 |h_{n\ell}(r)|^2 \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} |Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 \quad (3-61)$$

El factor 2 que se incluye en la (3-61) se debe a que puede haber dos electrones en cada orbital. Eugen Merzbacher demostró que la sumatoria del segundo miembro es igual a $(2\ell+1)/4\pi$. De modo que la suma de las densidades de probabilidad

$$\frac{(2\ell+1)|h_{n,\ell}(r)|^2}{4\pi}$$

es independiente de θ y de φ . Esto implica que

Una capa cerrada tiene una densidad de probabilidad de simetría esférica

Este enunciado se conoce como *teorema de Unsöld*. Si se trata de una capa semicompleta se omite el factor 2 en la (3-61). Se puede demostrar que si la capa contiene la mitad del máximo de electrones, su densidad de probabilidad tiene también simetría esférica.

El tratamiento original de Hartree solo contemplaba las funciones espaciales. Aunque respetaba un máximo de dos electrones por cada orbital no contenía ninguna referencia explícita a la necesidad de que las funciones sean antisimétricas para el intercambio de electrones. En 1930 Fock y Slater perfeccionaron el método de Hartree empleando orbitales espín en lugar de orbitales espaciales. Los métodos del campo autoconsistente que emplean una combinación lineal antisimétrica de funciones espín - orbita y funciones espaciales reciben el nombre de *cálculos Hartree - Fock*. La antisimetría que se requiere la proveen los determinantes de Slater de espín - órbita.

Las ecuaciones diferenciales para calcular los orbitales Hartree - Fock tienen la forma general

$$\hat{H}_i^{effect} \mathbf{f}_i = \epsilon_i \mathbf{f}_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (3-62)$$

\mathbf{f}_i es el espín - orbital correspondiente al electrón i , el operador \hat{H}_i^{effect} es el hamiltoniano efectivo para el electrón i y el valor propio ϵ_i es la energía

orbital del electrón i . Debemos hacer notar que el hamiltoniano efectivo de Hartree - Fock contiene términos adicionales al de Hartree debido a que contempla el intercambio de electrones.

A partir de 1950, los orbitales Hartree - Fock se representan como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas, llamadas *funciones base*. Así, los orbitales espaciales para el átomo de Li se escriben de la forma:

$$\mathbf{f} = \sum_i b_i \chi_i \quad \mathbf{g} = \sum_i c_i \chi_i \quad (3-63)$$

donde las χ_i son ciertos conjuntos completos de funciones, mientras que b y c son los coeficientes del desarrollo a determinar por el método del campo autoconsistente.

El conjunto de funciones base que se emplea con más frecuencia es un conjunto de orbitales de tipo Slater (STO) cuya forma normalizada es

$$\frac{[2\xi/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi) \quad (3-64)$$

El conjunto de todas estas funciones para los que n , ℓ y m_ℓ son enteros y todos los valores de ξ son positivos constituye un conjunto completo. El parámetro ξ recibe el nombre de *exponente orbital*.

En el desarrollo de (3-63) se incluye un número apropiado de orbitales de tipo (3-64) hasta obtener un orbital Hartree - Fock que dé valores próximos a los resultados experimentales.

Los métodos Hartree - Fock permiten predecir la los valores de la energía total en función de la geometría de los sistemas a las que son aplicables, - átomos polielectrónicos, grupos atómicos, pequeñas moléculas⁷ inorgánicas u orgánicas, lo que permite encontrar los estados energéticos de transición, así como el cálculo de los espectros vibracionales. Permiten establecer la distribución de cargas, frecuencias de infrarrojo, polarizaciones e

⁷ Para ciertas moléculas como F₂, O₃, nitrocompuestos orgánicos, los métodos Hartree - Fock no dan resultados satisfactorios

interpretar espectros NMR. También se usan para interpretar espectros de fotoemisión (aunque sólo de manera semicuantitativa).

