

Capítulo 3

Partículas idénticas

3.1 Introducción

3.1.1 Planteamiento del problema

Partículas idénticas son aquellas que tienen iguales todas sus propiedades y características físicas tales como masa, carga, espín, etc (nuevas propiedades que aún no han sido introducidas en este curso).

El problema esencial que se plantea al trabajar con partículas idénticas es determinar si son distinguibles o no. Dicho de otra manera, si podemos asociarles etiquetas alfanuméricas. En el primer caso será posible distinguir las coordenadas, momentos, espines de estas partículas en cualquier función en la que intervengan. Podremos entonces trabajar con una función de onda de argumentos bien etiquetados: $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ y el estudio de sistemas constituidos por varias partículas idénticas, aunque más farragoso, no contendrá aspectos esencialmente nuevos. Si, por el contrario, resulta que son indistinguibles no podemos hablar sin más de la función $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ y nos enfrentamos a un problema verdaderamente nuevo al que tendremos que dar solución.

3.1.2 Partículas clásicas

Consideremos brevemente el problema de partículas idénticas en mecánica clásica. En este paradigma posición y momento son simultáneamente determinables para todo t con precisión arbitraria y sin perturbar el sistema. Por lo tanto el experimental puede trazar las trayectorias que siguen las partículas sin ninguna ambigüedad, y si éste es el caso, también puede asociarles etiquetas. Tomemos en consideración la situación ilustrada en la figura. Dos partículas poseen momentos opuestos en el instante inicial $t = 0$ y asintóticamente alcanzan un estado en el que los momentos finales se han modificado, debido al proceso de interacción que han experimentado, pero siguen siendo opuestos por conservación del momento total del sistema. Si en $t = 0$ asociamos la etiqueta 1 a la partícula de la izquierda y 2 a la de la derecha, ¿podremos saber quienes son 1 y 2 en el instante final?. Como en la mecánica clásica podemos medir sucesivamente la posición de una partícula sin perturbar el estado del sistema también podremos trazar, a medida que el tiempo avanza, la trayectoria de cada una de las dos partículas, y por tanto distinguir entre los dos casos que se dan en la figura.

Existe, no obstante, una cierta ambigüedad en la elección de las etiquetas. Si un observador llama 1 a una de las partículas, otro puede asociarle la etiqueta 2. Sin embargo, esta ambigüedad no afecta al valor de las magnitudes físicas puesto que todas ellas son simétricas bajo el intercambio de coordenadas. En efecto, para cualquier magnitud física Q dependiente de las coordenadas, momentos, etc. se verifica que :

$$Q(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) = Q(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$$

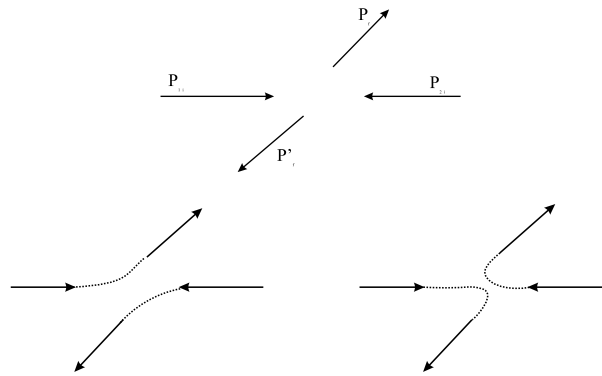


Figura 3.1: Hay dos partículas que convergen (iniciales) y un tiempo después dos que divergen (finales). ¿Podemos saber qué pasó entre medias?. Hay dos casos posibles en lo que concierne a la identificación de las partículas, que se muestran en las figuras de debajo.

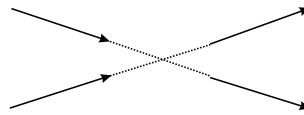


Figura 3.2: Hasta t_0 podemos añadir etiquetas, y en t_0 las pierden para inmediatamente después recuperarlas. Con un instrumento más exacto puedo anular la indistinguibilidad en t_0 .

Obsérvese que el problema de la indistinguibilidad no se plantea nunca en la mecánica clásica sean las partículas idénticas o no.

Existe un caso, bastante académico, para el que aparece un pequeño problema. Este caso singular corresponde a dos partículas idénticas puntuales que coinciden exactamente en el mismo punto del espacio en un instante t_0 , instante en el que son indistinguibles. Posteriormente, las dos trayectorias se distinguen perfectamente y podemos asociarles nuevamente etiquetas. Por supuesto que aparece nuevamente la ambigüedad sobre a quien asociarle la etiqueta 1 (o 2), pero ello no tiene consecuencia alguna en el valor de las distintas cantidades físicas (energía, momento lineal total, etc.) del sistema debido a la simetría de las mismas bajo intercambio de etiquetas. De todas formas se trata de un problema extraordinariamente académico. Sabemos, por ejemplo, que el potencial efectivo de COULOMB en una dimensión tiene una forma tal que para cualquier $E > 0$ existe un r_0 (*parámetro de impacto*) que nos da la distancia de máxima aproximación de las dos partículas. Es decir, éstas no pueden situarse a una distancia menor que r_0 y en consecuencia nunca se encontrarán en el mismo punto del espacio¹

3.1.3 Partículas cuánticas

Como vamos a ver inmediatamente la situación cambia radicalmente en la mecánica cuántica donde el estado del sistema no viene dado por las posiciones y velocidades de las partículas, si no por su función de onda. Para simplificar la discusión consideremos dos partículas idénticas, inicialmente muy alejadas la una de la otra y cada una de ellas descrita por su paquete de ondas (figura 3.3). En esta situación existen dos regiones del espacio claramente separadas, esto es, sin solapamiento, en cada una de las cuales existe probabilidad uno de encontrar una partícula. Dado que las dos regiones de probabilidad no nula aparecen claramente separadas, podemos distinguir las dos partículas. No podemos hablar de trayectorias, como en la mecánica clásica, sino de regiones distinguibles y por lo tanto etiquetables.

¹En la práctica r_0 puede ser tan pequeño que nuestro instrumento de medida no sea capaz de resolverlo y parecerá que las dos partículas se superponen.

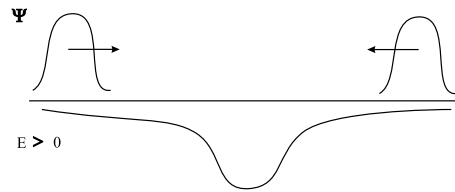


Figura 3.3: Se representan fdo ψ_1 y ψ_2 normalizadas y con probabilidad significativa sólo en una pequeña región (el solapamiento de las dos funciones de onda es cero).

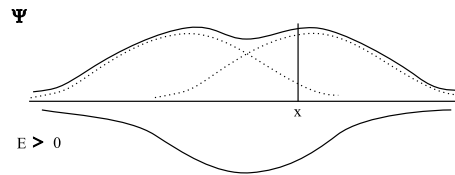


Figura 3.4: Merced a la evolución guiada por el potencial atractivo, los dos paquetes se ensanchan y aparece solapamiento.

Supongamos que las dos partículas forman un estado ligado bajo la acción de un cierto potencial atractivo, es decir, la energía total del sistema es $E < 0$. Debido al carácter atractivo del potencial, los dos paquetes de ondas (partículas) se mueven hacia el centro del mismo a la vez que se ensanchan y, finalmente las dos regiones de probabilidad comienzan a solaparse. El problema de la distinguibilidad se plantea cuando los dos paquetes de onda se solapan apreciablemente. Podemos, en general, determinar la probabilidad de encontrar una partícula, pero no *saber cuál* de las dos *partículas es*, ya que a esa amplitud de probabilidad contribuyen ambos paquetes de onda. Como son idénticas, no hay criterios para diferenciar cuál se ha encontrado. Además, como $E < 0$ las dos partículas forman un sistema ligado y quedan atrapadas en la zona donde el potencial toma valores apreciables, que normalmente suele ser pequeña. Así el solapamiento continua siendo alto de forma indefinida.

Otro ejemplo que describiremos más cualitativamente, si cabe, es el proceso de dispersión de dos partículas idénticas en mecánica cuántica. En el momento inicial $t = 0$, las dos partículas vienen descritas igual que antes por sus paquetes de onda, aunque en la práctica se trabaje con ondas planas. Argumentos muy generales utilizados con la ecS permiten deducir que la función de onda lejos de la zona de interacción (donde se emplazan los detectores) es de la forma

$$f(\Omega) \frac{\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{r},$$

y por tanto la densidad de partículas va como $\frac{f(\Omega)^2}{r^2}$. En la práctica la región de probabilidad no nula forma un frente de onda (que en la figura hemos supuesto que es esférico) y al llegar a los detectores es absolutamente imposible diferenciar entre las partículas.

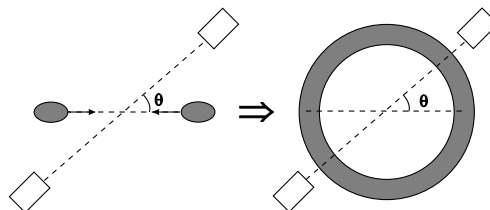


Figura 3.5: Partículas como regiones de probabilidad. Detectores formando un ángulo θ con el eje x por el que convergen las partículas.

3.2 Sistemas de dos partículas idénticas

En esta sección estudiaremos como influyen las ideas anteriores en la función de onda de un sistema formado por dos partículas idénticas. Denotaremos esta función de forma simplificada como

$$\psi(1, 2, t)$$

donde $1 \doteq \{\mathbf{r}_1, S_{1z}, \dots\}$ y $2 \doteq \{\mathbf{r}_2, S_{2z}, \dots\}$ son en sentido amplio las coordenadas de cada partícula. Obsérvese que se presenta la siguiente contradicción: por un lado indistinguibilidad no permite asociar etiquetas a las coordenadas de las partículas, pero por otro las necesitamos para poder construir funciones multivariable. Existen caminos diversos para sortear este problema que conducen al mismo resultado.

3.2.1 Afirmación fuerte

Una forma de proceder consiste en afirmar que la permutación de las coordenadas de las dos partículas que forman el sistema no modifican el estado del mismo. Por lo tanto $\psi(1, 2, t)$ y $\psi(2, 1, t)$ caracterizan exactamente el mismo estado del sistema. Por ello debe cumplirse que

$$\psi(2, 1, t) = e^{i\alpha} \psi(1, 2, t),$$

es decir, la diferencia entre ambas funciones de onda es una fase global. Entonces

$$\psi(2, 1, t) = e^{i\alpha} \psi(1, 2, t) = e^{i\alpha} (e^{i\alpha} \psi(2, 1, t)) = (e^{i\alpha})^2 \psi(2, 1, t),$$

o sea

$$(e^{i\alpha})^2 = 1 \rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1$$

Esta forma de introducir en el formalismo de la FC la indistinguibilidad conduce a que el intercambio de los argumentos de la función de onda produce, a lo sumo, un cambio de signo. Según estos argumentos, la función de onda del sistema solo puede ser simétrica o antisimétrica. Se trata de una conclusión extraordinariamente fuerte y debemos preguntarnos ahora si es compatible con la experiencia. La respuesta es afirmativa. *Todos los resultados experimentales conocidos hasta el presente son consistentes con el hecho de que la fdo sea simétrica o antisimétrica bajo el intercambio de coordenadas.*

No menos importante es que el carácter de la fdo (su simetría o antisimetría ante el intercambio de coordenadas) sólo depende del espín que poseen las partículas del sistema. En concreto tenemos:

1. *Fermiones*, partículas de espín semientero que tan sólo poseen estados antisimétricos.
2. *Bosones*, partículas de espín entero que sólo poseen estados simétricos.
3. No existen estados de simetría mezclada.

3.2.2 Afirmación débil

El argumento que conduce a la invariancia del estado bajo el intercambio de las coordenadas de dos partículas idénticas a partir de su indistinguibilidad, es en realidad falso. Lo único que realmente podemos deducir es que dicho intercambio no puede dar lugar a diferencias observables. En concreto, los posibles resultados de cualquier medida deben permanecer inalterados.

Sea \mathcal{P}_{12} el operador que al actuar sobre un estado intercambia todas las coordenadas asociadas a las dos partículas.

$$\mathcal{P}_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1)$$

Algunas propiedades de este operador son

1. $P_{12}^2 = 1 \rightarrow P_{12} = P_{12}^{-1}$,

$$P_{12}^2 \psi(1, 2) = P_{12}(P_{12} \psi(1, 2)) = P_{12} \psi(2, 1) = \psi(1, 2)$$

2. $P_{12}^\dagger = P_{12}^{-1}$ (sin demostración)

3. $P_{12}^\dagger \mathcal{O}(1, 2) P_{12} = \mathcal{O}(2, 1)$, donde \mathcal{O} es un operador cualquiera que depende (en general) de las coordenadas de las dos partículas.

