

8

Átomos polieletrónicos

Todo lo que pueda ser dicho sobre la naturaleza y número de los elementos se reduce a discusiones de una naturaleza enteramente metafísica.

LAVOISIER



ERWIN SCHROEDINGER (1887-1961).
(Tomada de Hecht *Physics in perspective*,
© 1980. Addison-Wesley Publishing Co.)

8.0 INTRODUCCION

Ni Bohr ni Sommerfeld tuvieron éxito en obtener una teoría cuántica válida para átomos polieletrónicos. Cuando, en 1926, Schroedinger presenta su mecánica ondulatoria, sólo se habían acumulado multitud de hechos experimentales sobre los sistemas atómicos. En ellos se reflejaba constantemente un marcado carácter periódico, pero ninguna teoría a primeros principios había logrado explicar la naturaleza de la periodicidad. Dentro de este contexto aparece la mecánica cuántica, abstracta como lo es, a dar explicación fundamental del comportamiento periódico de los átomos, 57 años después de su descubrimiento, por Mendeleief (Sec. 1.2.3). Este hecho, más que ningún otro, dio validez total a la mecánica cuántica de Schroedinger.

En este capítulo revisaremos breve y simplificadaamente la estructura electrónica de átomos con más de un electrón.

Vale la pena aclarar que la ecuación de Schroedinger no basta para desentrañar la naturaleza electrónica de los átomos. Es necesario suplementarla con un principio universal, descubierto empíricamente por W. Pauli en 1925 (véase Sec. 5.1.3) y generalizado teóricamente por el mismo Pauli en 1940: el principio de antisimetría.

El principio de Pauli debe agregarse a la teoría de Schroedinger en vista de que en ésta no aparece el espín electrónico. En la sección 8.1 entramos a este capítulo con la presentación del principio de antisimetría y sus efectos sobre las funciones del espín. A continuación, en las secciones 8.2 y 8.3 se examina la resolución de la ecuación de Schroedinger en átomos. La primera de ellas se dedica exclusivamente al helio, caso que se trata un poco más formalmente como una muestra explícita de las complicaciones insalvables que surgen al pretender atacar problemas de tres o más cuerpos. Para el helio se abordan con cierto detalle los aspectos aproximados de la teoría, los que posteriormente se generalizan sin mayor discusión para átomos más complejos.

Aun con el empleo de aproximaciones, las funciones de onda de átomos polieletrónicos sólo pueden obtenerse fácilmente con la ayuda de la computadora. En la sección 8.3 presentamos algunos resultados de cálculos que son útiles para mostrar las tendencias que siguen las funciones monoeléctricas y las energías orbitales a lo largo de la tabla periódica.

Se han intercalado en las secciones 8.2 y 8.3 los aspectos de momento angular y términos espectroscópicos para átomos polieletrónicos. Estos son fundamentales para el entendimiento cabal de los espectros atómicos.

8.1 EL PRINCIPIO DE ANTISIMETRIA

El principio de antisimetría surge de la indistinguibilidad de los electrones. Los dos electrones en el helio, por ejemplo, son partículas equivalentes, caracterizadas por el mismo conjunto de constantes físicas (masa, carga, etc.). Cuando

vemos un par de pelotas idénticas en el suelo nos daría lo mismo que la de la derecha ocupara el lugar de la izquierda, y viceversa. El par de pelotas después del intercambio seguiría siendo un par de pelotas en el suelo, idéntico al observado previamente. De la misma forma,

un intercambio de los electrones del helio no debería afectar ninguna de las propiedades medibles en este átomo. No podríamos distinguir entre el átomo de helio antes y después del intercambio de electrones. Concluimos entonces que el intercambio de un par de electrones no tiene ningún significado físico.

No obstante, desde el punto de vista matemático, un intercambio sí tiene un significado preciso: las coordenadas que describen la posición de ambos electrones deben intercambiarse en las expresiones de la teoría cuántica. Ante esta permuta de coordenadas, todas las propiedades físicas que la teoría calcula no deben ser afectadas, puesto que el intercambio no debe influir sobre las manifestaciones físicas del átomo. ¿Qué propiedad matemática debe satisfacer una función de onda (que no es una cantidad físicamente medible) para que todas las predicciones físicas de la teoría no se alteren al permutar las coordenadas de un par de electrones? La respuesta a esta pregunta la dio W. Pauli en 1940.

8.1.1 Funciones de onda simétricas y antisimétricas

La función de onda de un sistema de dos electrones tiene como variables independientes a las coordenadas espaciales y de espín de ambos electrones. Si llamamos **1** al conjunto de las coordenadas de uno de los electrones y **2** al correspondiente del segundo, es decir,

$$\begin{aligned} \mathbf{1} &= \{x_1, y_1, z_1, \sigma_1\} \\ \mathbf{2} &= \{x_2, y_2, z_2, \sigma_2\} \end{aligned} \tag{8-1}$$

entonces, la función de onda puede presentarse sintéticamente como

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \tag{8-2}$$

Cuando se lleva a cabo la permuta de las coordenadas de los dos electrones, se genera, en principio, una nueva función que llamaremos $\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$. Representando a \hat{P} como un operador de permutación, podemos escribir

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \tag{8-3}$$

La función (8-2) sería aquella que describiría el estado del sistema antes de la permutación, y la de (8-3) aquel después del intercambio electrónico. Como se discutió en 8.1, ambas funciones de onda son perfectamente aceptables desde el punto de vista físico siempre que las predicciones medibles que con ellas puedan calcularse sean idénticas.

Por ejemplo, la densidad de probabilidad de que un electrón esté en **1** y el otro en **2** es una propiedad del sistema que no debe afectarse ante el intercambio, o sea,

$$\rho(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-4)$$

Pero, ya que la densidad de probabilidad no es más que el cuadrado de la función de onda del sistema, (8-4) implica que

$$|\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2 = |\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1})|^2 \quad (8-5)$$

La igualdad anterior puede satisfacerse ya sea si Ψ es simétrica respecto al intercambio de coordenadas

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-6)$$

o antisimétrica

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-7)$$

Ejemplo 8.1 Indique cuál de las siguientes funciones no es afectada cuando se intercambian las coordenadas espaciales **1** y **2**:

- a) $f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_2)$
 b) $g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_1)$

Solución

- a) Intercambiando x_1 por x_2 , y_1 por y_2 y z_1 por z_2 , obtenemos

$$f(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = (x_2 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1)$$

la cual es idéntica a $f(\mathbf{1}, \mathbf{2})$. Entonces, decimos que f es una función simétrica ante la permutación de las coordenadas **1** y **2**.

- b) Similarmente,

$$g(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = x_2 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_2$$

Vemos ahora que $g(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ es absolutamente diferente a $g(\mathbf{1}, \mathbf{2})$. Decimos, pues, que g no es ni simétrica ni antisimétrica ante la permutación de **1** y **2**, o bien que g no tiene simetría de intercambio.

La propiedad de simetría o antisimetría que debe satisfacer la función de onda de un sistema de partículas es un importante principio de la naturaleza que fue descubierto por Pauli, e indica que:

- i) Los sistemas compuestos por partículas idénticas con espín entero ($s = 0, 1, \dots$) están siempre descritos por funciones de onda simétricas.
- ii) Los sistemas de partículas idénticas con espín igual a la mitad de un entero ($s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$), están siempre descritos por funciones de onda antisimétricas ante el intercambio de un par de partículas.

Este principio establece, por tanto, que las relaciones (8-6) y (8-7) nunca se dan simultáneamente. Así, para un sistema compuesto por un par de fotones

($s = 0$), la función de onda debe cumplir la condición de simetría (8-6). Por otra parte, uno compuesto por electrones, protones o neutrones (para todos ellos, $s = 1/2$) es (8-7) la que se satisface.