Para sistema en los que son aplicables los métodos Hartree – Fock se predicen las longitudes de enlace con un error de $\pm 0.03 \text{ \AA}$ y los ángulos de enlace con una diferencia de unos pocos grados. Pero las energías estimadas están casi siempre por debajo de los valores reales. Así, para el helio, el uso de un orbital hidrogenoide $1s$ mediante el método de Hartree Fock, da una energía del estado fundamental de $-77,9 \text{ eV}$, mientras que el valor verdadero es $-79,0 \text{ eV}$. Este error de $1,1 \text{ eV}$ se llama, usualmente, *energía de correlación* y, al igual que en otras energías calculadas mediante el método de Hartree - Fock, se debe a que no se tiene en cuenta las correlaciones instantáneas en el movimiento de los electrones. Debido a sus cargas eléctricas, los electrones se repelen mutuamente y correlacionan sus movimientos para evitar sus proximidades relativas. Este fenómeno se denomina *correlación electrónica*.

3- 13.- Interacción de configuraciones.

El método más común utilizado para mejorar una función de onda de Hartree-Fock es la interacción de configuración. Al calcular la función de onda Hartree-Fock para el estado fundamental de un átomo o molécula, se obtienen también expresiones para los orbitales de estados excitados no ocupados. Se puede demostrar que el conjunto de funciones obtenidas haciendo todas las asignaciones posibles de electrones a los orbitales disponibles constituye un conjunto completo. Por lo tanto, la función de onda verdadera Ψ correspondiente al estado fundamental puede expresarse como

$$\Psi = \sum_j a_j \Psi_{orb,j} \quad (3 - 65)$$

donde $\Psi_{orb,j}$ son las funciones de onda orbitales aproximadas que difieren entre sí en la asignación de los electrones a los orbitales. Cada $\Psi_{orb,j}$ es un determinante de espín-orbital de Slater. Las fun-

ciones $\Psi_{orb,j}$ se suelen llamar *funciones de configuración*. Para encontrar los valores de los coeficientes a_j debe utilizarse un procedimiento variacional que minimiza la integral variacional; este tipo de cálculo se llama *interacción de configuración (CI)*.

Para el estado fundamental del helio, el término con el *mayor* coeficiente en la función de onda CI será un determinante de Slater con los dos electrones en los orbitales análogos a los $1s$, pero también contribuirán a la función los determinantes de Slater con electrones en los orbitales $2s$, $2p$ y de mayor energía. Una función de onda CI para el estado fundamental del átomo de helio tiene la forma

$$\Psi = a_1 \Psi(1s^2) + a_2 \Psi(1s2s) + a_3 \Psi(1s3s) + a_4 \Psi(2s^2) + a_5 \Psi(2p^2) + a_6 \Psi(2s3s) + a_7 \Psi(3s^2) + \dots$$

donde los a_j son coeficientes numéricos y una función del tipo $\Psi(1s2s)$ indica un determinante de Slater con un electrón en un orbital tipo $1s$ y otro en un orbital tipo $2s$.

Los cálculos CI son extremadamente complicados ya que, a menudo, requieren combinaciones lineales de miles o incluso millones de funciones de estado de configuración para obtener una representación precisa de Ψ .

Problemas propuestos

3.1. Calcular la carga nuclear efectiva para un electrón $2p$ del nitrógeno.

3.2. La energía de primera ionización del Li es $5,39 \text{ eV}$. Estime la carga nuclear efectiva para el electrón de valencia del Li.

3.3. Suponga que el potencial en una caja unidimensional en la que se mueve una partícula no es cero sino que es $U=bx$ con $b = \text{constante}$. Calcular el efecto sobre la energía de la partícula, su-

poniendo que ese potencial actúa como una pequeña perturbación.

3.4. Calcule la energía de un oscilador armónico cuando es sometido a la pequeña perturbación de un potencial $U = ax^k$, donde a es una constante y (a) k es 3: (b) k es 4.

3.5. Escriba la función de onda determinantal normalizada de Slater para el litio en su configuración $1s^2 2s^1$

3.6. Escriba los símbolos de términos para las configuraciones del Na y del F en sus estados fundamentales y del C en su configuración excitada $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$

3.7. ¿Qué información suministra el símbolo 2F_2 acerca del momento angular de un átomo?

3.8. ¿Cuáles de las siguientes transiciones están permitidas en el espectro de emisión normal de un átomo: (a) $2s \rightarrow 1s$ (b) $2p \rightarrow 1s$ (c) $3d \rightarrow 2p$ (e) $4s \rightarrow 4p$? Halladas las transiciones permitidas, escriba los símbolos espectrográficos de los respectivos estados.

3.9. ¿Cuántos electrones pueden ocupar los siguientes subniveles de energía: (a) $3s$ (b) $5d$ (c) $6f$ (d) $6h$?