La demostración de esta propiedad requiere estudiar los elementos de matriz del operador entre estados ϕ, ψ cualesquiera. Así

$$\langle \phi | \mathcal{O} | \psi \rangle = \int d1 d2 \phi^*(1, 2) \mathcal{O}(1, 2) \psi(1, 2)$$

y

$$\langle P_{12} \phi | \mathcal{O} | P_{12} \psi \rangle = \int d1 d2 \phi^*(2, 1) \mathcal{O}(1, 2) \psi(2, 1) = \int d1 d2 \phi^*(1, 2) \mathcal{O}(2, 1) \psi(1, 2).$$

Ahora bien

$$\langle P_{12} \phi | \mathcal{O} | P_{12} \psi \rangle = \langle \phi | P_{12}^\dagger \mathcal{O} P_{12} | \psi \rangle = \int d1 d2 \phi^*(1, 2) (P_{12}^\dagger \mathcal{O}(1, 2) P_{12}) \psi(1, 2),$$

y puesto que esto es cierto para cualquier par de fdo llegamos a la identidad superior entre operadores.

Como decíamos al principio los resultados de cualquier medida no deben verse alterados porque realicemos un intercambio de coordenadas. Por tanto para cualquier estado $|\psi\rangle$ debe cumplirse que

$$\langle \psi | \mathcal{O} | \psi \rangle = \langle \psi | P_{12}^\dagger \mathcal{O} P_{12} | \psi \rangle \rightarrow \mathcal{O}(1, 2) = P_{12}^\dagger \mathcal{O}(1, 2) P_{12} = \mathcal{O}(2, 1),$$

es decir, que el observable sea simétrico bajo el intercambio de todas las coordenadas de las dos partículas. Esta es la primera gran consecuencia de la indistinguibilidad, que en la práctica no produce un gran efecto porque las magnitudes físicas (clásicas) suelen poseer esta propiedad.

Por otro lado la energía (el hamiltoniano) es un observable y debe cumplir que

$$P_{12}^\dagger H P_{12} = H \rightarrow [H, P_{12}] = 0,$$

lo que automáticamente nos lleva a que los autoestados del hamiltoniano también los son del operador de permutación, o a que los autoestados de \mathcal{H} vienen etiquetados con los autovalores de P_{12} . Ahora bien, este operador solo posee dos autovalores $\lambda = \pm 1$ ya que $P_{12}^2 = 1$. En efecto, sea $\phi(1, 2)$ una de sus autofunciones, es decir

$$P_{12} \phi(1, 2) = \lambda \phi(1, 2)$$

$$\phi(1, 2) = P_{12}^2 \phi(1, 2) = \lambda P_{12} \phi(1, 2) = \lambda^2 \phi(1, 2) \rightarrow \lambda = \pm 1$$

Por lo tanto las autofunciones del operador de permutación deben ser simétricas ó antisimétricas ya que

$$\phi(2, 1) = P_{12} \phi(1, 2) = \pm \phi(1, 2),$$

y según toda la argumentación anterior también lo deben ser las del hamiltoniano. Esto no plantea dificultad ya que si $\psi(1, 2)$ es autofunción de H con autovalor E ,

$$\mathcal{H}(1, 2) \psi(1, 2) = E \psi(1, 2),$$

también se cumple que

$$\mathcal{H}(2, 1) \psi(2, 1) = \mathcal{H}(1, 2) \psi(2, 1) = E \psi(2, 1),$$

o en general

$$\mathcal{H}(1, 2) (a\psi(1, 2) + b\psi(2, 1)) = E (a\psi(1, 2) + b\psi(2, 1)).$$

Cualquier combinación lineal de $\psi(1, 2)$ y $\psi(2, 1)$ es autofunción con energía E . Indistinguibilidad impone que sólo dos de ellas son físicamente aceptables: la simétrica y la antisimétrica².

$$\begin{aligned}\psi^{(S)}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(1, 2) + \psi(2, 1)) \\ \psi^{(A)}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(1, 2) - \psi(2, 1))\end{aligned}$$

Las consecuencias asociadas a la indistinguibilidad de las partículas idénticas llegan hasta aquí. En principio nada impediría que en un mismo sistema de partículas idénticas coexistiesen los dos tipos de solución. La experiencia demuestra que esto no ocurre; el estado fundamental del átomo de helio no está degenerado, por ejemplo. Un sistema viene caracterizado solo por estados de una clase y ésta viene determinada única y exclusivamente por el espín de las partículas.

3.3 Caso general. Postulado de simetrización

Postulamos las propiedades de la función de onda que caracteriza un sistema de $N > 1$ partículas idénticas. $\forall 1 \leq i, j \leq N$, tenemos

$$\psi(1, 2, \dots, i-1, \mathbf{i}, i+1, \dots, j-1, \mathbf{j}, j+1, \dots, N) = \psi(1, 2, \dots, i-1, \mathbf{j}, i+1, \dots, j-1, \mathbf{i}, j+1, \dots, N)$$

para los bosones y

$$\psi(1, 2, \dots, i-1, \mathbf{i}, i+1, \dots, j-1, \mathbf{j}, j+1, \dots, N) = -\psi(1, 2, \dots, i-1, \mathbf{j}, i+1, \dots, j-1, \mathbf{i}, j+1, \dots, N)$$

para los fermiones. En estas expresiones la negrita subraya las etiquetas que se intercambian. Las dos relaciones anteriores constituyen el *postulado de (anti)simetrización de la función de onda*. En el caso de los fermiones se le llama también principio (fuerte) de exclusión de PAULI. Este postulado tiene validez general excepto en unos pocos casos, entre los que destacaremos

- cuando las partículas se encuentran muy alejadas y sus paquetes de onda jamás solapan.
- cuando inicialmente las dos partículas tienen proyecciones de su espín opuestas y la interacción entre ellas no modifica este hecho, lo cual permite considerarlas como distinguibles.

Podemos escribir el postulado de forma más compacta como

$$\psi(1, 2, \dots, N, t) = (\pm 1)^{\mathcal{N}_p} \psi(i_1, i_2, i_3, \dots, i_N, t)$$

donde $\{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N\}$ es una permutación de la secuencia $\{1, 2, 3, \dots, N\}$ y \mathcal{N}_p es el número de transposiciones de dos índices necesarias para pasar de una a otra.

Ejemplo $\{1, 2, 3\} \rightarrow \{3, 1, 2\}$ se puede escribir como $\{1, 2, 3\} \rightarrow \{3, 2, 1\} \rightarrow \{3, 1, 2\}$ (dos transposiciones). Es decir, que

$$\psi(1, 2, 3) = (\pm 1)^2 \psi(3, 1, 2)$$

que también se puede hallar efectuando las dos transposiciones una después de otra según la regla particular para una transposición escrita más arriba.

Una función de onda que no satisface los requisitos anteriores es errónea excepto que nos encontremos en uno de los pocos casos en los que el postulado no se aplica. Aunque en la mecánica cuántica la (anti)simetrización de la función de onda se ha introducido como un postulado, en la Teoría Cuántica de Campos surge como un teorema conocido como *teorema espín-estadística*.

²Nótese que las fases internas de una fdo son esenciales. Cambiar o eliminar dichas fases significa cambiar radicalmente la naturaleza de dicha fdo. Por el contrario las fases globales son irrelevantes y pueden ser eliminadas de la fdo sin afectar a ningún proceso de medida.

Principio débil de exclusión de PAULI Determinemos la probabilidad de que dos fermiones se encuentren en la misma posición \mathbf{r} y con proyección del espín S_z . La función de onda verifica que

$$\psi(\mathbf{r}, S_z; \mathbf{r}, S_z; t) = -\psi(\mathbf{r}, S_z; \mathbf{r}, S_z; t) = 0$$

y, en consecuencia, la probabilidad de dicho suceso es cero. La afirmación de que es imposible encontrar dos fermiones idénticos en la misma posición, con la misma proyección del espín se conoce con el nombre de forma débil del principio de exclusión. Éste mismo principio se puede enunciar de otra forma cuando consideramos fdo determinantes³ que introduciremos a continuación.

La forma débil del principio de exclusión introduce una pregunta bastante interesante. De acuerdo con lo que hemos estudiado hasta ahora no hay ninguna restricción para que dos bosones con la misma proyección del espín (y quizá otros números cuánticos iguales) se situen en el mismo punto del espacio \mathbf{r} . ¿Se trata de una situación realista o un artefacto de la teoría? . De todas formas no existe capacidad experimental (técnica) para distinguir esta situación de otra en la que las dos partículas se encuentran infinitesimalmente cerca. Tened en cuenta que un experimento no determina nunca $|\psi(\mathbf{r})|^2$, sino

$$\overline{|\psi(\mathbf{r})|^2} \Delta \mathbf{r}$$

es decir el valor medio de la densidad de probabilidad en una región muy pequeña, pero finita.

3.4 Zoología

3.4.1 Partículas fundamentales

Llamamos así a aquellas partículas que son puntuales y por tanto no tienen estructura interna, esto es que no están compuestas de otras (al menos con el grado de conocimiento actual). Distinguimos entre aquellas partículas que son los ladrillos básicos de toda la materia conocida y las partículas portadoras, que transmiten las diversas interacciones. Las primeras son siempre fermiones con espín $s = 1/2$. En la tabla 3.1 sólo hemos incluido la mitad ya que faltan las antipartículas correspondientes donde cada una de ellas posee todas sus características físicas iguales a las de su partícula excepto la carga eléctrica, que resulta ser opuesta. Tampoco aparece su clasificación en tres familias ni se detallan todos los números cuánticos que son necesarios para su perfecto etiquetado.

Las partículas portadoras conocidas son todos bosones de espín $s = 1$. El gravitón que aún no ha sido detectado posee sin duda alguna espín $s = 2$. Algunas de estas partículas, como el fotón, no poseen masa, otras como los gluones son capaces de interactuar consigo mismas, etc.⁴

3.4.2 Partículas compuestas

Las partículas compuestas se comportan como fermiones o como bosones, según sea su espín, en procesos en los que su estructura interna es irrelevante. Por ejemplo, un sistema formado por dos *positronios* (átomo exótico y de vida extraordinariamente breve formado por un electrón y un positrón y cuyo espín es $s = 0$) puede funcionar como dos partículas fundamentales que se comportan como bosones si las partículas individuales de un positronio no “ven” a las de otro. Otro ejemplo es el de los átomos de He. A energías típicas de $1eV$ la interacción entre dos átomos de He es tal que pueden ser tratadas como partículas elementales de espín cero, y por lo tanto, como bosones. Otro ejemplo, a energías del orden del MeV dos protones que tienen espín $\frac{1}{2}$ pueden considerarse como dos fermiones, aunque sepamos que están compuestos de quarks. El que la estructura interna de un sistema o partícula se haga evidente o no depende sobre todo de las energías a las que trabajamos. Una forma muy burda de prever si la estructura de una partícula

³Esto ocurre normalmente en física atómica o molecular

⁴A diferencia de lo que ocurre con las ondas electromagnéticas que son fáciles de detectar y de generar, hasta ahora no ha sido posible detectar ondas gravitacionales. De la misma manera que las ecuaciones del electromagnetismo predecían la existencia de ondas electromagnéticas ya antes de ser observadas, la relatividad general predice la existencia de este tipo de ondas y la partícula asociada a este campo debe poseer espín dos.

Directorio de partículas fundamentales		
Fermiones	Quarks (s=1/2)	u, d, s, c, b, t
	Leptones (s=1/2)	$e^-, \nu_e, \mu^-, \nu_\mu, \tau^-, \nu_\tau$
Bosones	s=1	$\gamma(\text{ED}), Z^0(\text{ED}), W^\pm(\text{ED}), g(\text{F})$
	s=2	G(GR)

Tabla 3.1: Partículas elementales conocidas (exceptuando el gravitón). Todos los fermiones tienen su antipartícula correspondiente. Algunas partículas se conocen simplemente como una letra: *quarks* u y d, bosones Z^0 y W^\pm . Otras tienen nombre propio: μ = muón, τ = tauón, ν_e = neutrino electrónico, ... γ = fotón, g = gluón, G = gravitón. **EM** = int. electromagnética, **ED** = int. electrodébil, **F** = int. fuerte, **GR** = int. gravitatoria.

es relevante consiste en calcular su longitud de onda de DE BROGLIE. Así a una energía del orden de $1eV$ tenemos que la longitud de onda asociada al átomo de He es aproximadamente $\lambda \simeq 0.3A$. Ésta es del tamaño del propio átomo y no puede resolver la estructura de otro átomo de Helio⁵

Ejemplos

- **Fermiones:** el protón, el núcleo de He_3 , etc.
- **Bosones:** piones π^0, π^\pm , el núcleo de He_4 (la partícula α), el átomo de He , etc.