El postulado de que un sistema de electrones debe estar descrito por una función de onda antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas (incluyendo la del espín) de pares de electrones, se conoce como principio de Pauli o principio de antisimetría.

Su validez está absolutamente confirmada, así que no se tiene duda de que constituye un principio básico de la naturaleza.

Esta diferencia, aparentemente menor, entre las funciones de onda de uno u otro tipo de partículas permite explicar la notable divergencia de comportamientos que presentan. A aquellas con espín entero se les conoce como *bosones*, en honor a Satyendra Nath Bose (1894-1974), físico hindú, y a las del espín «semientero», como *fermiones*, en honor a Enrico Fermi (1901-1954), físico italiano.

PROBLEMA 8.1 Indique cuál de las siguientes funciones de onda tiene las propiedades de simetría adecuadas para un sistema de dos bosones, cuál para uno de dos fermiones y cuál es inaceptable.

a) $\Psi(1, 2) = e^{-(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)^2}$

b) $\Psi(1, 2) = x_1^2x_2 + y_1^2y_2 + z_1^2z_2$

c) $\Psi(1, 2) = \ln \frac{x_1y_1z_1}{x_2y_2z_2}$

Ejemplo 8.2 Sea $\Psi(1, 2)$ una función que no es simétrica ni antisimétrica ante la permuta de las coordenadas 1 y 2. Demuestre que las siguientes combinaciones permiten obtener una función simétrica y otra antisimétrica:

$$\Psi_S(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1) \tag{8-8}$$

$$\Psi_A(1, 2) = \Psi(1, 2) - \Psi(2, 1) \tag{8-9}$$

Solución Permutando las coordenadas en $\Psi_S(1, 2)$, tenemos

$$\Psi_S(2, 1) = \Psi(2, 1) + \Psi(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1)$$

de donde es claro que

$$\Psi_S(2, 1) = \Psi_S(1, 2)$$

o sea, que Ψ_S es una función simétrica.

Asimismo,

$$\Psi_A(2, 1) = \Psi(2, 1) - \Psi(1, 2) = -[\Psi(1, 2) - \Psi(2, 1)]$$

y de (8-9) obtenemos

$$\Psi_A(2, 1) = -\Psi_A(1, 2)$$

así que Ψ_A es antisimétrica, como deseaba demostrarse.

PROBLEMA 8.2 A partir de la función del inciso *b)* del problema 8.1, construya una función simétrica y otra antisimétrica ante la permutación de las coordenadas **1** y **2**.

PROBLEMA 8.3

- Demuestre que el producto de dos funciones simétricas (o antisimétricas) ante el intercambio de las coordenadas **1** y **2** resulta ser una función simétrica.
- Muestre que el producto de cualquier función simétrica por otra antisimétrica es antisimétrico.

PROBLEMA 8.4 Encuentre la simetría de las siguientes tres funciones:

- $\Psi_1(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = x_1^2 y_1 + x_2^2 y_2$
- $\Psi_2(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_1 z_1)(x_2 y_2 z_2)$
- $\Psi_3(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = x_1 - z_2^2 + y_1 - x_2 + z_1^2 - y_2$

e indique, a partir de lo enunciado en el problema 8.3, cuál es la simetría de los tres productos que pueden realizarse entre ellas.

PROBLEMA 8.5 Sean ϕ_1 y ϕ_2 dos funciones de las coordenadas de una partícula. Demuestre que, cualesquiera sean ϕ_1 y ϕ_2 , el siguiente determinante siempre es antisimétrico ante el intercambio de las partículas **1** y **2**:

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{1}) & \phi_1(\mathbf{2}) \\ \phi_2(\mathbf{1}) & \phi_2(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \quad (8-10)$$

8.1.2 Los operadores y las funciones del espín para un sistema de dos electrones

Aquí analizaremos la repercusión que tiene el principio de antisimetría sobre la función de onda de un sistema de dos electrones.

De antemano sabemos que al resolver la ecuación de Schroedinger no aparece el espín por ninguna parte. Recordemos que para el hidrógeno (Sec. 7.5.2) la solución de la ecuación de Schroedinger hubo de multiplicarse posteriormente por una función de Pauli del espín (χ_+ o χ_-) para obtener la función de onda total electrónica. Algo similar se acostumbra hacer en sistemas de varios electrones. En el caso particular de dos, el plan a seguir es:

- Se resuelve¹ la ecuación de Schroedinger, obteniendo una función de las coordenadas espaciales de ambos electrones, a la que denominaremos

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$$

- Se construye una función que depende de las coordenadas del espín de ambos electrones, a la que llamaremos

$$\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$$

¹ Veremos en este capítulo que lo usual, en lugar de resolver, es aproximar una solución.

- 3) La función de onda completa del sistema se obtiene multiplicando ambas porciones de los incisos anteriores²:

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-11)$$

- 4) Se verifica que la función construida sea antisimétrica ante el intercambio de los dos electrones.

Si en (8-11) intercambiamos las coordenadas de ambos electrones, obtenemos

$$\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-12)$$

Para que el principio de antisimetría (8-7) se satisfaga, vemos que (8-11) debe ser idéntica a (8-12), salvo un cambio de signo. Es decir,

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$$

Esta igualdad puede alcanzarse siempre y cuando se dé cualquiera de las siguientes dos situaciones:

a) $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ y $\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ (8-13)

b) $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ y $\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ (8-14)

En pocas palabras, el principio de antisimetría aplicado a $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ fuerza a que ya sea la función espacial, Ψ^{Sc} , o la del espín, ξ , sea antisimétrica, conservándose la otra simétrica ante el intercambio.

Para finalizar esta sección, enfocaremos la atención en la función del espín ξ . Cualquiera que sea ésta, debe ser una función propia de los operadores del espín para el sistema de dos electrones. Pero ¿cuáles son aquí los operadores del espín?

Siendo el espín un vector de momento angular y teniendo cada uno de los electrones un vector de espín particular, los operadores del espín se obtienen sumando aquellos de los electrones individuales. Es decir, si \hat{S}_1 representa el operador de momento angular del espín del electrón 1 y \hat{S}_2 aquel del electrón 2, el operador del espín para el sistema de dos electrones, \hat{S} , será

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \quad (8-15)$$

Similarmente, las componentes en z satisfarán:

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2} \quad (8-16)$$

Cuando estos operadores actúen sobre ξ , deben obtenerse los valores propios característicos de los momentos angulares, o sea,

$$\hat{S}^2 \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = S(S + 1)\hbar^2 \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-17)$$

² Por supuesto, esto sólo es válido cuando el hamiltoniano del sistema de dos electrones no dependa explícitamente de operadores del espín.

y

$$\hat{S}_z \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = M_s \hbar \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \tag{8-18}$$

donde $M_s = -S, \dots, S$.