3.5 Antisimetrización de funciones de onda producto

A lo largo de toda esta sección trabajaremos con un sistema de fermiones idénticos. El caso de bosones se trataría de forma totalmente análoga. Consideremos un tipo de hamiltoniano muy simple, pero que se presenta (aunque sea de forma aproximada) a menudo en la Naturaleza:

$$H = h(1) + h(2)$$

donde $h(i)$ sólo depende de los grados de libertad de la i -ésima partícula (coordenadas espaciales, momentos, espines...). Es decir

$$h(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{S}_i, \dots)$$

Normalmente, los hamiltonianos de la forma $H = \sum h(i)$, y en general las magnitudes de la forma $O = \sum o(i)$, se dice que son *a un cuerpo*. Esta nomenclatura se extiende también a los operadores correspondientes

Llamemos ϕ_a a las autofunciones de $h(i)$ y e_a a sus autovalores:

$$h(i) \phi_a(i) = e_a \phi_a(i),$$

con

$$\begin{aligned} \int di \phi_a^*(i) \phi_b(i) &= \delta_{ab} \\ \sum_a \phi_a^*(i) \phi_b(j) &= \delta_{ij} \end{aligned}$$

donde $\phi_a(i) = \phi_a(\mathbf{r}_i, S_{zi})$ y $\int di = \sum_{S_{zi}} \int d\mathbf{r}_i$.

Vamos a probar que los autoestados del hamiltoniano completo \mathcal{H} son de la forma

$$\Phi_{ab}(1, 2) = \phi_a(1) \phi_b(2)$$

⁵Téngase en cuenta que el tamaño del núcleo es del orden del fermi (fm) y $1fm = 10^{-5}A$.

En efecto

$$H\phi_a(1)\phi_b(2) = (h(1) + h(2))\phi_a(1)\phi_b(2) = \dots = (e_a + e_b)\phi_a(1)\phi_b(2)$$

es decir, Φ_{ab} es autoestado con energía $E_{ab} = e_a + e_b$,

$$H\Phi_{ab}(1,2) = (e_a + e_b)\Phi_{ab}(1,2) = E_{ab}\Phi_{ab}(1,2)$$

Ahora bien, estas autofunciones no satisfacen el postulado de antisimetrización.

$$\phi_a(1)\phi_b(2) \neq -\phi_a(2)\phi_b(1)$$

La forma de resolver este inconveniente consiste en construir combinaciones lineales de estas autofunciones que sí lo hagan. Por ejemplo

$$\Phi_{ab}(1,2) \longrightarrow \Phi_{ab}^{(A)}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1))$$

La nueva función de onda cumple varias propiedades importantes:

1. El postulado de antisimetrización:

$$\Phi_{ab}^{(A)}(1,2) = (\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)) = -(\phi_a(2)\phi_b(1) - \phi_a(1)\phi_b(2)) = -\Phi_{ab}^{(A)}(2,1)$$

2. Está convenientemente normalizada si las ϕ lo están

$$\int d1d2 \left| \Phi_{ab}^{(A)} \right|^2 = 1$$

$$\int d1d2 \left(\Phi_{ab}^{(A)}(1,2) \right)^* \Phi_{cb}^{(A)}(1,2) = \delta_{ac}\delta_{bd} - \delta_{ad}\delta_{bc}$$

3. Es autofunción del hamiltoniano del sistema completo

$$H\Phi_{ab}^{(A)} = E_{ab}\Phi_{ab}^{(A)}$$

Podemos reescribir esta función usando una notación determinantal

$$\Phi_{ab}^{(A)}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) \end{vmatrix},$$

por lo que no es de extrañar que estas funciones reciban el nombre de *determinantes de SLATER* en honor al físico americano J.C. SLATER.

¿Cómo sería para n partículas?

El hamiltoniano a un cuerpo del sistema será ahora

$$H = h(1) + h(2) + \dots + h(N) = \sum_{i=1}^N h(i)$$

y al igual que antes es trivial demostrar que las autofunciones del operador \mathcal{H} son

$$\Phi_{a_1, a_2, \dots, a_N}(1, 2, \dots, N) = \phi_{a_1}(1)\phi_{a_2}(2)\cdots\phi_{a_N}(N),$$

ya que

$$H\phi_{a_1}(1)\phi_{a_2}(2)\cdots\phi_{a_N}(N) = H\prod_{i=1}^N \phi_{a_i}(i) = (e_{a_1} + \dots + e_{a_N})\prod_{i=1}^N \phi_{a_i}(i) = \left(\sum_{i=1}^N e_{a_i} \right) \left(\prod_{i=1}^N \phi_{a_i}(i) \right)$$

Usaremos la siguiente notación más compacta:

$$H\Phi_{\{ai\}}(1, 2, \dots, N) = E_{\{ai\}}\Phi_{\{ai\}}(1, 2, \dots, N)$$

De la misma forma que en el caso de dos partículas las funciones producto $\Phi_{\{ai\}}(1, 2, \dots, N)$ no satisfacen el postulado de antisimetrización, y la versión antisimetrizada se construye en forma de determinante

$$\Phi_{\{ai\}}^{(A)} = A \{\phi_{a1}(1) \cdots \phi_{aN}(N)\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{a1}(1) & \cdots & \phi_{a1}(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{aN}(1) & \cdots & \phi_{aN}(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \phi_{ai}(j) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

donde el factor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ está asociado a la normalización de una función determinantal $N \times N$, que tiene $N!$ términos.

Ejemplo Construya el determinante de SLATER de 3 fermiones en estados de una partícula a, b, c

$$\Phi_{abc}^{(A)}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) \end{vmatrix}$$

Obsérvese que transponer la matriz no altera el determinante (a tener en cuenta cuando se consulte la bibliografía). Para hacerse una idea más clara de lo farragoso que es trabajar con estas funciones, supongamos ahora que deseamos calcular

$$\langle \Phi_{abc}^{(A)} | \sum_{1=i < j=3} \frac{e^2}{|r_i - r_j|^2} | \Phi_{abc}^{(A)} \rangle$$

Este elemento de matriz es una combinación lineal de $3 * 6 * 6$ términos. El llamado *formalismo de segunda cuantización* permite trabajar de forma mucho más cómoda con fdo (anti)simetrizadas de N partículas.

Cuando nos restringimos a fdo de esta clase el ppo débil de exclusión puede enunciarse de otra forma. Supongamos que dos de los electrones estuvieran en el mismo estado, a , por ejemplo. Entonces $\Phi_{aac} = 0$ ya que el determinante de SLATER poseería dos filas idénticas. Por tanto, la probabilidad del suceso es cero. Así, Podemos decir que la probabilidad de encontrar dos fermiones con los mismos números cuánticos iguales es cero.⁶

Cuando construimos un determinante de SLATER tratamos simultaneamente los grados de libertad orbitales y de espín por lo que es muy probable que ni la parte orbital ni la de espín posean una simetría de intercambio bien definida. Ahora bien, podríamos estar interesados en construir estados completamente antisimétricos cuya parte orbital sea simétrica y cuya parte de espín sea antisimétrica (o viceversa). No se trata de un *antojo* sino que las funciones con buen momento angular orbital y buen espín total son de este tipo.

Consideremos un sistema formado por dos electrones, o en general, por dos fermiones idénticos de espín $s = 1/2$. En este caso las autofunciones de $h(i)$ (las ϕ) son expresables así:

$$\begin{aligned} \phi_\alpha(i) &= \varphi_\alpha(\mathbf{r}_i) \chi_{S_z}^{(i)}, \quad \alpha = (a, S_z) \\ \chi_{-\frac{1}{2}}^{(i)} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \chi_{\frac{1}{2}}^{(i)} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

⁶El concepto de indistinguibilidad de las partículas idénticas en la mecánica cuántica se introdujo (descubrió) de una manera radicalmente diferente a la que nosotros hemos tratado de seguir. Estudiando los espectros de átomos multielectrónicos, PAULI y otros se dieron cuenta que debía existir algún tipo de restricción sobre los estados accesibles por los electrones si no se quería predecir un número excesivo de estados que no se observaban en la experiencia. Así nació el llamado principio de exclusión de PAULI (en su forma débil) que conduce naturalmente al concepto inicial.

es decir, cada autofunción es producto de una parte orbital y otra de espín. La parte orbital será en general:

$$\varphi_a(\mathbf{r}_i) = R_{n_a l_a}(r_i) Y_{m_a}^{l_a}(\Omega_i)$$

y recordemos que las funciones de espín cumplen

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i^2 \chi_{sz}^{(i)} &= \hbar^2 s_i(s_i + 1) \chi_{sz}^{(i)} = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_{sz}^{(i)} \\ \mathcal{S}_{zi} \chi_{sz}^{(i)} &= \hbar s_{zi} \chi_{sz}^{(i)} = \pm \frac{1}{2} \hbar \chi_{S_z}^{(i)} \end{aligned}$$

Podemos contruir funciones de onda de dos partículas totalmente antisimétricas, pero que sean simétricas bajo el intercambio de las coordenadas espaciales y antisimétricas bajo el intercambio de las de espín y viceversa. Fijémonos primero en la parte de espín. Empezaremos construyendo funciones de espín simétricas convenientemente normalizadas

$$\begin{aligned} &\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \\ &\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right) \\ &\chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \end{aligned}$$

La única función antisimétrica posible es

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

Intentemos determinar la forma de las funciones de espín de dos partículas que son, además, autofunciones de $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$ y $S_z = S_{z1} + S_{z2}$. Como $s_i = 1/2$ tenemos que $s \in \{0, 1\}$ y por supuesto las terceras componentes cumplen $m_s = m_1 + m_2$. Tal y como hemos repetido varias veces a lo largo de este curso las funciones asociadas al momento (de espín) suma se construyen mediante los CG

$$\Xi_{m_s}^s = \sum_{m_1, m_2} \left\langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 | s m_s \right\rangle \chi_{m_1}^{(1)} \chi_{m_2}^{(2)}$$

Cuatro casos

1. $s = 1, m_s = 1$

$$\Xi_1^1 = \dots = \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}$$

2. $s = 1, m_s = -1$

$$\Xi_{-1}^1 = \dots = \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}$$

3. $s = 1, m_s = 0$

$$\Xi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

4. $s = 0, m_s = 0$

$$\Xi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

De acuerdo con estas expresiones las tres fdo $\Xi_{m_s}^s$ con $s = 1$ son completamente simétricas bajo el intercambio de las dos partículas. Por el contrario la única función con $s = 0$ coincide con la fdo completamente antisimétrica. Muchas veces se habla de *triplete de espín* para referirse a los tres estados $s = 1, m_s \in \{-1, 0, 1\}$ mientras que el estado $s = 0$ se llama *singlete de espín*.

Ahora debemos combinarlas con una parte orbital adecuada de manera que la fdo global satisfaga el ppo de exclusión. Es decir

$$\begin{aligned} A \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} &\Xi_{M_s}^1 \\ S \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} &\Xi_0^0 \end{aligned}$$

donde,

$$\begin{aligned} A \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1)) \\ S \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1)), \end{aligned}$$

ya que para obtener fdo completamente antisimétricas debemos combinar partes simétricas con antisimétricas y viceversa.

Es fácil verificar que estas funciones de onda son autoestados de hamiltonianos como

$$H = h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2)$$

donde ponemos $h(\mathbf{r}_1)$ en lugar de h_1 para indicar () que no depende del espín y donde suponemos que

$$h(\mathbf{r})\varphi_a(\mathbf{r}) = e_a\varphi_a(\mathbf{r})$$

Se tiene entonces que

$$\begin{aligned} H\Phi_{ab,s=0}^{(A)} &= HS \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} \Xi_0^0 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Xi_0^0 \mathcal{H} (\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Xi_0^0 (\varphi_b(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_1) + \varphi_a(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \dots) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Xi_0^0 (e_a \varphi_b(\mathbf{r}_2) \varphi_a(\mathbf{r}_1) + e_b \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \dots) \\ &= (e_a + e_b) \frac{1}{\sqrt{2}} \Xi_0^0 (\varphi_b(\mathbf{r}_2) \varphi_a(\mathbf{r}_1) + \dots) \\ &= (e_a + e_b) \Phi_{ab,s=0}^{(A)} \end{aligned}$$

Como puede observarse no solo hemos construido funciones (antisimétricas) cuyas partes orbital y de espín también tienen simetría bien definida, sino que además tienen buen espín total. También pueden construirse funciones con momento orbital total bien definido pero como este proceso es más complicado lo dejaremos para el curso siguiente.

3.6 Repulsión efectiva

Una vez que hemos construido fdo completamente antisimétricas uniendo partes orbitales y de espín con la simetría de intercambio adecuada pasamos a estudiar como una fdo orbital antisimétrica puede dar lugar a una suerte de repulsión efectiva entre las partículas, aunque entre ellas no exista interacción alguna. Se trata de un fenómeno muy interesante, además de importante, asociado al principio de simetrización.

Estudiemos el caso de dos partículas idénticas que no interaccionan entre sí y que se encuentran dentro de una caja unidimensional. No tenemos en cuenta el espín de dichas partículas, que puede ser cualquiera. El hamiltoniano del sistema es un operador a un cuerpo suma de los de cada una de las partículas. Estos constan de un término de energía cinética más un pozo cuadrado infinito que representa a las paredes de la caja. Osea

$$H = h_1 + h_2$$

con $h_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)$ y $V(x)$ tal que

$$\begin{aligned} 0 & \text{ si } |x| < \frac{a}{2} \\ \infty & \text{ si } |x| \geq \frac{a}{2} \end{aligned}$$

la resolución detallada (FCI) conduce a las siguientes energías y autofunciones

$$h_i \phi_n(x_i) = e_n \phi_n(x_i)$$

donde

$$\begin{aligned} e_n &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{a} \right)^2 = e_0 n^2 \\ \phi_n(x)|_{|x| \geq \frac{a}{2}} &= 0 \\ \phi_n(x)|_{|x| < \frac{a}{2}} &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin n\pi \left(\frac{x}{a} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

con $n \in \mathcal{N}$. Una vez que tenemos resuelto el problema de una partícula acometamos el de dos:

$$H\Phi(x_1, x_2) = e_0(n^2 + m^2)\Phi_{nm}(x_1, x_2)$$

En realidad tenemos que considerar dos tipos de soluciones

$$\Phi_{nm}^{(A)}(x_1, x_2) = A \{ \phi_n(x_1) \phi_m(x_2) \}$$

y

$$\Phi_{nm}^{(S)}(x_1, x_2) = S \{ \phi_n(x_1) \phi_m(x_2) \}$$

El primer tipo es antisimétrico y deberá combinarse con una parte de espín simétrica en el caso de fermiones y con una parte de espín antisimétrica si se tratase de bosones. El segundo tipo de autofunciones es espacialmente simétrico. Si por ejemplo, las partículas que forman el sistema fuesen bosones con espín $s = 0$, y por tanto no existiese parte de espín, las únicas soluciones admisibles serían las del segundo tipo.

Ahora vamos a escribir de forma explícita las autofunciones correspondiente a los primeros niveles de energía. La energía más baja posible en el sistema es

$$E_{11} = 2e_0,$$

y su fdo orbital es

$$\Phi_{11}^{(S)}(x_1, x_2) = \phi_1(x_1) \phi_1(x_2).$$

Es imposible construir para dicha energía la función orbital antisimétrica $\Phi_{11}^{(A)}(x_1, x_2)$. Por lo tanto si se tratase de un sistema de dos fermiones su parte de espín debería ser antisimétrica. El siguiente nivel de energía es

$$E_{12} = 5e_0,$$

y las fdo correspondientes son

$$\begin{aligned} \Phi_{12}^{(A)}(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) - \phi_1(x_2) \phi_2(x_1)) \\ \Phi_{12}^{(S)}(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) + \phi_1(x_2) \phi_2(x_1)) \end{aligned}$$

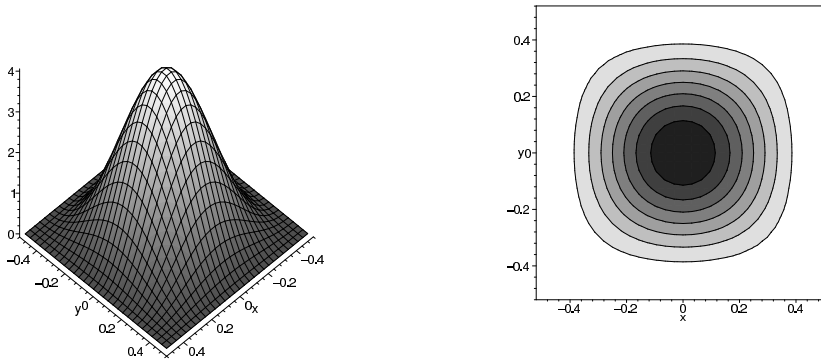


Figura 3.6: Densidad de probabilidad de $\Phi_{11}^{(S)}$ para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. Vemos que hay un máximo de probabilidad de que los dos bosones se encuentren juntos en el origen de coordenadas. La probabilidad de que las separe una distancia relativamente grande se hace cero rápidamente.

sustituyendo ϕ_1 y ϕ_2 por sus expresiones resulta que para $|x| < \frac{a}{2}$

$$\Phi_{11}^{(S)} = \frac{2}{a} \cos \frac{\pi x_1}{a} \cos \frac{\pi x_2}{a}$$

y

$$\begin{aligned} \Phi_{12}^{(S)} &= -\frac{\sqrt{2}}{a} \left(\cos \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} + \cos \frac{\pi x_2}{a} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \right) \\ \Phi_{12}^{(A)} &= -\frac{\sqrt{2}}{a} \left(\cos \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} - \cos \frac{\pi x_2}{a} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \right) \end{aligned}$$

Si representamos las densidades de probabilidad

$$|\Phi(x_1, x_2)|^2$$

asociadas a estas funciones aparece claramente la <<repulsión>> que experimentan las partículas caracterizadas por funciones orbitales antisimétricas. En las dos soluciones tipo simétrico, $\Phi_{11}^{(S)}$ y $\Phi_{12}^{(S)}$ el máximo o máximos se encuentran siempre sobre la recta $x_1 = x_2$, lo que indica que las dos partículas tienden a situarse juntas. Por el contrario, para $\Phi_{12}^{(A)}$ los máximos están sobre $x_1 = -x_2$, por lo que las dos partículas tienden a situarse separadas.

3.7 Problemas

3.7.1 Enunciados

1. [A] Escriba en forma de determinante de SLATER las funciones de onda correspondientes a la configuración $(2p)^2$
 - (a) con $m_l = 2$ y $m_s = 0$ ($m_l = m_{l1} + m_{l2}$)
 - (b) con $m_l = 1$ y $m_s = 1$ ($m_s = m_{s1} + m_{s2}$)
2. [A] Escriba en forma de determinante de SLATER o como combinación lineal de determinantes de SLATER la función de onda asociada a $(1s, nlm)^3 X(l)$ con $m_s = 0$. Por ejemplo $(1s, 2pm)^3 P$.

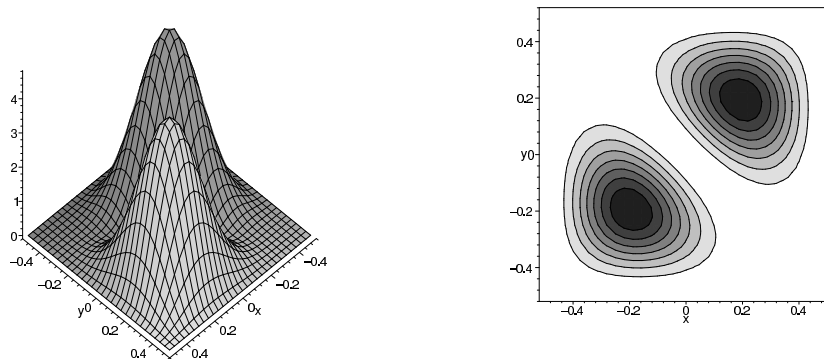


Figura 3.7: Densidad de probabilidad de $\Phi_{12}^{(S)}$ para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. Hay dos máximos, y los dos están sobre $y = x$, es decir, que las partículas tienen probabilidad de estar juntas en dos puntos simétricos respecto al centro de la caja.

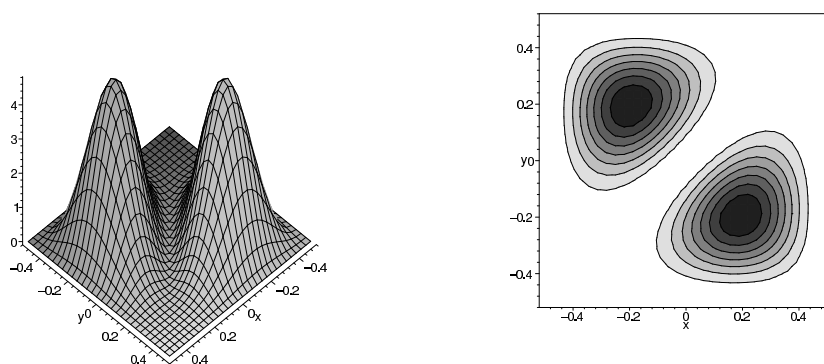


Figura 3.8: Densidad de probabilidad de $\Phi_{12}^{(A)}$ (fermiones) para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. Los picos de probabilidad de los fermiones están sobre $y = -x$: las partículas se sitúan simétricamente y a la misma distancia del centro.

3. [A] Considere la siguiente configuración del átomo de Litio.

$$3s3p3d$$

(hiperexcitado: de hecho, está en el continuo). Construya fdo completamente antisimétricas que correspondan a $m_l = 1$ y $m_s = \frac{3}{2}$.

4. [A] Dos electrones se encuentran en el mismo estado de espín (esto implica que la fdo de espín del sistema es simétrica y, por tanto, que la orbital es completamente antisimétrica). Si cada electrón está representado por un paquete gaussiano de la forma

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \left(\frac{\mu}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp -\frac{\mu^2(x-a)^2}{2}, \\ \phi_2 &= \left(\frac{\mu}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp -\frac{\mu^2(x+a)^2}{2},\end{aligned}$$

es decir, uno centrado en $x = a$ y otro en $x = -a$.

- (a) Construya una fdo orbital convenientemente normalizada .
 (b) Si $\mu = 2A^{-1}$ estime el valor de a para el que los efectos del principio de PAULI son despreciables.
5. [A] Consideremos un sistema formado por dos partículas idénticas, cada una de las cuales viene caracterizada por una fdo

$$\phi_m(\alpha) = \frac{\exp(im\alpha)}{\sqrt{2\pi}}, \quad \alpha \in [0, 2\pi], \quad m \in \mathcal{Z}.$$

Podemos tener tres posibilidades para la fdo del sistema, a saber: i) producto no simetrizado de las ϕ_m , $\Phi_{mn}^{(0)}$, ii) fdo completamente antisimétrica $\Phi_{mn}^{(-1)}$ y iii) fdo completamente simétrica $\Phi_{mn}^{(1)}$. Se pide que

- (a) Escriba estas fdo convenientemente normalizadas
 (b) Calcule las densidades de probabilidad asociadas a estas fdo. ¿ En qué caso es mayor la prb. de encontrar al sistema en la configuración $\alpha_1 = \alpha_2$?.
 (c) Evalúe en los tres casos la separación media dada por $\langle(\alpha_1 - \alpha_2)^2\rangle$.
6. [A] Dos electrones se encuentran en el mismo estado de espín y dentro de una caja unidimensional de paredes reflectantes perfectas, situadas en $x = \pm \frac{L}{2}$. Obtenga la energía del estado fundamental y escriba la fdo del mismo. Si en vez de electrones tuviesemos piones ¿cual sería la energía del estado fundamental?.

3.7.2 Algunas soluciones

1.

- (a) Los dos $m_{li} = 1$ (de cada partícula) por ser el m_l total 2. Para el m_s , tenemos $m_{s1} = \frac{1}{2}$ y $m_{s2} = -\frac{1}{2}$ o bien $m_{s1} = -\frac{1}{2}$ y $m_{s2} = \frac{1}{2}$. La pregunta es cuántas fdo distintas podemos construir con estas posibilidades.

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \varphi_{211}(\mathbf{r}_i) \chi_{\frac{1}{2}}^{(i)} \\ \phi_2 &= \varphi_{211}(\mathbf{r}_i) \chi_{-\frac{1}{2}}^{(i)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{m_l=2, m_s=0}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{211}(\mathbf{r}_1) \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} & \varphi_{211}(\mathbf{r}_2) \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \\ \varphi_{211}(\mathbf{r}_1) \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} & \varphi_{211}(\mathbf{r}_2) \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \end{vmatrix}\end{aligned}$$

Demostrar que esto tiene buen espín. Para ello debemos recordar cómo son las funciones de onda de dos partículas con buen espín. Vamos a desarrollar el determinante

$$\Phi_{m_l=2, m_s=0} = \varphi_{211}(\mathbf{r}_1) \varphi_{211}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

Entre paréntesis está la fdo de espín cero, luego la respuesta es que sí. La forma más elegante de hacer esto es aplicar \mathcal{S}^2 y \mathcal{S}_z sobre la función de onda $\Phi...$ y comprobar que el espín está bien definido.