Los números cuánticos introducidos, S y M_s , caracterizarían al momento angular del espín total y a su componente en z . No son difíciles de prever los valores que adquieren S y M_s para un sistema de dos electrones. El análisis es similar al que hicimos en la sección 7.5.3, donde discutimos el acoplamiento del momento angular orbital y el del espín en el átomo de hidrógeno. En este caso se nos presenta el acoplamiento de dos momentos angulares del espín, aunque en diferentes electrones, pero el resultado es enteramente idéntico. Resulta que dicho acoplamiento está cuantizado: los dos electrones sólo pueden interactuar ya sea con sus espines paralelos o antiparalelos. Matemáticamente se obtiene que el número cuántico del espín total, S , sólo toma dos valores: la suma de los números cuánticos de espín de los electrones individuales:

$$S = 1/2 + 1/2 = 1$$

o bien su diferencia:

$$S = 1/2 - 1/2 = 0$$

En el primer caso, de (8-18), M_s toma los tres valores 1, 0, -1 , por lo que a este acoplamiento se le llama «tripleto». En el segundo, como M_s sólo puede valer 0, se le denomina «singulete». Concluimos que debe ser factible construir cuatro funciones diferentes ξ del espín, cada una se comportaría diferente en las ecuaciones (8-17) y (8-18), dando asimismo distintos valores de S y M_s , por lo que podríamos etiquetarlas como sigue:

	S	M_s
Singulete:	$^1\xi_0$	0 0
Triplete:	$\left\{ \begin{array}{l} ^3\xi_1 \\ ^3\xi_0 \\ ^3\xi_{-1} \end{array} \right.$	1 1 1 0 1 -1

Reconózcase que el superíndice a la izquierda de ξ no representa más que los $2S + 1$ posibles valores de M_s (desde $-S$ hasta S , de uno en uno), lo que recibe el nombre de *degeneración del espín*.

Encontrar las expresiones precisas de las funciones ξ en el caso de dos electrones resulta bastante sencillo. Para ello se emplean funciones de espín de un electrón.

Ejemplo 8.3 Sean χ_+ y χ_- funciones de espín de un electrón, es decir, aquellas que se comportan de la siguiente forma ante los operadores de espín monoeléctricos:

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_1^2 \chi_+(\mathbf{1}) &= s_1(s_1 + 1) \hbar^2 \chi_+(\mathbf{1}) \\ \hat{S}_1^2 \chi_-(\mathbf{1}) &= s_1(s_1 + 1) \hbar^2 \chi_-(\mathbf{1}) \end{aligned} \right\} \text{ con } s_1 = 1/2$$

$$\hat{S}_{z_1} \chi_+(\mathbf{1}) = m_{s_1} \hbar \chi_+(\mathbf{1}) \quad \text{con } m_{s_1} = +1/2$$

$$\hat{S}_{z_1} \chi_-(\mathbf{1}) = m_{s_1} \hbar \chi_-(\mathbf{1}) \quad \text{con } m_{s_1} = -1/2$$

(cuatro relaciones enteramente idénticas existen si todos los índices 1 y coordenadas **1** se reemplazan por 2 y **2**).

A partir de $\chi_+(1)$, $\chi_-(1)$, $\chi_+(2)$ y $\chi_-(2)$, construya cuatro funciones de las coordenadas de espín de dos electrones, que sean simétricas o antisimétricas ante el intercambio de los electrones.

Solución Son cuatro los posibles productos que pueden obtenerse a partir de una función del electrón 1 y otra del 2:

$$\chi_+(1)\chi_+(2) , \chi_+(1)\chi_-(2) , \chi_-(1)\chi_+(2) , \chi_-(1)\chi_-(2)$$

Inmediatamente podemos comprobar que el primero y cuarto productos son simétricos ante la permuta de **2** y **1**. Sin embargo, el segundo y tercero no tienen propiedades de simetría, pues se convierten uno en el otro ante el intercambio. No obstante, las ecuaciones (8-8) y (8-9) nos permiten construir una función simétrica y otra antisimétrica a partir de una sin propiedades de simetría. Aplicando esas fórmulas al segundo o tercer producto, obtenemos las nuevas funciones

$$\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)$$

$$\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)$$

la primera de las cuales es simétrica y la última antisimétrica, con lo que hemos satisfecho el enunciado.

Incluyendo el correspondiente factor de normalización, las funciones del espín para un sistema de dos electrones son:

TRIPLETE			
${}^3\xi_1 = \chi_+(1)\chi_+(2)$	}	Simétricas	(8-19)
${}^3\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)]$			
${}^3\xi_{-1} = \chi_-(1)\chi_-(2)$			
SINGULETE			
${}^1\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)]$		Antisimétrica	(8-20)

De acuerdo con (8-13), las funciones de espín del triplete deben ir asociadas a funciones espaciales Ψ^{Sc} que sean antisimétricas, mientras que la del singulete, a una solución simétrica de la ecuación de Schroedinger.

Por lo pronto, ya hemos resuelto el paso número 2 citado al principio de esta sección, así que ahora analizaremos, en el caso más simple, cómo se realiza el mencionado allí como primer paso.

8.2 EL ATOMO DEL HELIO

Abordaremos aquí el serio problema que representa resolver la ecuación de Schroedinger para un sistema de 3 cuerpos (núcleo + 2 electrones).

El hamiltoniano que plantearemos en la sección primera contiene sólo las interacciones electrostáticas entre las partículas cargadas. Aun así, la ecuación de Schroedinger no ha podido resolverse analíticamente. Debemos resignarnos a generar métodos de solución aproximados.

En la segunda sección, que denominamos *aproximación de electrones independientes*, lo primero que se nos ocurre es «olvidar» que los electrones se repelen. Por supuesto, un hamiltoniano sin repulsión electrónica corresponde a un modelo de átomo que se aleja mucho del átomo real de helio. La solución puede obtenerse, pero corresponde a un átomo ficticio en el que su par de electrones se comporta independientemente, como si estuviera en un átomo de hidrógeno con núcleo de dos protones.

En la tercera sección se introduce una corrección al modelo de electrones independientes. En lugar de incorporar la repulsión real, ésta se simula haciendo disminuir la carga nuclear por un factor constante. Allí veremos que esta sola consideración mejora sustancialmente la descripción de la energía del átomo.

Una mejor aproximación se discute en la cuarta sección. La repulsión puede tomarse en cuenta introduciendo un potencial efectivo de repulsión que se hace depender de la distancia al núcleo de cada electrón. Esta aproximación se ha difundido enormemente, y con ella sigue siendo válido identificar a cada uno de los electrones con orbitales tipo hidrógeno con una cierta energía orbital.

En las secciones 8.5 a 8.8 se estudian ahora los estados excitados del helio a diferentes niveles de aproximación, desembocándose en la descripción del espectro del helio, en la sección 8.9.

El camino que se sigue para mostrar cómo abordar la resolución aproximada de la ecuación de Schroedinger para el helio se presenta, más que nada, para ahorrar formalidad en el tratamiento de otros átomos polielectrónicos, por donde circularemos con un enfoque totalmente informal, toda vez que el ejemplo del helio nos haya mostrado los aspectos peculiares de los átomos polielectrónicos.

8.2.1 El hamiltoniano

La parte espacial de la función de onda del helio, que denominamos $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ en la ecuación (8-11), se obtiene al resolver la ecuación de Schroedinger. Esta última queda definida con el conocimiento del hamiltoniano.

En esta ocasión, por simplicidad, escribiremos el hamiltoniano electrónico considerando que el núcleo ocupa el origen de coordenadas y no el centro de masa del átomo (véase Fig. 8.1). Con ello habremos hecho una mínima aproximación, ignorando el llamado «término de polarización de masa».

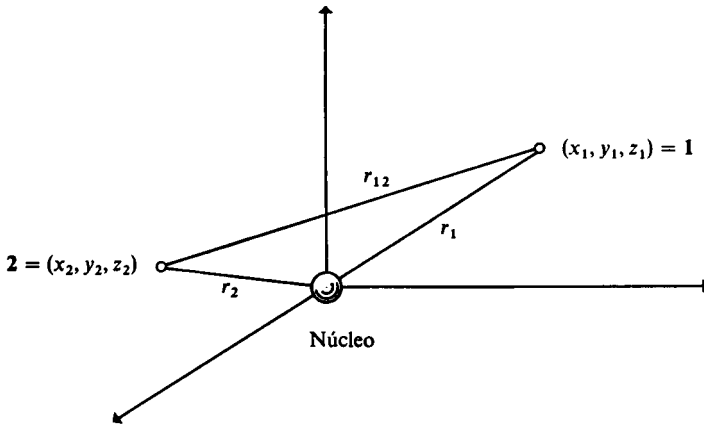


Figura 8.1 Coordenadas relativas de los electrones respecto al núcleo, en el átomo de helio.