- (b) con $m_l = 1$ y $m_s = 1$. $m_{s1} = \frac{1}{2}$ y $m_{s2} = \frac{1}{2}$ mientras que para m_l hay opciones 1, 0 y 0, 1. El determinante es

$$\Phi_{m_l=1, m_s=1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |211\rangle^1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^1 & |211\rangle^2 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^2 \\ |210\rangle^1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^1 & |210\rangle^2 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^2 \end{vmatrix}$$

Desarrollando el determinante

$$\begin{aligned}\Phi_{m_l=1, m_s=1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \left\langle \frac{1}{2} \right\rangle^1 \left| \frac{1}{2} \right\rangle^2 \right| \left(|211\rangle^1 |210\rangle^2 - |211\rangle^2 |210\rangle^1 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1, 1\rangle^{1,2} \left(|211\rangle^1 |210\rangle^2 - |211\rangle^2 |210\rangle^1 \right)\end{aligned}$$

lo que demuestra que (contrariamente a lo habitual) este determinante tiene buen espín también.

3.7. PROBLEMAS

Capítulo 4

Sistemas con pocos electrones

4.1 Introducción

Los electrones son una de las piezas básicas que constituyen casi toda la materia conocida. Son parte fundamental de átomos, moléculas y sólidos. También forman parte de sistemas poco habituales en la naturaleza que nos rodea como son los plasmas, o los aún más exóticos átomos y moléculas compuestos parcialmente por antipartículas. Existen además estructuras totalmente artificiales como son los agregados metálicos y <<quantum dots>>.

Si los átomos pueden considerarse como agregados de uno o más electrones y un núcleo, las moléculas por su parte son agregados de varios núcleos y electrones. Resulta imposible dar una definición de las moléculas o de los átomos más exóticos porque existen de muchos tipos. Quizá baste con dar como ejemplo el del positronio constituido por un electrón y un positrón o el de la molécula Ps^- , formada por dos electrones y un positrón. Lo que diferencia a estos sistemas de los otros que hemos enumerado es que pueden estar formados por un número relativamente pequeño de partículas. Los agregados y quantum dots contienen normalmente varios miles de electrones mientras que plasmas y sólidos son sistemas macroscópicos con un número de partículas del orden de N_A , el número de AVOGADRO.

La <<física>> de cada uno de estos sistemas es bastante diferente a la de los demás, es decir la forma de sus espectros, las escalas de energía involucradas, la forma de interaccionar con sondas externas, etc. son muy diferentes en cada caso. Precisamente por esto cada uno de ellos merece (o merecería) un tratamiento separado. Sin embargo, los métodos teóricos que se utilizan para estudiar átomos y moléculas muy ligeros son similares. Así, en un curso orientado no solo a la fenomenología, sino a la forma en que se aplica el formalismo de la mecánica cuántica parece razonable que puedan encontrarse en un mismo capítulo.

Actualmente existen métodos (numéricos) para atacar frontalmente estos sistemas ligeros y que permiten obtener soluciones muy precisas. De todas formas utilizaremos otros métodos, menos sofisticados pero más físicos, que son más adecuados para nosotros. Éstos se basan en la teoría de perturbaciones y en el método variacional.

4.2 Átomo de Helio

4.2.1 Hamiltoniano no relativista para el He

Un átomo complejo o multielectrónico es un sistema formado por un cierto número $Z > 1$ de electrones y un núcleo con carga positiva Ze que interaccionan entre sí. Para simplificar el problema hasta un nivel (casi) aceptable para este curso, despreciaremos las correcciones relativistas de forma que la interacción entre las partículas es puramente electrostática. Además como el núcleo es extraordinariamente pesado comparado con los electrones, supondremos que la posición

del núcleo se confunde con la del centro de masas del sistema¹. Esta aproximación es consistente con la adoptada previamente ya que sus efectos son como mucho comparables a las correcciones de estructura fina.

El He es el átomo multielectrónico más sencillo. Consta de un núcleo, formado por dos protones y dos neutrones (partícula α) y de dos electrones. En el sistema de coordenadas asociado al núcleo los dos electrones se mueven regidos por el siguiente hamiltoniano

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

donde $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ representan la posición y momento lineal del i -ésimo electrón con respecto al sr del núcleo, r_i es el módulo de \mathbf{r}_i y m_e la masa del electrón. La carga del núcleo es evidentemente $Z = 2$, pero por razones que se harán evidentes al explicar la idea de apantallamiento es preferible escribirla de forma genérica como Z . De forma más esquemática tenemos

$$H = h(1) + h(2) + V(12)$$

con

$$\begin{aligned} h(i) &= h(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \\ V(12) &= \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \end{aligned}$$

La ecS asociada a cada operador $h(i)$ ya ha sido estudiada y resuelta en FCI

$$\begin{aligned} h(i) \phi_a(i) &= e_a \phi_a(i) \\ e_a &= -\frac{(Z\alpha)^2 m_e c^2}{2n_a^2} \\ \phi_a(i) &= \varphi_{n_a l_a m_a}(\mathbf{r}_i) \chi_{S_{z_i}}^{(i)} \end{aligned}$$

donde $n_a \in N^+$, las fdo orbitales son $\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_m^l(\Omega)$ y $\chi_{S_{z_i}}^{(i)}$ es la fdo de espín de una partícula. Estas satisfacen las relaciones de ortormalización habituales. Además tomaremos $m_e = m$ con lo cual

$$\frac{(Z\alpha)^2 m_e c^2}{2} = \frac{(Z\alpha)^2 m c^2}{2} = Z^2 E_I = Z^2 13.6 eV,$$

y por tanto $e_a = -\frac{Z^2 E_I}{n_a^2}$.

Estas funciones y energías son los pilares básicos a partir de los cuales iremos obteniendo autofunciones y autoenergías cada vez más exactas para el átomo de He.

4.2.2 Aproximación de partícula independiente

Como nueva y burda aproximación admitiremos que los electrones no *se ven* entre sí, es decir, tomamos $V(1,2) = 0$. De esta manera encontramos inmediatamente soluciones aproximadas que posteriormente perturbaremos. En esta aproximación

$$H = h(1) + h(2),$$

es decir, se trata de un hamiltoniano a un cuerpo y como los electrones son fermiones, las autofunciones del mismo serán funciones completamente antisimétricas construidas con las fdo de una partícula previas. Por su parte las autoenergías serán sumas de las energías e_a de una partícula.

$$\mathcal{H} \Phi_{ab}^{(A)} = -\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right) Z^2 E_I \Phi_{ab}^{(A)} = E_{n_a n_b} \Phi_{ab}^{(A)}$$

¹Es preciso señalar que, en el caso de átomos complejos, un tratamiento como el que utilizamos en el átomo de hidrógeno, separando la coordenada del centro de masas, es más sofisticado y sólo practicable para átomos ligeros (Z pequeño).

El lector más atento ya se habrá dado cuenta que existen diversas formas de construir $\Phi_{ab}^{(A)}$. Puede tratarse de un determinante de SLATER, o bien de un producto de funciones orbitales y de espín con la simetría de intercambio adecuada. Ambas formas fueron estudiadas en el capítulo anterior. No obstante, en este caso la forma adecuada es la segunda. ¿Por qué?

Los distintos niveles de energía se obtienen dando valores sucesivos a n_a, n_b . Así, el nivel fundamental corresponde a $n_a = n_b = 1$, su energía es $E_{11} = -2Z^2 E_I = -108.8 eV$ mientras que su función de onda viene dada por

$$\Phi_{11}^{(A)} = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \Xi_{m_s=0}^{s=0}$$

Dado que $n_a = n_b$ la parte espacial es obligatoriamente simétrica y, en consecuencia, la de espín antisimétrica. Por lo tanto el estado fundamental del He tiene espín $s = 0$. El momento angular orbital total de los dos electrones es $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ y sabemos que los números cuánticos asociados al mismo cumplen $l \in \{|l_1 - l_2| \dots l_1 + l_2\}$ y $m = m_1 + m_2$. Como en este caso particular $l_1 = l_2 = 0$, resulta que $l = 0$ y $m = 0$. Por lo tanto el nivel fundamental contiene un único estado con momento angular orbital $l = 0$ y espín $s = 0$.

El siguiente valor permitido de la energía

$$E_{12} = -5E_I = -68.0 eV,$$

corresponde a $n_a = 1, n_b = 2$, para el que podemos construir las siguientes fdo

$$\begin{aligned} \Phi_{12}^{(A)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{2l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{2l_2 m_2}(\mathbf{r}_1)) \Xi_{m_s=0}^{s=0} \\ \Phi_{12}^{(A)'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{2l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{2l_2 m_2}(\mathbf{r}_1)) \Xi_{m_s=-1,0,1}^{s=1} \end{aligned}$$

Así es evidente que este nivel si está degenerado ya que contiene estados con $s = 0, 1$. Además $l \in \{|l_1 - l_2| \dots l_1 + l_2\} = \{l_2\}$ y $m = m_1 + m_2 = m_2$ ya que $l_1 = 0$. Como en el nivel $n_2 = 2$ de un átomo hidrogenoide $l_2 = 0, 1$ nuestro nivel (del He) posee subniveles $l = 0, 1; s = 0, 1$.

Para denotar de forma sencilla los estados del He que vamos construyendo, se suele utilizar una generalización de la notación espectroscópica introducida en FCI que consiste en etiquetarlos del siguiente modo

$$(n_a x(l_a) n_b x(l_b))^{2s+1} X(l)$$

donde n_a y n_b son los niveles en los que se encuentran los electrones, $x(l_a)$ indica la letra que corresponde al momento angular l_a de cada electrón y $X(l)$ es la letra correspondiente al momento angular total. La parte que va entre paréntesis delante de la letra asociada al momento orbital total se llama *configuración*. En esta notación el estado fundamental es

$$(1s1s)^1 S$$

esto es, un estado formado por dos estados $1s$ de un átomo hidrogenoide acoplados a $l = 0$ y a $s = 0$. De forma más compacta: $(1s^2)^1 S$. El segundo nivel contiene los siguientes subniveles²

$$\begin{aligned} (1s2s)^{1,3} S \\ (1s2p)^{1,3} P \end{aligned}$$

Los siguientes niveles corresponden todos a $n_a = 1, n_b = 3, 4, \dots$. Todos ellos forma parte del espectro discreto del He. Por ejemplo los subniveles asociados a $n_a = 1, n_b = 3$ son

$$\begin{aligned} (1s3s)^{1,3} S \\ (1s3p)^{1,3} P \\ (1s3d)^{1,3} D \end{aligned}$$

²En la nomenclatura típica de la física atómica estos subniveles formados por estados degenerados que poseen buen l y s (a veces buen j) se llaman términos espectrales.

Aquí tu gráfico. Colabora con p42.org aportando figuras
colaboracion@p42.org

Figura 4.1: Niveles de energía del He, mostrando algunas de las transiciones permitidas. Alonso y Finn Vol. III, pag. 161

Espectro del Helio				
Configuración	Término	E (Exp.)		E (Teor.)
		(cm ⁻¹)	(eV)	(eV)
1s ²	³ S	-	-	-54.4
	¹ S	-198311	-24.58	
1s2s	³ S	-38461	-4.77	-13.6
	¹ S	-32039	-3.97	
1s2p	³ P	-29230	-3.62	-6.04
	¹ P	-27182	-3.37	
1s3s	³ S	-15080	-4.77	-6.04
	¹ S	-13452	-1.67	
1s3p	³ P	-12752	-1.58	-6.04
	¹ P	-12107	-1.50	
1s3d	³ D	-12215	-1.51	-6.04
	¹ D	-12211	-1.51	

Tabla 4.1: Espectro experimental del He. Comparación con los resultados teóricos en la aproximación de partícula independiente.

La energía de ionización del He es aquella que debemos proporcionar al sistema de forma que desliguemos uno de los electrones. Esta corresponde, con signo positivo, al límite $n_a = 1, n_b \rightarrow \infty$, en el que uno de los dos electrones se encuentra en el infinito, esto es³

$$E_I(He) = Z^2 E_I = 54.4eV$$

Antes de comparar nuestras predicciones vamos a desplazar el cero de energías de modo que $E_{EF} = -E_I(He) = -54.4eV$. De esta forma un nivel con una energía de excitación igual a la de ionización tendría energía cero. Esto equivale a sumar una cantidad $Z^2 E_I$ a todas las energías anteriores, es decir

$$E_{1n} = -\frac{Z^2 E_I}{n^2}$$

³Nótese que esta energía es correcta salvo por pequeñas modificaciones relativistas aunque no estamos considerando la interacción entre electrones. El efecto de ésta es nulo una vez que hemos alejado suficientemente uno de los electrones.