Tomando en cuenta las energías cinéticas de ambos electrones, su atracción con el núcleo y su repulsión mutua, podemos escribir el hamiltoniano electrónico como

$$\hat{H} = \hat{E}_{c_1} + \hat{E}_{c_2} + \hat{V}_{1-nuc} + \hat{V}_{2-nuc} + \hat{V}_{1-2}$$

Al escribir explícitamente los operadores asociados a estas energías, tenemos

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\kappa Ze^2}{r_1} - \frac{\kappa Ze^2}{r_2} + \frac{\kappa e^2}{r_{12}} \quad (8-21)$$

Para escribir este hamiltoniano en unidades atómicas de energía (hartrees), según fueron introducidas en la sección 7.1.4, recordemos que en estas unidades $\hbar = 1$, $e = 1$ y $\kappa = 1$, y entonces,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{u.a.} \quad (8-22)$$

PROBLEMA 8.6 Construya el hamiltoniano electrónico para el átomo de litio.

La ecuación de Schroedinger para el helio

$$\hat{H}\Psi^{Sc}(1, 2) = E\Psi^{Sc}(1, 2) \quad (8-23)$$

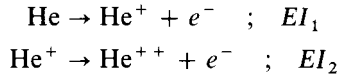
no ha podido ser resuelta en forma cerrada hasta la fecha. El último término, $1/r_{12}$, que contiene la interacción interelectrónica, depende de las coordenadas de ambos electrones, pues

$$r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

y su sola presencia ha hecho imposible hallar la solución exacta de (8-23).

No obstante este tropiezo, se han desarrollado multitud de métodos para encontrar soluciones aproximadas. Algunos de ellos son tan poderosos que

prácticamente se ha alcanzado el valor exacto de la energía del helio. Esta puede determinarse experimentalmente midiendo la energía necesaria para separar el núcleo y los electrones. El camino consiste en ionizar dos veces el helio:



y sumar ambas energías de ionización. El valor actual es

$$E_{\text{exp}} = -(EI_1 + EI_2) = -2.90372 \text{ hartrees} \quad (8-24)$$

Este dato puede servirnos como guía en lo que sigue. Cuando aproximemos una solución $\Psi^{\text{Sc}}(1, 2)$, mientras el valor de E asociado a ésta se encuentre más cercano a (8-24) iremos por buen camino.

PROBLEMA 8.7 La segunda energía de ionización del helio puede calcularse con las fórmulas desarrolladas para el hidrógeno, pero empleando $Z = 2$.

- Use la energía hidrogenoide (7-41) para estimar EI_2 del helio.
- Calcule EI_2 para el helio adicionando la interacción espín-orbital de (7-162).
- Emplee la energía hidrogenoide relativista (7-172) para obtener EI_2 .
- Con el resultado en *c*), estime la primera energía de ionización del helio, empleando (8-24).

Respuesta

- 2 hartrees.
- 2 hartrees.
- 2.000053 hartrees.
- 0.90367 hartrees = 24.59 eV (casi el doble que para el hidrógeno, para el cual $EI_1 = 0.5$ hartrees).

8.2.2 Aproximación de electrones independientes.

El estado basal. Determinantes de Slater

En el hamiltoniano del helio (8-22) podemos agrupar términos y escribir

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (8-25)$$

donde

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \quad (8-26)$$

$$\hat{h}_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \quad (8-27)$$

son hamiltonianos que afectan sólo a las coordenadas de uno de los electrones. \hat{h}_1 y \hat{h}_2 , además, son idénticos al hamiltoniano electrónico del hidrógeno, pues contienen energía cinética y atracción con el núcleo.

Ya que el término $1/r_{12}$ es el que complica la solución de la ecuación de Schroedinger, vamos a olvidarnos por el momento de su existencia. Ello no deja de ser una barbaridad, pues implica suponer que los dos electrones no se repelen. Sin embargo, esta primera aproximación proporcionará un punto adecuado de partida, como será claro más adelante. Así, nos dedicaremos a resolver la ecuación

$$(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = E\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-28)$$

que se conoce como la de «electrones independientes».

Ejemplo 8.4 Demuestre que la solución de la ecuación (8-28) puede expresarse como un producto de funciones monoeléctricas, es decir,

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2}) \quad (8-29)$$

Solución Sean ϕ_a y ϕ_b las soluciones a los problemas monoeléctricos

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_1\phi_a(\mathbf{1}) &= \mathcal{E}_1\phi_a(\mathbf{1}) \\ \mathbf{h}_2\phi_b(\mathbf{2}) &= \mathcal{E}_2\phi_b(\mathbf{2}) \end{aligned} \quad (8-30)$$

Entonces, sustituyendo (8-29) en (8-28),

$$(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Recordando que \mathbf{h}_1 sólo actúa sobre las coordenadas $\mathbf{1}$ y \mathbf{h}_2 sobre las $\mathbf{2}$, tenemos

$$\phi_b(\mathbf{2})\mathbf{h}_1\phi_a(\mathbf{1}) + \phi_a(\mathbf{1})\mathbf{h}_2\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Sustituyendo (8-30),

$$\phi_b(\mathbf{2})\mathcal{E}_1\phi_a(\mathbf{1}) + \phi_a(\mathbf{1})\mathcal{E}_2\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Ambos lados de esta ecuación serán idénticos siempre que

$$E = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 \quad (8-31)$$

y la función producto (8-29) será la solución del problema de electrones independientes (8-28).

El ejemplo anterior muestra que para obtener la solución de un sistema de electrones independientes basta encontrar soluciones a las ecuaciones monoeléctricas (8-30) y multiplicarlas. Pero resulta que cualquiera de las ecuaciones monoeléctricas es, precisamente, la del átomo de hidrógeno. Así, $\phi_a(\mathbf{1})$ y $\phi_b(\mathbf{2})$ son funciones hidrogenoides, como las discutidas a lo largo de todo el capítulo anterior. Los subíndices a y b pueden entonces asociarse con números cuánticos hidrogenoides para cada electrón:

$$\begin{aligned} a &= \{n_1, l_1, m_1\} \\ b &= \{n_2, l_2, m_2\} \end{aligned}$$

Resumiendo, al ignorar la repulsión interelectrónica, la función de onda del helio no es más que el producto

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{1})\phi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{2}) \quad (8-32)$$

y de (8-31),

$$E = \mathcal{E}_{n_1} + \mathcal{E}_{n_2} \tag{8-33}$$

donde las ϕ y las \mathcal{E} son funciones de onda y energía del ion hidrogenoide, con $Z = 2$.

La menor energía se obtiene cuando $n_1 = n_2 = 1$, o sea, cuando ambos electrones estén descritos por funciones 1s. Así, para el estado basal:

$$\text{Estado basal } \left\{ \begin{array}{l} \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2}) \end{array} \right. \tag{8-34}$$

$$E = 2\mathcal{E}_{1s} \tag{8-35}$$

Ya que en unidades atómicas, de (8-41), la energía del hidrógeno es

$$\mathcal{E}_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

para $Z = 2$, $\mathcal{E}_{1s} = -2$ hartrees; así que para el helio $E = -4$ hartrees, valor que se encuentra lejos del experimental (7-24).