Apreciamos inmediatamente algunas coincidencias cualitativas entre teoría y experimento e importantes discrepancias. Entre las primeras cabe destacar, por ejemplo

1. Sólo aparecen estados con espines $s = 0, 1$, o sea, tripletes y singletes de espín.
2. El estado fundamental no está degenerado y posee $l = 0, s = 0$.
3. Cualitativamente, el orden en que van apareciendo los distintos grupos de subniveles es correcto.

y entre las segundas citaremos

1. La enorme diferencia entre el valor predicho para la energía del fundamental $E_{EF}^{(Teor.)} = -54.4eV$ y el valor experimental $E_{EF}^{(Exp.)} = -24.58eV$. Para los restantes niveles las diferencias se reducen progresivamente, aunque para los primeros siguen siendo importantes.
2. Se predicen degeneraciones que no se observan exactamente. De todas formas existen grupos de niveles próximos en energía

Como los efectos relativistas son siempre muy pequeños solo cabe asociar las discrepancias que se observan (valor de la energía, degeneraciones,...) a la repulsión electrostática entre los electrones que ha sido despreciada.

4.2.3 Efectos de la repulsión electrón-electrón

Vamos a proceder a refinar nuestras predicciones incorporando la interacción entre los electrones como una perturbación a la interacción atractiva con el núcleo. Haremos los cálculos con mucho detalle para el estado fundamental y de forma meramente descriptiva para los estados excitados.

Estado fundamental

Estimemos primero la magnitud de la interacción entre los electrones por comparación a la que mantienen electrón y núcleo (suponiendo que la distancia típica entre los electrones es del orden de la distancia típica electrón-núcleo, $\frac{a_0}{Z}$)

$$\left\langle \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2} \right\rangle \approx \frac{e^2}{\frac{a_0}{Z}} = \left(\frac{Ze^2}{\frac{a_0}{Z}} \right) \frac{1}{Z} \approx \frac{1}{Z} \left\langle \frac{Ze^2}{r} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{2e^2}{r} \right\rangle$$

Por tanto la repulsión culombiana entre los dos electrones es del orden de la mitad de la interacción electrón-núcleo. A pesar de que no es muy pequeña utilizamos la teoría de perturbaciones para modificar E_{EF}

$$\Delta E_{EF} = \left\langle \Phi_{11}^{(A)} | V(12) | \Phi_{11}^{(A)} \right\rangle = \int d1d2 \Phi_{11}^{(A)*}(1,2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{11}^{(A)}(1,2) = \dots$$

y recordando que

$$\Phi_{11}^{(A)}(1,2) = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \Xi_{m_s=0}^{s=0}$$

y que $\langle \Xi_{m_s=0}^{s=0} | \Xi_{m_s=0}^{s=0} \rangle = 1$, se tiene

$$\begin{aligned} \Delta E_{EF} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \\ &= e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \end{aligned}$$

integral que representa la interacción electrostática entre las nubes de carga asociadas a los electrones. Para avanzar con rapidez en la resolución de las integrales de la interacción entre electrones se utiliza habitualmente la siguiente expresión:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{(r_{<})^k}{(r_{>})^{k+1}} \sum_{q=-k}^k (-1)^q Y_{-q}^k(\Omega_1) Y_q^k(\Omega_2)$$

donde $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ y $r_{>} = \max(r_1, r_2)$, los ángulos sólidos son $\Omega_i = \theta_i, \varphi_i$ y donde la convergencia en k está *garantizada* por el cociente $\frac{(r_{<})^k}{(r_{>})^{k+1}}$. Este tipo de expresiones reciben el nombre de desarrollos en ondas parciales ya que expresamos una función que depende de la diferencia $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ como una suma de productos de funciones de una partícula con buen momento angular. Cada sumando corresponde a funciones con momento angular orbital k y tercera componente $\pm q$. Para visualizar mejor esta idea supongamos que $r_1 > r_2$ y reescribamos el desarrollo como

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k (-1)^q \left(\frac{1}{r_1^{k+1}} Y_{-q}^k(\Omega_1) \right) (r_2^k Y_q^k(\Omega_2))$$

El hecho de que la serie sea infinita puede asustar un poco pero al insertarla en la integral anterior solo contribuye un número finito de términos. Al proceder así obtenemos

$$\Delta E_{EF} = e^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 |\varphi_{100}|^2 |\varphi_{100}|^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{(r_{<})^k}{(r_{>})^{k+1}} \sum_{q=-k}^k (-1)^q Y_{-q}^k(\Omega_1) Y_q^k(\Omega_2)$$

Hay una parte que sólo depende de los radios y que se extrae hasta las integrales radiales y otra que interviene sólo en las angulares.

$$\begin{aligned} \Delta E_{EF} &= e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{(r_{<})^k}{(r_{>})^{k+1}} \dots \\ &\dots \sum_{q=-k}^k (-1)^q \int d\Omega_1 Y_{0^*}^k(\Omega_1) Y_{-q}^k(\Omega_1) Y_0^0(\Omega_1) \int d\Omega_2 Y_{0^*}^k(\Omega_2) Y_{-q}^k(\Omega_2) Y_0^0(\Omega_2) \end{aligned}$$

Como $Y_0^0(\Omega_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$$\int d\Omega Y_{0^*}^k Y_{-q}^k Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int d\Omega Y_{0^*}^k Y_{-q}^k = \frac{\delta_{k0} \delta_{q0}}{\sqrt{4\pi}}$$

se llega a

$$\begin{aligned} \Delta E_{EF} &= e^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{(r_{<})^0}{(r_{>})^1} \\ &= e^2 \left\{ \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{1}{r_1} + \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{1}{r_2} \right\} \end{aligned}$$

Ahora, usando que

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}},$$

y llamando $\zeta = \frac{2Z}{a_0}$ tenemos

$$\Delta E_{EF} = 16e^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \left[\int_0^{\infty} dr_1 r_1 e^{-\zeta r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-\zeta r_2} + \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 e^{-\zeta r_1} \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2 e^{-\zeta r_2} \right]$$

Los dos sumandos que aparecen en el corchete anterior dan lugar al mismo resultado $\frac{5}{8\zeta^5}$

Así que

$$\Delta E_{EF} = 16e^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \frac{5}{4\zeta^5} = \dots = \frac{5}{4} Z E_I$$

$$E(1s^2) {}^1S = -Z^2 E_I + \Delta E_{EF} = -20.4eV$$

Este resultado debe compararse con $E_{EF}^{exp} = -24.58eV$. Un cálculo a orden superior en la perturbación puede mejorar la concordancia con el resultado experimental, pero el camino a seguir es aplicar el método variacional. Eso lo haremos más adelante.

Estados excitados: regla de HUND

Vamos a trabajar con los niveles excitados, pero sin resolver explícitamente las integrales, que son más complicadas⁴. Cuando $n_a = 1$ y $n_b = n$ tenemos varios subniveles posible caracterizados por l y s :

$$\Delta E_{1n;ls} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Phi_{1n;ls}^{(A)*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{1n;ls}^{(A)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

con $\Phi_{1n;ls}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1)) \Xi_{m_s}^s$ y donde el signo + va con $s = 0$ (parte espacial simétrica y de espín antisimétrica) y el signo - con $s = 1$ (función espacial antisimétrica y de espín simétrica) de modo que la función en su conjunto sea antisimétrica. Desarrollando

$$\begin{aligned} \Delta E_{1n;ls} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Phi_{1n;ls}^{(A)*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{1n;ls}^{(A)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1))^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1)) \end{aligned}$$

Donde hemos utilizado dos hechos:

1. La interacción (el operador) no depende del espín (queda sólo la integración en las coordenadas espaciales).
2. No depende de m porque el hamiltoniano (en este caso, la perturbación $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$) conmuta con el momento angular. Por eso hemos elegido el valor arbitrario $m = 0$.

Proseguimos:

$$\Delta E_{1n;ls} = e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \pm e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{nl0}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1)$$

Lo que se puede poner, utilizando una notación extendida, como suma ($s = 0$)/diferencia ($s = 1$) de dos integrales:

$$\Delta E_{1n;ls} = J_{nl} + (1 - 2s)K_{nl}, s = 0, 1$$

donde

$$\begin{aligned} J_{nl} &= e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ K_{nl} &= e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nl0}^*(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Por lo tanto la corrección consta de dos términos diferentes.

1. El primero representa la repulsión electrostática de las dos densidades ($\langle\langle$ nubes $\rangle\rangle$) de carga. A esta integral se la conoce con el nombre de *término directo*.

⁴El problema 5 trata de forma aproximada estas integrales

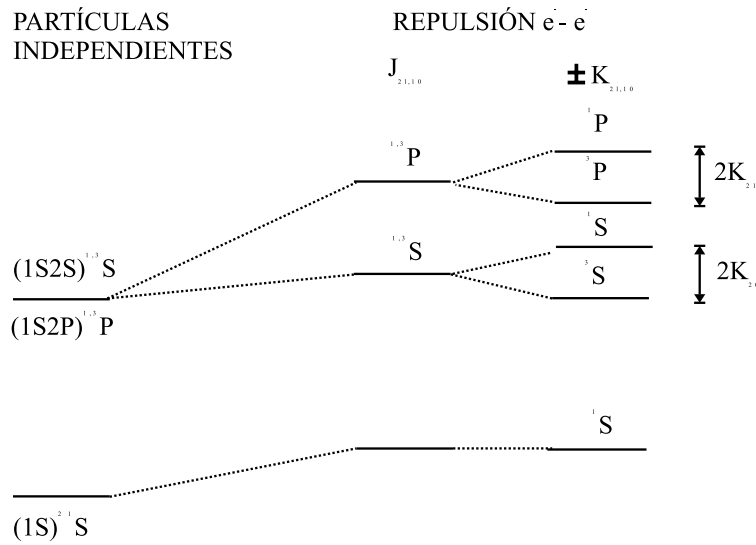


Figura 4.2: (derecha) partículas independientes. (izquierda) repulsión $e^- - e^-$.

- La segunda integral, denominada término de intercambio, no tiene una interpretación clásica sencilla y es consecuencia directa del principio de exclusión. Su nombre es debido a que proviene de la parte de la fdo en la que intercambiamos las coordenadas de las partículas. Tal como puede observarse en su definición depende de alguna forma del overlap de las funciones φ_{100} y φ_{nl0} .

La energía de todos los estados del He se escribe de esta forma con la excepción de los casos en que $n_a = n_b, s = 0$, casos en los que sólo hay integral directa. Ahora bien, de todos estos estados con $n_a = n_b$, sólo el fundamental forma parte del espectro discreto mientras que los demás corresponden a resonancias del continuo. Así, $\Delta E_{11,00} = \Delta E_{EF} = J_{00}$.

La primera integral J_{nl} es siempre positiva ya que el integrando es una cantidad definida positiva. Además, aparece con signo positivo por lo que su efecto fundamental es reducir la atracción que genera la carga central del núcleo sobre los electrones (reduce la energía con la que los electrones están ligados al núcleo). Otro hecho (esta vez no obvio) es que el valor de la integral directa se reduce a medida que aumentamos n .

Más complicado, ya que no se puede ver directamente, es que K_{nl} también es positiva, y en general menor que J_{nl} . Su efecto, al igual que el de la integral directa también disminuye con n . Ahora bien, esta integral aparece con signo menos para estados de espín $s = 1$ y con signo positivo para estados de espín $s = 0$. Así, para una configuración y l dados, los estados $s = 1$ tienen menor energía que los $s = 0$. Este hecho se conoce con el nombre de regla de HUND.

Justificación cualitativa: Apantallamiento

Con el objetivo de obtener una justificación cualitativa de los resultados anteriores intentemos hacernos una idea de como son las densidades de carga asociadas a los dos electrones. La figura de probabilidad radial indica que la zona donde es más probable encontrar al segundo electrón (la nube de carga del mismo) tiende a situarse fuera de la región que ocupa el primer electrón a medida que crece el número cuántico n . Podemos decir que la fdo del segundo electrón es menos penetrante en la zona donde es muy probable encontrar al electrón $1s$ según crece n . Por ello la interacción entre las dos <<nubes>> de carga es menor a medida que el segundo electrón se sitúa en niveles superiores. Existe, además un pequeño efecto por el cual para n la repulsión crece ligeramente con l . Es decir, para n dado la distribución de carga del segundo electrón está globalmente más cerca cuanto mayor es l . Esto permitiría explicar porque el valor de J_{nl} se reduce con n , y así las discrepancias entre los resultados experimentales y la aproximación de partículas no interactuantes

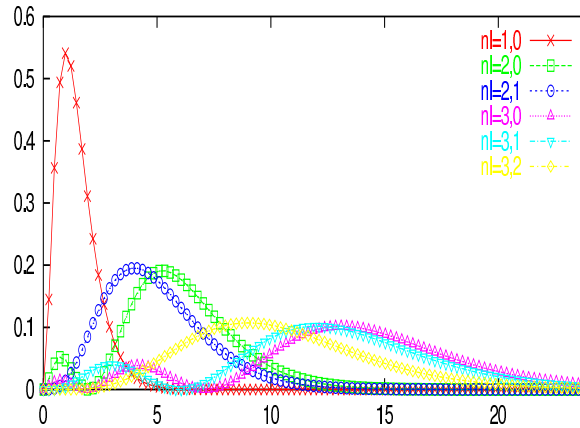


Figura 4.3: $\frac{R_{nl}}{a_0}$ vs. $\frac{r}{a_0}$ para 1s, 2s, 2p

se reducen a medida que pasamos a niveles superiores. También permite explicar cualitativamente porque dentro de los niveles con n fijo están menos ligados los subniveles de mayor l .

El origen de la regla de HUND está en que las fdo con espín $s = 0$ y $s = 1$ tienen partes espaciales con simetría de intercambio distinta. Dado que las fdo con $s = 1$ tienen su parte espacial antisimétrica, los dos electrones están más separados (3.6) que en las fdo con $s = 0$ cuya parte orbital es simétrica bajo intercambio. Precisamente por esta razón la repulsión electrostática que experimentan los dos electrones es mayor en este segundo caso, y por tanto, los estados con $s = 0$ (a igual configuración y valor de l) se encuentran menos ligados.

Otra forma distinta de mirar la repulsión entre los electrones consiste en introducir la idea de apantallamiento. A medida que la distribución de carga del electrón externo se desplaza hacia el exterior según crece n , el electrón interior apantalla más la carga nuclear. Podemos pensar que el electrón exterior <<viene>> una carga $Z_{ef} < Z = 2$. Entonces su energía de ligadura sería

$$E_{1n} = -\frac{(Z_{ef})^2 E_I}{n^2} > -\frac{Z^2 E_I}{n^2}$$

De alguna manera hemos substituido el efecto del término directo por una carga apantallada. Cuanto más externo se encuentra el segundo electrón más efectivo será el apantallamiento, esto es

$$Z_{ef} \rightarrow 1 \quad n \rightarrow \infty$$

Según esta discusión las energías de los niveles del He deberían parecerse cada vez más a las del H. ¿Es ésto cierto?.

4.2.4 Aplicación del método variacional

Hemos visto en la sección precedente 4.2.3 que después de efectuar un cálculo en teoría de perturbaciones a primer orden todavía subsiste una clara discrepancia entre el valor experimental de la energía del fundamental y la predicción teórica. En lugar de acudir a ordenes superiores vamos a mejorar nuestra predicción utilizando una aproximación variacional. Hablar de este método implica proponer una familia de fdo de prueba. Para ello vamos a tener en cuenta los siguientes argumentos:

1. La fdo $\Phi_{11,00}$ da lugar a una energía aceptable cuando se tiene en cuenta el hamiltoniano no relativista completo.
2. El efecto del apantallamiento es reducir la carga que ve el electrón más externo.

Aquí tu gráfico. Colabora con p42.org aportando figuras
colaboracion@p42.org

Figura 4.4: Gráfico de niveles del átomo de Helio (izquierda) desglosado según n y l . Se compara con los niveles del hidrógeno. El cero de energía es distinto en los dos casos y corresponde siempre a la energía del átomo ionizado. Woodgate pag. 85

Así podemos proponer una familia de soluciones de la forma

$$\Phi_v(Q; 1, 2) = \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2) \Xi_{m_s=0}^{s=0}$$

donde

$$\varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{Q}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{Qr}{a_0}\right\},$$

es la fdo del fundamental de un átomo hidrogenoide con carga Q . Si $Q = Z$ esta fdo sería la del electrón en el ion He^+ y por tanto la que hemos utilizado en el cálculo perturbativo. Por ello cumple

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Qe^2}{r}\right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) = -Q^2 E_I \varphi_{100}(Q; \mathbf{r})$$

El parámetro que barre la familia de fdo propuestas es la carga efectiva Q y el funcional de la energía se reduce, en realidad, a una función de dicho parámetro.

$$E[Q] = \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \Phi_v^*(Q; 1, 2) H \Phi_v(Q; 1, 2)$$

Como el hamiltoniano no depende del espín la integral anterior puede desarrollarse como

$$E[Q] = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_2) \left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2)$$

Vamos a separar el cálculo de la integral en tres partes:

$$\begin{aligned} 1. \quad I_1 &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_2) \left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1}\right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_1) \left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1}\right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1), \end{aligned}$$

pero

$$\begin{aligned} \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}\right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) &= \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Qe^2}{r}\right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) + \frac{(Q-Z)e^2}{r_1} \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) \\ &= -Q^2 E_I \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) + \frac{(Q-Z)e^2}{r_1} \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta las relaciones de ortonormalización de las fdo $\varphi_{100}(Q)$ y que el valor esperado $\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{Q}{a_0}$ obtenemos que

$$\begin{aligned} I_1 &= -Q^2 E_I + e^2 (Q - Z) \frac{Q}{a_0} \\ &= -(2QZ - Q^2) E_I \end{aligned}$$

donde hemos utilizado que $\frac{e^2}{a_0} = 2E_I$

2. Analogamente se tiene que $I_2 = I_1 = -(2QZ - Q^2) E_I$
3. El cálculo de la integral asociado al término repulsivo es idéntico al que hicimos en la sección 4.2.3 salvo que sustituimos Z por Q .

$$I_3 = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2) = \frac{5}{4} Q E_I$$

Reuniendo las tres contribuciones tenemos que la energía en función de la carga efectiva Q es

$$E[Q] = -\left(2(2QZ - Q^2) - \frac{5}{4}Q\right) E_I,$$

cuyo mínimo ocurre para $Q_0 = Z - \frac{5}{16} = 1.69$. Substituyendo este resultado en la ecuación anterior nos queda

$$E[Q_0] = -2Q_0^2 E_I = -2\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 E_I = -77.68 eV.$$

Si a esta energía le sumamos $E_I(He)$ para obtener el cero habitual nos queda

$$E_{EF}^{(Theor.)} = -23.29 eV.$$

La tabla que se muestra a continuación hace evidente el avance que hemos conseguido utilizando el método variacional en vez de la teoría de perturbaciones. Para llegar a un resultado equivalente usando perturbaciones habría que incluir ordenes muy superiores al primero. Además, nuestra familia de fdo variacionales es la más sencilla posible por lo que con pequeñas extensiones aún mejoraríamos notablemente el resultado.

	T.P.	M.V.	Exp.
$E(eV)$	-20.4	-23.29	-24.58

Más que en la bondad del acuerdo con el dato experimental quiero ahondar en lo que significa la solución variacional que hemos obtenido. Dicha fdo $\Phi_v(Q; 1, 2) = \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2) \Xi_{m_s=0}^{s=0}$ es autofunción del siguiente hamiltoniano de partícula independiente

$$\left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Q_0 e^2}{r_1} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Q_0 e^2}{r_2}\right) \Phi_v(Q_0; 1, 2) = -E[Q_0] \Phi_v(Q_0; 1, 2),$$

lo cual nos sugiere que (de forma aproximada) todo ocurre como si los dos electrones se moviesen independientemente en un potencial COULOMBIANO asociado a una carga distinta de la real. Se cumple que $Q_0 < Z = 2$ por lo que el efecto fundamental de un electrón sobre otro puede verse como un apantallamiento de la carga del núcleo. En este caso el apantallamiento es muy pequeño porque los dos electrones están en un nivel $1s$, y por tanto, muy próximos entre sí. Si repitiesemos este cálculo para algún estado excitado la carga efectiva resultante sería menor.

En general es posible substituir de forma aproximada el hamiltoniano real de una sistema de partículas que interactúan entre sí por otro de partícula independiente donde el potencial

Aquí tu gráfico. Colabora con p42.org aportando figuras
colaboracion@p42.org

Figura 4.5: Transiciones permitidas. Hay dos conjuntos de niveles impermeables entre sí. Cada uno da lugar a un espectro. Ambos espectros difieren poco entre sí, salvo por el primer nivel con $S = 0$.

que $\langle \langle ve \rangle \rangle$ cada partícula recoge de forma promediada las interacciones que ejercen las otras partículas. La forma de obtener este hamiltoniano efectivo es utilizar (como hemos hecho en este caso) el método variacional con fdo de prueba que sean productos antisimetrizados de fdo de una partícula .

4.2.5 Reglas de selección: Orto y Parahelio

La probabilidad de transición por unidad de tiempo entre los estados i y f mediada por la emisión/absorción de un fotón tiene una expresión totalmente análoga a la que hemos visto en el átomo de hidrógeno.

$$\frac{dP_{i \rightarrow f}}{dt} = \frac{8\pi^2 e^2}{\hbar^2} |W_{fi}|^2$$

donde

$$\begin{aligned} W_{fi} &= \langle \Phi_f(1,2) | r_1 + r_2 | \Phi_i(1,2) \rangle \\ &= \langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{m_{sf}}^{s_f} | r_1 + r_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{m_s}^s \rangle \\ &= \langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | r_1 + r_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \langle \chi_{m_{sf}}^{s_f} | \chi_{m_{sf}}^{s_i} \rangle \\ &= \langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | r_1 + r_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \delta_{s_f s_i} \delta_{m_{sf} m_{si}} \end{aligned}$$

Aparece, por tanto, una nueva regla de selección asociada al espín: $s_f = s_i$. No puede haber transiciones entre estados que tienen espín distinto. El resto de las reglas de selección se puede probar que siguen inalteradas:

La nueva regla de selección no es exacta debido a que las correcciones relativistas dependen del operador de espín y mezclan fdo con diferente valor de s . Sin embargo, como son correcciones extraordinariamente pequeñas podemos considerarla a todos los efectos como válida.

Por ello no se señalan transiciones (espontáneas) entre los estados $s = 0$ y $s = 1$. La probabilidad de las mismas es tan pequeña que los estados del He con s dado, decaen siempre a otros con el mismo espín. *Todo ocurre como si existiesen dos gases distintos, uno formado por los estados $s = 0$ llamado parahelio y, otro formado por los estados $s = 1$ denominado ortohelio.* De hecho durante mucho tiempo, antes de la introducción de la FC, se creyó en la existencia real de dos formas de helio.

Un fenómeno importante en espectroscopía es la existencia de estados distintos al fundamental y casi estables. Se llaman estados metaestables. En el He el estado $(1s2s)^3S$ sólo puede acceder al estado $(1s^2)^1S$ que posee menor energía. Como esta transición viola las reglas de selección $\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0$, la probabilidad correspondiente será muy pequeña y, la vida media del estado, por el contrario, muy larga. Otro ejemplo es el del estado $(1s2s)^1S$ que solo puede acceder al fundamental violando la regla $\Delta l = \pm 1$.

4.3 La molécula de H_2^+

4.3.1 Introducción: la aproximación de Born-Oppenheimer

Si los átomos pueden considerarse como agregados formados por un núcleo y varios electrones, las moléculas pueden considerarse como agregados de varios núcleos y electrones. Las moléculas son estables en su estado de energía más bajo. Es decir, es necesario aportar una cierta cantidad de energía para producir su disociación. Dado que la disociación en átomos es el proceso más común cuando aportamos suficiente energía al sistema, podríamos pensar que son estados ligados de varios átomos. Sin embargo, esta descripción deja fuera aspectos muy importantes de la estructura molecular.

La descripción mecanocuántica de una molécula es mucho más compleja que la de un átomo. Las moléculas más simples son aquellas que poseen dos núcleos (*moléculas diatómicas*) y entre ellas la más sencilla es el ión H_2^+ , que sólo contiene un electrón ligado. Pero incluso este sistema tan simple posee seis grados de libertad espaciales después de haber fijado su CM. Un ataque frontal del problema buscando soluciones numéricas de la ecS es posible en esta molécula, e incluso en otras más complejas, pero en este tema buscaremos soluciones aproximadas que nos permiten profundizar más en los aspectos físicos del problema.