Ejemplo 8.5 Con ayuda de las funciones hidrogenoides descritas en el capítulo anterior, escriba la función espacial del estado basal del helio.

Solución Tomando la ecuación (7-30) y recordando que $a_0 = 1$ unidad atómica de longitud, tenemos

$$\phi_{1s}(\mathbf{1}) = Z \left(\frac{Z}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_1} \tag{8-36}$$

$$\phi_{1s}(\mathbf{2}) = Z \left(\frac{Z}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_2}$$

Así, para el estado basal

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1 + r_2)} \tag{8-37}$$

Reemplazando $Z = 2$, obtenemos finalmente:

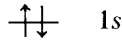
$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{8}{\pi} e^{-2(r_1 + r_2)}$$

Como la función (8-34), o su forma desarrollada (8-37), es simétrica respecto al intercambio de los electrones 1 y 2, debe acompañarla una función del espín antisimétrica, según (8-14). Entonces, sustituyendo en (8-12) la parte espacial (8-34) y la función singulete del espín (8-20), la solución completa para el helio en la aproximación de electrones independientes es

$$\text{Estado basal } \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})] \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) - \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \right\} \tag{8-38}$$

Ya que para la función singulete el momento angular del espín y su componen-

te en z son nulos, pues $S = 0$ y $M_s = 0$, se acostumbra representar al estado basal del helio según la figura



donde las orientaciones de los espines de cada electrón se anulan. Ya que una función $1s$ describe a ambos electrones, se acostumbra decir que el estado basal del helio corresponde a la configuración $(1s)^2$.

La función de onda (8-36) puede escribirse como un determinante:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\chi_+(1) & \phi_{1s}(2)\chi_+(2) \\ \phi_{1s}(1)\chi_-(1) & \phi_{1s}(2)\chi_-(2) \end{vmatrix} \quad (8-39)$$

Como se indicó en el problema 8.5, una función construida como determinante siempre es antisimétrica ante el intercambio de dos electrones. Ello es consecuencia de que al intercambiar 1 y 2 en (8-39) se permutan las columnas del determinante, lo que basta para que éste cambie de signo.

Una función como (8-39) se conoce como *determinante de Slater*, por haber sido John C. Slater el primero que sugirió que éste era un método seguro para construir funciones antisimétricas.

PROBLEMA 8.8 Demuestre que un determinante cualquiera 3×3 :

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}$$

cambia de signo al intercambiar de lugar un par de columnas.



JOHN C. SLATER. (Tomada de P. O. Löwdin, Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State. Nueva York, Academic Press, 1966. Fotografía cortesía del autor.)

PROBLEMA 8.9 Verifique que (8-39) es idéntica a (8-38) mediante el desarrollo del determinante.

Resumiendo esta sección, la aproximación de electrones independientes permite obtener una primera aproximación para la energía electrónica, E , y la función de onda espacial Ψ^{Sc} para el helio. Esta última resulta ser un producto de funciones monoeléctricas idénticas a las del hidrógeno (excepto que en el helio $Z = 2$).

Incorporando la función del espín, hemos aprendido también que la función de onda completa del estado basal puede escribirse como un determinante de Slater.

Todo lo descrito hasta ahora constituye un avance en el entendimiento de la estructura electrónica de los átomos.

Aunque parezca irracional haber suprimido la consideración de que los electrones del helio se repelen, en breve estaremos de acuerdo con Per Ölor Löwdin, químico cuántico sueco, quien indicó en 1960:

«En la discusión de las soluciones de la ecuación de Schroedinger en sistemas con muchos cuerpos es útil y conveniente introducir funciones de una partícula como el punto de partida para los diferentes métodos de aproximación.»

8.2.3 Apantallamiento y carga nuclear efectiva

La simplicidad del modelo de electrones independientes puede conservarse si se considera que el efecto de un electrón sobre otro consiste en tapar o apantallar la carga del núcleo.

Cuando un electrón del helio se halle cerca del núcleo y el otro lejos (véase Fig. 8.2), el primero «sentirá» en toda su magnitud la atracción de los dos protones, mientras que el segundo estará atraído por el equivalente a una sola carga positiva.

En pocas palabras, dependiendo de su distancia al núcleo, la *carga nuclear efectiva* que un electrón siente varía entre 1 y 2 debido a la presencia del otro electrón.

Por presentar un símil habitual, imaginemos que nos citamos con un amigo muy temprano en una plaza pública. Al llegar no tendremos problema en

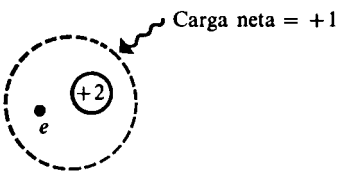


Figura 8.2 El electrón cercano al núcleo es atraído por dos protones. Entre tanto, el que está lejos se «siente» como en un átomo de hidrógeno, atraído por una carga neta de +1.

localizarlo. Sin embargo, si la cita ocurre a mediodía, todas las demás personas presentes nos cubrirán o apantallarán a nuestro amigo, haciendo difícil su localización y sentir su presencia. Así, los diversos electrones en un átomo se apantallan entre sí la carga nuclear.

Para obtener resultados concretos empleando esta simulación de la repulsión, procede considerar el hamiltoniano monoeléctrico de las ecuaciones (8-26) y (8-27), reemplazando la carga nuclear, $Z = 2$, por una carga nuclear efectiva Z^* que toma algún valor fijo entre 1 y 2:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z^*}{r_i} \quad \text{para } i = 1, 2 \tag{8-40}$$

El valor de Z^* más apropiado falta aún por determinar, pero por el momento puede considerarse como un promedio entre los casos extremos de cercanía ($Z^* = 2$) y alejamiento ($Z^* = 1$) del núcleo.

Así, en este nuevo modelo del átomo de helio, los electrones no se repelen entre sí, pero son atraídos por un núcleo con un número fraccional, Z^* , de protones.

Por supuesto, las soluciones de la ecuación monoeléctrica con el hamiltoniano (8-40) siguen siendo los orbitales hidrogenoides, pero descritos por la carga nuclear efectiva en lugar de Z . Por tanto, de (8-36) y (8-38), la función de onda del estado basal resulta ser, en unidades atómicas,

$$\Psi^{Sc}(1, 2) = \frac{Z^{*3}}{\pi} e^{-Z^*(r_1+r_2)} \tag{8-41}$$

El procedimiento para obtener el valor óptimo de Z^* se conoce como *método variacional*, que se sustenta en un teorema muy útil de la mecánica cuántica:

Sea \hat{H} el hamiltoniano de un sistema y E_1 el menor de sus valores propios (la energía del estado basal que se obtendría al resolver la ecuación de Schroedinger). Si Ψ es una función arbitraria que satisface las condiciones a la frontera requeridas y está normalizada, entonces

$$E_0 = \int \Psi^* H \Psi dV \tag{8-42}^3$$

siempre satisface ser mayor a E_1 . Si acaso $E_0 = E_1$, entonces Ψ es la función de onda del estado basal del sistema.

Este *teorema variacional* es de gran utilidad para «probar» funciones de onda aproximadas y escoger la más conveniente. Todo lo que procede es calcular el «valor esperado» E_0 para varias funciones. Aunque no se conozca el resultado de la ecuación de Schroedinger, E_1 , se elegirá la función con menor

³ Note que E_0 representa el valor esperado de la energía calculado con la función de onda aproximada Ψ .

valor de E_0 como la más apropiada, ya que será aquella para la que E_0 se aproximará más al resultado correcto E_1 , pues toda E_0 es mayor que E_1 .

Volviendo a nuestro problema, podemos considerar a (8-41) como una multitud de funciones, dependiendo del valor tomado por Z^* . Entre todas ellas escogeremos aquella que minimice la expresión (8-42), siendo \hat{H} el hamiltoniano correcto del helio de (8-25).

El procedimiento a seguir se plantea en el problema 5, al final del capítulo. Por el momento, basta indicar que al calcular E_0 con la función (8-41) se obtiene

$$E_0 = Z^*(Z^* - 27/8) \quad (8-43)$$

Es fácil comprobar, por derivación, que el valor de Z^* que minimiza E_0 es

$$Z^* = 27/16 = 1.6875 \quad (8-44)$$

Así que, en promedio, cada electrón 1s en el helio apantalla alrededor de 0.31 protones al segundo electrón.

Sustituyendo (8-44) en (8-43) obtenemos un valor de $E_0 = -2.8476$ hartrees, el que apenas se encuentra un 2% por encima del resultado experimental (8-24).

Podemos entender desde otro punto de vista el apantallamiento. En lugar de olvidar la repulsión y obtener las funciones monoelectrónicas resolviendo la ecuación hidrogenoide

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi$$

hemos obtenido la función ϕ que describe a cada electrón resolviendo la nueva ecuación

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z^*}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi$$

que podemos escribir como

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{\sigma}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi \quad (8-45)$$

donde $\sigma = Z - Z^*$. (8-46)

La ecuación (8-45) corresponde a un electrón con cierta energía cinética, atraído por un núcleo con Z protones, y el término σ/r representa cierta energía potencial adicional, debida a la presencia del otro electrón.

σ recibe el nombre de *constante pantalla*, y corresponde a la carga nuclear promedio que el otro electrón logra apantallar.

El término σ/r puede, entonces, considerarse como un potencial repulsivo promedio que afecta a cada electrón debido a la existencia del segundo:

$$V_{\text{ef}}(r) = \frac{\sigma}{r} = \frac{Z - Z^*}{r} \quad (8-47)$$

Debe quedar claro que introducir el apantallamiento es una forma (la más simple) de tomar en consideración la repulsión electrónica y mejorar la descripción de electrones independientes. No se complica, en absoluto, la forma de la función de onda (8-39) y se obtiene un valor de energía muy cercano al experimental.

8.2.4 Potenciales efectivos. El método de campo autoconsistente

Desde luego, pueden encontrarse mejores descripciones para el potencial repulsivo efectivo que siente un electrón por la presencia del otro. En esos casos, el término σ/r de (8-45) se reemplaza por el potencial efectivo en cuestión. Así, el problema monoelectrónico a resolver se convierte en

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{ef}(r) \right] \phi = \mathcal{E}\phi \tag{8-48}$$

Con las soluciones ϕ a esta ecuación se obtienen entonces mejores funciones determinantes que (8-35), donde se tienen funciones tipo hidrógeno.

El primero en proponer este tipo de aproximación fue D. R. Hartree, en 1928. La idea central consiste en reescribir el hamiltoniano total del helio (8-25) sumando y restando potenciales efectivos de repulsión:

$$\hat{H} = [\hat{h}_1 + V_{ef}(r_1)] + [\hat{h}_2 + V_{ef}(r_2)] + \left[\frac{1}{r_{12}} - V_{ef}(r_1) - V_{ef}(r_2) \right]$$

y considerar que el tercer término, llamado de «interacción residual», tiene un pequeño efecto, más o menos despreciable, sobre la función de onda y la energía de la ecuación de Schroedinger. Si V_{ef} ha sido escogido adecuadamente, entonces el término de interacción residual se puede despreciar, reduciéndose el hamiltoniano a una suma de operadores monoelectrónicos donde el resultado del ejemplo 8.3 puede aplicarse, en cuyo caso basta resolver la ecuación monoelectrónica (8-48). Los valores de \mathcal{E} representarían entonces energías monoelectrónicas.

Estos métodos se conocen como *de campo autoconsistente*, pues se basan en la noción de que cada electrón se mueve inmerso en un campo eléctrico estático producido por el núcleo y los demás electrones. Desde esta idea calculó Hartree un potencial efectivo $V_{ef}(r)$. A cada electrón resulta asignarse una función orbital ϕ , un eigenvalor \mathcal{E} y números cuánticos n, l y m característicos.

El valor de energía total electrónica más cercano al experimental, empleando una función de onda tipo determinante de Slater, ha sido calculado por Gázquez y Silverstone⁴, y mejora apenas 0.014 hartrees el de la sección anterior, donde usamos la carga nuclear efectiva.

Por supuesto, vale la pena indicar, antes de concluir esta sección, que se han realizado cálculos más exactos abandonando la idea de los potenciales efecti-

⁴ En 1977 reportaron $E = 2.8616799956122$ hartrees.

vos. Ya en 1930, Egil A. Hylleraas obtuvo una energía total apenas 0.0005 hartrees por encima del valor exacto.

Cálculos posteriores, que incluyen la interacción espín-órbita y efectos relativistas, alcanzan valores de energía idénticos al experimental (8-24).

Sin embargo, el avance en las aproximaciones se logra complicando los desarrollos matemáticos y obscureciendo un poco el aspecto de interpretación química básica que aquí pretendemos abordar. Por ello, detenemos en este punto la descripción de los métodos mecánico-cuánticos más complejos, dejando asentadas las siguientes ideas:

Al nivel de aproximación que supone reemplazar la repulsión electrónica real por unos potenciales efectivos de carácter central, que dependen sólo de la distancia entre núcleo y electrón:

- Se alcanzan energías electrónicas bastante cercanas a la exacta.
- La función de onda puede construirse como un determinante de Slater.
- Cada elemento en el determinante es una función monoeléctronica. Estas se obtienen al resolver ecuaciones como la (8-48) y puede asignárseles un eigenvalor o *energía orbital*, \mathcal{E} , y un conjunto de números cuánticos orbitales hidrogenoides n, l, m .
- El estado basal del helio está entonces descrito por una función como la (8-39), salvo que ϕ_{1s} se obtiene de un método de campo autoconsistente, en lugar de emplear una función tipo hidrógeno o sustituir en ella una carga nuclear efectiva.

Como vemos, aunque se ha ido más allá de la aproximación de electrones independientes, se conserva la esencia de ésta, que es la forma de la función de onda. A continuación pasamos a analizar un poco los estados excitados del helio.

8.2.5 Estados excitados

Volvamos a la aproximación de electrones independientes.

Después del estado basal $(1s)^2$, la menor energía de la ecuación (8-33) se obtiene si $n_1 = 1$ y $n_2 = 2$, en cuyo caso,

$$E = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = -2 - 0.5 = -2.5 \text{ hartrees}$$

Para construir una función de onda, uno de los electrones estaría entonces descrito por la función orbital ϕ_{1s} , mientras que el otro por alguna de las cuatro funciones hidrogenoides con $n = 2$ (una tipo s y tres tipo p). Suponiendo que el segundo electrón está descrito por la función ϕ_{2s} , usando (8-32), la parte espacial de la función de onda del helio en la configuración excitada $(1s)^1(2s)^1$ sería

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1}) \phi_{2s}(\mathbf{2})$$

No obstante, esta función no es ni simétrica ni antisimétrica ante el intercam-

bio de **1** y **2**. De cualquier forma, de lo aprendido en el ejemplo 8.2, a partir de ella podemos construir tanto una función simétrica como una antisimétrica:

$$\text{Configuración } \left\{ \begin{array}{l} \Psi_S^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) + \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{1})] \quad (8-49) \\ \Psi_A^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) - \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{1})] \quad (8-50) \end{array} \right. (1s)^1(2s)^1$$

Ahora bien, de acuerdo con lo examinado en la sección 8.1.2, la función simétrica irá asociada a una parte del espín antisimétrica [el singulete (8-20)]. Asimismo, la función espacial antisimétrica irá multiplicada por alguno de los elementos simétricos del triplete de espín (8-19).

Resumiendo, es posible construir cuatro funciones de onda $^{2S+1}\Psi_{M_s}$ para la configuración $(1s)^1(2s)^1$:

$$(1s)^1(2s)^1 \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Psi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{2} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) + \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})][\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) - \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \quad (8-51) \\ \left. \begin{array}{l} {}^3\Psi_1(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \\ {}^3\Psi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \\ {}^3\Psi_{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \end{array} \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} [(\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) - \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})) \left\{ \begin{array}{l} \chi_+(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) + \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \\ \chi_-(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) \end{array} \right\} \quad (8-52)$$

PROBLEMA 8.10

- a) Demuestre que la primera o tercera función del triplete (8-52) pueden escribirse como un determinante de Slater.
- b) Muestre que sólo una combinación de determinantes de Slater permite escribir la función singulete ${}^1\Psi_0$ y el elemento intermedio ${}^3\Psi_0$ del triplete.

Respuesta (En notación simplificada.)

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \right\} \\ {}^3\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \\ {}^3\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \right\} ; \quad {}^3\Psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Puede emplearse una notación aún más simplificada:

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{2} (|1s\uparrow 2s\downarrow\rangle - |1s\downarrow 2s\uparrow\rangle) \\ {}^3\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1s\uparrow 2s\uparrow\rangle \\ {}^3\Psi_0 &= \frac{1}{2} (|1s\uparrow 2s\downarrow\rangle + |1s\downarrow 2s\uparrow\rangle) \\ {}^3\Psi_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1s\downarrow 2s\downarrow\rangle \end{aligned}$$

Algo similar ocurriría para cada una de las tres funciones $2p$ en la configuración $(1s)^1(2p)^1$, haciendo posible la construcción de otras 12 funciones con la energía de -2.5 hartrees.

Concluimos que existen 16 estados degenerados inmediatamente encima del estado basal. ¿Será posible que yendo más lejos de la aproximación de electrones independientes esta degeneración desaparezca? Por lo pronto, abordaremos otro tema paralelo que genera una nomenclatura apropiada para los estados del helio.

8.2.6 El momento angular orbital total

Así como las funciones del espín corresponden a diferentes valores de los números cuánticos S y M_s , según sea el efecto que tengan sobre ellas los operadores del espín total [véanse Ecs. (8-15) a (8-18)], la parte espacial de la función de onda, Ψ^{Sc} , tiene asociados números cuánticos correspondientes al momento angular orbital total. Al igual que para el espín, los operadores del momento angular orbital total se obtienen sumando los correspondientes a cada electrón, es decir:

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2 \tag{8-53}$$

$$\hat{L}_z = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2} \tag{8-54}$$

Cuando estos operadores actúan sobre $\Psi^{Sc}(1, 2)$, se obtienen los valores propios.

$$\hat{L}^2 \Psi^{Sc}(1, 2) = L(L + 1) \hbar^2 \Psi^{Sc}(1, 2) \tag{8-55}$$

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = M_L \hbar \Psi^{Sc}(1, 2) \tag{8-56}$$

donde $M_L = -L, \dots, +L$.

El nuevo número cuántico L se conoce como «de momento angular total» y M_L como el de su componente en Z .

Ejemplo 8.6 Verifique que la función del estado basal del helio (8-34) satisface (8-56) con $M_L = 0$.

Solución De la definición (8-54) tenemos que

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = (\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2})(\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2))$$

\hat{L}_{z1} y \hat{L}_{z2} son operadores monoelectrónicos que sólo afectan a las coordenadas de uno u otro de los electrones; así que el lado derecho de la anterior igualdad resulta:

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = \phi_{1s}(2)\hat{L}_{z1}\phi_{1s}(1) + \phi_{1s}(1)\hat{L}_{z2}\phi_{1s}(2)$$

Sabemos, de las ecuaciones (7-131) y (7-132), cómo actúan los operadores monoelectró-

nicos sobre las funciones hidrogenoides. En particular, las funciones $1s$ son propias de \hat{L}_z , con valor propio $m\hbar$ (donde $m = 0$). Así, todo el lado derecho se anula y

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 0$$

lo que comparando con (8-56) es congruente con un valor $M_l = 0$, como quería demostrarse.

En el ejemplo anterior se ha mostrado que la función del estado basal del helio es propia de \hat{L}_z , con valor propio $M_l \hbar$ (donde $M_l = 0$). Similarmente, puede demostrarse que también lo es de \hat{L}^2 , con número cuántico $L = 0$.

Podemos resumir que el estado basal del helio, con la función de onda total (8-38), tiene asociados cuatro números cuánticos: $L = 0$ y $M_L = 0$ en su parte espacial y $S = 0$ y $M_s = 0$ para el espín.

Al igual que en el hidrógeno (véase Sec. 7.5.2), estos números cuánticos (ahora de momentos angulares totales) generan una *notación de términos espectroscópicos*. Un término contiene uno o más estados cuánticos degenerados caracterizados por L y S . Dependiendo de los valores de $L = 0, 1, 2, \dots$ se habla de términos **S**, **P**, **D**, etc., y se coloca como superíndice la degeneración del espín (los $2S + 1$ posibles valores de M_s).

Así, el estado basal del helio es un término singulete **S**: ^1S .

Respecto a los estados excitados, la configuración $(1s)^1(2s)^1$ genera, como hemos visto, cuatro estados cuánticos (8-51) y (8-52). Dado que las partes espaciales sólo contienen orbitales monoeléctronicos tipo s , también tenemos $L = 0$ y $M_l = 0$. Entonces, (8-51) corresponde a otro término ^1S , mientras que las tres funciones (8-52) conforman un término ^3S .

Respecto a la configuración $(1s)^1(2p)^1$, pueden hacerse combinaciones simétricas o antisimétricas como en la $(1s)^1(2s)^1$, pero en cada una de ellas podemos escoger cualquiera de las tres funciones orbitales $2p$ disponibles. El momento angular del átomo corresponde al del electrón que ocupa el orbital $2p$, pues el otro, en el orbital $1s$, tiene momento angular nulo. Por tanto, para el átomo en esta configuración $L = 1$, por lo que las tres funciones singulete se agrupan bajo el término ^1P , y las nueve restantes, en el ^3P .

PROBLEMA 8.11 Escriba la función de onda del helio con las siguientes características: $L = 1$, $M = 0$, $S = 1$, $M_s = -1$, que forma parte del ^3P de la configuración $(1s)^1(2p)^1$.

Respuesta

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2p_z}(\mathbf{2}) - \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2p_z}(\mathbf{1})] \chi_{-1}(\mathbf{1})\chi_{-1}(\mathbf{2})$$

PROBLEMA 8.12

- a) ¿Existe alguna función del helio con $L = 2$, $M = 0$, $S = 0$, $M_s = 0$?
- b) En su caso, escríbala.

Respuesta a) Sí.

PROBLEMA 8.13 ¿Cuántas funciones de onda pueden escribirse para la configuración $(1s)^1(3d)^1$ del átomo de helio?

Respuesta Veinte. Cinco corresponden al 1D y quince al 3D .

PROBLEMA 8.14 El principio de exclusión de Pauli indica que los números cuánticos de cada electrón no pueden ser todos iguales. ¿Por qué razón en lo desarrollado hasta aquí no nos hemos topado con una función que viole el principio de exclusión, tal como $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_+(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})$?

8.2.7 El desdoblamiento de singuletes y tripletes

Hemos visto que cuando se omite el término de interacción $1/r_{12}$ la energía asociada a las funciones (8-51) y (8-52) es la misma:

$$E^0 = \mathcal{E}_{1s} + \mathcal{E}_{2s}$$

Sin embargo, algún efecto debe tener el signo positivo o negativo que muestran en su parte espacial. Para despejar esta sospecha, puede calcularse el valor esperado de la repulsión $1/r_{12}$ usando esas funciones de onda aproximadas. En pocas palabras, se sugiere calcular la integral

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \iint \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) dV_1 dV_2 \quad (8-57)$$

empleando las funciones del singulete y el triplete (signos más y menos en la siguiente ecuación, según (8-49) y (8-50) sustituidas en (8-57):

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{2} \iint [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) \pm \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})]^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) dV_1 dV_2$$

El resultado, después de un poco de álgebra, es

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = J \pm K \quad (8-58)$$

donde

$$J = \iint [\phi_{1s}(\mathbf{1})]^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [\phi_{2s}(\mathbf{2})]^2 dV_1 dV_2 \quad (8-59)$$

se conoce como *integral coulóbica* y corresponde a la energía de repulsión clásica de las distribuciones de carga descritas por las densidades de probabilidad $\phi_{1s}^2(\mathbf{1})$ y $\phi_{2s}^2(\mathbf{2})$, y

$$K = \iint \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{2}) dV_1 dV_2 \quad (8-60)$$

es la llamada *integral de intercambio* que, a diferencia de la coulóbica, no tiene ningún paralelo clásico, pues $\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1})$ y $\phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{2})$ no son densidades de probabilidad, y aparecen por el hecho de construir funciones con propiedades de antisimetría ante el *intercambio* de electrones; por ello el nombre dado a K .

La integral coulombica J es siempre positiva, pues su integrando lo es. Sin embargo, el integrando de K no es positivo en todo el espacio debido al nodo de la función $2s$. Cuando el punto 1 esté antes del nodo y el 2 después, o viceversa, entonces el integrando de K es negativo. No obstante, como el factor $1/r_{12}$ es importante cuando 1 y 2 son puntos cercanos, predominan los valores positivos del integrando, por lo que resulta ser que K es positiva. Si es así, la energía de repulsión en el singlete

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{^1S} = J + K \tag{8-61}$$

resulta ser mayor que la del triplete:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{^3S} = J - K \tag{8-62}$$

Así, podemos trazar el diagrama de la figura 8.3.

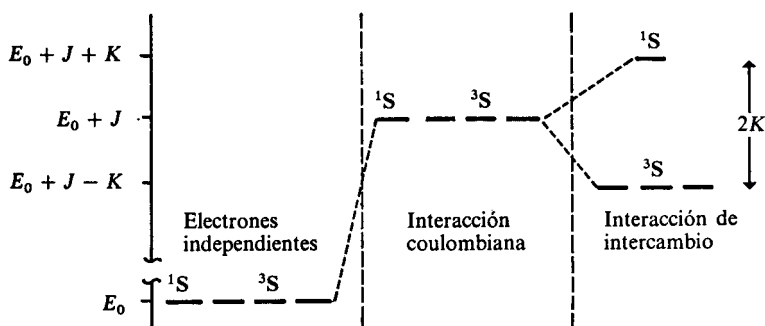


Figura 8.3 Desdoblamiento de los estados singlete y triplete del primer estado excitado del helio, configuración $(1s)^1(2s)^1$.

Los valores calculados para las integrales J y K de (8-59) y (8-60) son $J = 0.418$ hartrees y $K = 0.046$ hartrees; así que las energías de los estados se comparan de la siguiente forma con los resultados experimentales espectroscópicos:

$$E_{1S} = E_0 + J + K = -2.036 \text{ hartrees} \quad (\text{exp.} = -2.147 \text{ hartrees})$$

$$E_{3S} = E_0 + J - K = -2.124 \text{ hartrees} \quad (\text{exp.} = -2.176 \text{ hartrees})$$

Es simple sacar conclusiones sobre la razón de la mayor estabilidad del triplete⁵. El término $1/r_{12}$ en (8-57) es más importante a medida que ambos electrones están cerca. Pero las funciones espaciales tienen diferentes comporta-

⁵ Se ha citado, recientemente, que el estado triplete es más estable debido a que presenta no una menor repulsión electrónica que el singlete, sino mayor atracción nuclear (consúltese el artículo de Snow y Bills que aparece en la Bibliografía), debido a que el efecto pantalla no es tan importante para electrones con espines paralelos. Estos tienden a contraerse más hacia el núcleo, aumentando con ello la carga nuclear efectiva de atracción y, por tanto, su estabilidad.

mientos a medida que r_{12} disminuye. Tomando el caso extremo $r_{12} = 0$, en cuyo caso las coordenadas **1** y **2** son iguales, las funciones (8-49) y (8-50) resultan:

$$\text{Si } \mathbf{1} = \mathbf{2} \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{1S}^{\text{Sc}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) + \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{1})] = \sqrt{2}\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) \\ \Psi_{3S}^{\text{Sc}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) - \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{1})] = 0 \end{array} \right.$$

Mientras el singulete vale cero sólo en la superficie nodal 2s, el triplete es nulo donde quiera. Así, al disminuir r_{12} , la función singulete no se cancela, y el integrando en (8-57) contribuye fuertemente, cosa que no sucede para el triplete. En éste, la posibilidad de que se acerquen los electrones disminuye y se hace cero la de que ocupen el mismo punto del espacio.

Es como si un electrón de cierto espín tuviera «una coraza» que no permitiera fácilmente el acercamiento de otro electrón con espín paralelo, lo que no sucede con electrones de diferente espín. *Este efecto, cuantificado por la integral de intercambio, K, recibe el nombre de interacción de intercambio, y, en átomos, estabiliza a los estados con mayor multiplicidad del espín.*

Este hecho fue conocido primero empíricamente por el análisis de los espectros atómicos y se conoce como *primera regla de Hund*:

Dada una configuración atómica, el estado con la menor energía es aquel con la máxima multiplicidad del espín.

Esta observación experimental no encontró su explicación hasta que entró en escena la mecánica cuántica, lo que constituyó uno más de sus aciertos.

8.2.8 Las energías orbitales 2s y 2p. Otra ruptura de la degeneración

Otro sorprendente resultado de aplicar la mecánica cuántica al caso del helio es que las energías orbitales \mathcal{E}_{2s} y \mathcal{E}_{2p} resultan ser diferentes. En la sección 8.2.5 obtuvimos que las energías de las configuraciones $(1s)^1(2s)^1$ y $(1s)^1(2p)^1$ eran idénticas, pero ello deja de ser cierto cuando se rebasa la aproximación de electrones independientes. Por una parte, ya mostramos en la sección anterior que los tripletes se hacen más estables que los singuletes; ahora discutiremos cómo es que $\mathcal{E}_{2s} < \mathcal{E}_{2p}$.

Para obtener diferentes energías orbitales 2s y 2p es necesario emplear una ecuación como la (8-48), donde se simula, en $V_{\text{ef}}(r)$, la interacción que los demás electrones tienen sobre aquel descrito por la función orbital ϕ . Sin embargo, nos topamos con dos problemas:

- Salvo el potencial efectivo descrito por un apantallamiento promedio Z^* [Ec. (8-47)], no presentamos en la sección 8.2.4 algún $V_{\text{ef}}(r)$ propio de un