Si despreciamos todos los efectos relativistas el hamiltoniano de una molécula con N_e electrones y N_n núcleos es

$$H = \sum_{a=1}^{N_n} T_a + \sum_{i=1}^{N_e} T_i + \sum_{1 \leq a < b \leq N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

donde

$$T_a = \frac{\mathbf{P}_a^2}{2M_a}, \quad T_i = \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e}$$

En estas ecuaciones los subíndices a, b recorren los diversos núcleos que forman la molécula mientras que los subíndices i, j numeran los electrones. Las masas de los núcleos las denotamos por M_a , su carga por Z_a y su posición (en el sistema de laboratorio) por \mathbf{R}_a . Análogamente \mathbf{r}_i es el vector de posición del i -ésimo electrón. En realidad todas las posiciones que aparecen en el hamiltoniano son relativas. Por ello introducimos la siguiente notación

$$\mathbf{R}_{ab} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b, \quad \mathbf{r}_{ia} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j,$$

y también

$$R_{ab} = |\mathbf{R}_{ab}|, \quad r_{ia} = |\mathbf{r}_{ia}|, \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$$

$$\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_a\}, \quad \mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$$

El hecho de que los núcleos sean muy pesados con respecto a los electrones permite simplificar notablemente el problema. Las fuerzas electromagnéticas que sienten núcleos y electrones son de un orden de magnitud muy similar por lo que los electrones se mueven muy deprisa comparado con los núcleos. En una primera aproximación los electrones ven a los núcleos fijos y son capaces

4.3. LA MOLÉCULA DE H_2^+

de alcanzar su situación de equilibrio antes de que estos varíen apreciablemente su posición. Por otra parte, se admite que los núcleos sólo sienten un campo promedio generado por los electrones en su rápido movimiento alrededor de ellos. *Esta aproximación recibe el nombre de aproximación adiabática molecular o de BORN-OPPENHEIMER.*

La ecS se escribe para un sistema de este tipo como

$$H\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Las ideas del párrafo anterior nos sugieren la siguiente factorización de la fdo.

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Resulta conveniente separar el hamiltoniano H en

$$H = H_n + H_e$$

donde

$$H_n = \sum_{a=1}^{N_n} T_a,$$

y por tanto

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i - \sum_i \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}}$$

Obsérvese que lo que llamamos hamiltoniano nuclear sólo contiene los términos de energía cinética mientras que la interacción coulombiana entre los núcleos la hemos dejado en H_e . Aparentemente se trata de una separación absurda pero, que no obstante, tiene su utilidad.

La idea de que los electrones ven moverse a los núcleos de forma extraordinariamente lenta la implementamos matemáticamente como

$$|\partial_{\mathbf{R}}\Phi_e|, |\partial_{\mathbf{R}^2}\Phi_e| \ll |\partial_{\mathbf{R}^2}\Phi_n|$$

Bajo estas condiciones podemos proceder como sigue.

$$H\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = (H_n + H_e)\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_e\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_n\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

y como H_e no contiene derivadas con respecto a las variables \mathbf{R} podemos escribir

$$H\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_n(\mathbf{R})H_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_n\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Ahora bien

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbf{R}^2}(\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) &= \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\partial_{\mathbf{R}^2}\Phi_n(\mathbf{R}) + \Phi_n(\mathbf{R})\partial_{\mathbf{R}^2}\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + 2\partial_{\mathbf{R}}(\Phi_n(\mathbf{R})) \cdot \partial_{\mathbf{R}}(\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) \\ &\simeq \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\partial_{\mathbf{R}^2}\Phi_n(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

con lo cual

$$H\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \simeq \Phi_n(\mathbf{R})H_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})H_n\Phi_n(\mathbf{R})$$

Así, la ecS se escribe de forma aproximada como

$$\Phi_n(\mathbf{R})H_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})H_n\Phi_n(\mathbf{R}) = E\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Dividiendo esta ecuación por Φ_n obtenemos

$$H_e \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left(E - \frac{1}{\Phi_n(\mathbf{R})} (H_n \Phi_n(\mathbf{R})) \right) \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

donde el paréntesis interno indica que H_n sólo actúa sobre al fdo de los núcleos.

La interpretación de esta ecuación es que el movimiento de los núcleos es tan lento comparado con el de los electrones, que para obtener la fdo de éstos podemos tomar las posiciones de los núcleos como parámetros. De esta forma resolvemos la ecS anterior para todas las posiciones \mathbf{R} posibles de los núcleos. Para cada una de esas posibilidades obtenemos una fdo $\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ y una energía $E_e(\mathbf{R})$. *Las funciones $E_e(\mathbf{R})$ (tenemos más de un autovalor por cada configuración \mathbf{R}) reciben el nombre de niveles electrónicos*

Si dividimos la ecS original por Φ_e y utilizamos la definición de $E_e(\mathbf{R})$ llegamos a

$$(H_n + E_e(\mathbf{R})) \Phi_n(\mathbf{R}) = E \Phi_n(\mathbf{R}),$$

ecuación que merece algunos comentarios. i) La energía de los electrones para cada configuración \mathbf{R} se convierte al pasar a la ecS de los núcleos en un potencial adicional que representa el campo medio que generan los electrones en su rápido movimiento alrededor de los núcleos. ii) Es la resolución de esta segunda ecuación la que nos permite obtener la energía real E del sistema así como la fdo completa.

Al sistema formado por las dos ecS

$$\begin{aligned} H_e \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= E_e(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ (H_n + E_e(\mathbf{R})) \Phi_n(\mathbf{R}) &= E \Phi_n(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

se le conoce como ecS en la aproximación de BORN-OPPENHEIMER.

4.3.2 Niveles electrónicos del ión H_2^+ .

El ión H_2^+ es la molécula más simple que existe al tratarse de un sistema a tres cuerpos. Está formado por dos protones y un único electrón ligado a los mismos. En el sr del CM este sistema posee seis grados de libertad y una vez fijados los dos núcleos el número de grados de libertad se reduce simplemente a tres. En esta sección vamos a ocuparnos de los niveles electrónicos de la molécula por lo que sólo consideraremos H_e . Introducimos la siguiente notación

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \frac{\mathbf{r}_1}{a_0} \\ \mathbf{q}_1 &= \frac{\mathbf{r}_{11}}{a_0} \\ \mathbf{q}_2 &= \frac{\mathbf{r}_{12}}{a_0} \\ \mathbf{Q} &= \frac{\mathbf{R}_{12}}{a_0} \end{aligned}$$

donde a_0 es el radio de la primera órbita de Bohr en el hidrógeno. Con esta notación⁵

$$H_e = -E_I \left\{ \partial_{\mathbf{q}_2}^2 + \frac{2}{q_1} + \frac{2}{q_2} - \frac{2}{Q} \right\}$$

Estudiemos el límite en que el electrón se halla muy próximo a uno de los protones y el otro protón se encuentra muy alejado. En estas circunstancias el sistema forma un átomo de hidrógeno más un protón aislado. En efecto

$$\begin{aligned} H_e &\rightarrow -E_I \left\{ \partial_{\mathbf{q}_i}^2 + \frac{2}{q_i} \right\} \\ \Phi_e &\rightarrow \varphi^{(i)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-q_i} \end{aligned} \quad Q, q_j \rightarrow \infty$$

donde si $i = 1$, entonces $j = 2$ y viceversa. Ahora bien, esto sólo es cierto cuando uno de los núcleos se encuentra muy alejado. En condiciones normales, donde los dos protones se hallarán

⁵Nótese que $\partial_{\mathbf{q}_i} = \partial_{\mathbf{r}_i}$ ya que $\mathbf{q}_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_i/a_0$ y en esta parte del problema las posiciones de los protones están fijadas.

a una distancia finita, deberemos tomar una fdo variacional que incluya al menos los orbitales atómicos de ámbos átomos. La forma funcional más sencilla es una combinación lineal de los dos, es decir

$$|\Phi_e^{(var)}\rangle = \alpha_1 |\varphi^{(1)}\rangle + \alpha_2 |\varphi^{(2)}\rangle$$

En este caso el funcional de la energía es simplemente una función de los dos coeficientes de mezcla α_i .

$$E[\Phi_e^{(var)}] = E[\{\alpha\}] = \frac{\langle \Phi_e^{(var)} | H_e | \Phi_e^{(var)} \rangle}{\langle \Phi_e^{(var)} | \Phi_e^{(var)} \rangle}$$

Para facilitar la aplicación del método variacional introducimos, una vez más, nueva notación.

$$H_{ij} = \langle \varphi^{(i)} | H_e | \varphi^{(j)} \rangle = \int d\mathbf{q} \varphi^{(i)} H_e \varphi^{(j)}, \quad S_{ij} = \langle \varphi^{(i)} | \varphi^{(j)} \rangle = \int d\mathbf{q} \varphi^{(i)} \varphi^{(j)},$$

⁶y en particular, tenemos

$$H_{12} = H_{21}, \quad S_{11} = S_{22} = 1, \quad S_{12} = S_{21} = S$$

Si pasamos la norma de la fdo variacional al primer miembro y expresamos todo en términos de estas nuevas cantidades

$$E[\{\alpha\}] \{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 2\alpha_1\alpha_2 S\} = \{\alpha_1^2 H_{11} + \alpha_2^2 H_{22} + 2\alpha_1\alpha_2 H_{12}\},$$

y variando con respecto a los dos coeficientes de mezcla llegamos a que en un extremo donde $\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0$, se cumple

$$\begin{aligned} E \{\alpha_1 + \alpha_2 S\} &= \{\alpha_1 H_{11} + \alpha_2 H_{12}\} \\ E \{\alpha_1 S + \alpha_2\} &= \{\alpha_1 H_{12} + \alpha_2 H_{22}\} \end{aligned}$$

que en forma matricial da lugar a la siguiente ecuación de autovalores

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix},$$

ó pasando todo al primer miembro

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0$$

Antes de resolver formalmente el problema de autovalores veamos las expresiones explícitas de S y de los elementos de matriz H_{ij} . Estas expresiones son

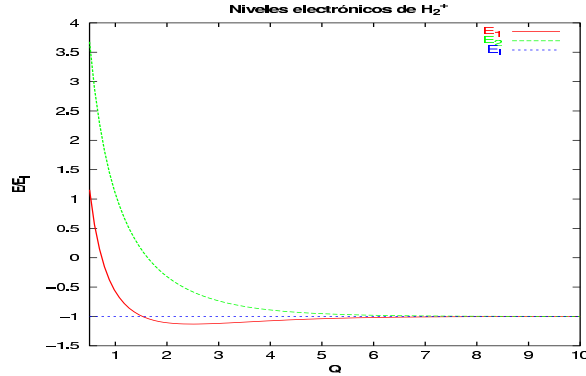
$$S = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} \varphi^{(2)} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d\mathbf{q} e^{-(q_1+q_2)} = e^{-Q} \left\{ 1 + Q + \frac{1}{3} Q^2 \right\},$$

$$H_{11} = H_{22} = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} H_e \varphi^{(1)} = -E_I \left\{ 1 - \frac{2}{Q} e^{-2Q} (1 + Q) \right\},$$

$$H_{12} = H_{21} = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} H_e \varphi^{(2)} = -E_I \left\{ S + 2e^{-Q} (1 + Q) - \frac{2}{Q} S \right\}.$$

La ecuación anterior posee solución distinta de la idénticamente nula si y solo si el siguiente determinante es cero

⁶No aparecen signos de conjugación compleja porque todas las fdo son reales


 Figura 4.6: Niveles electrónicos del ión H_2^+ .

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0,$$

ecuación que tiene como soluciones posibles

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}, \\ E_2 &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}, \end{aligned}$$

que escritas en función de Q y E_I quedan

$$E \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = -E_I \frac{1 - \frac{2}{Q}(1+Q)e^{-2Q} \pm \left\{ \left(1 - \frac{2}{Q}\right)(1+Q + Q^3/3)e^{-Q} + 2(1+Q)e^{-Q} \right\}}{1 \pm (1+Q + Q^3/3)e^{-Q}}$$

Al substituir estas dos soluciones en la ecuación matricial resultan las siguientes combinaciones de valores de los coeficientes α_i .

$$\begin{aligned} E_1 &\rightarrow \alpha_1 = \alpha_2 \\ E_2 &\rightarrow \alpha_1 = -\alpha_2 \end{aligned}$$

y en consecuencia las fdo convenientemente normalizadas son

$$\begin{aligned} |\Phi_{e1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \{|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle\} \\ |\Phi_{e2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \{|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle\} \end{aligned}$$

Análisis de los resultados

La figura 4.6 presenta los valores de E_1 y E_2 como funciones de la distancia internuclear Q . Como puede observarse E_2 siempre está situado sobre la línea que caracteriza a la energía $-E_I$. Sólo E_1 desciende, para ciertos valores de Q , por debajo de dicha energía, que caracteriza al sistema formado por un átomo de hidrógeno y el protón restante infinitamente alejado. Para esos valores de Q resulta energéticamente favorable formar un sistema de tres partículas ligadas, el ión H_2^+ . De hecho si dejamos que el sistema evolucione, este tenderá a que los protones se situen a una distancia igual a la del mínimo de E_1 . Esta distancia ocurre para $Q_m \simeq 2.5(R \simeq 1.25A)$ y el defecto de energía con respecto a $-E_I$ resulta ser $\Delta E = -0.13E_I \simeq -1.76eV$. El nivel electrónico E_1 recibe el nombre de *nivel ligante* y su fdo es simétrica con respecto al intercambio de $\varphi^{(1)}$ por $\varphi^{(2)}$. El segundo nivel que hemos obtenido, E_2 , se llama *antiligante* y su fdo es antisimétrica bajo en intercambio de los orbitales atómicos. Las dos figuras siguientes son una representación parcial

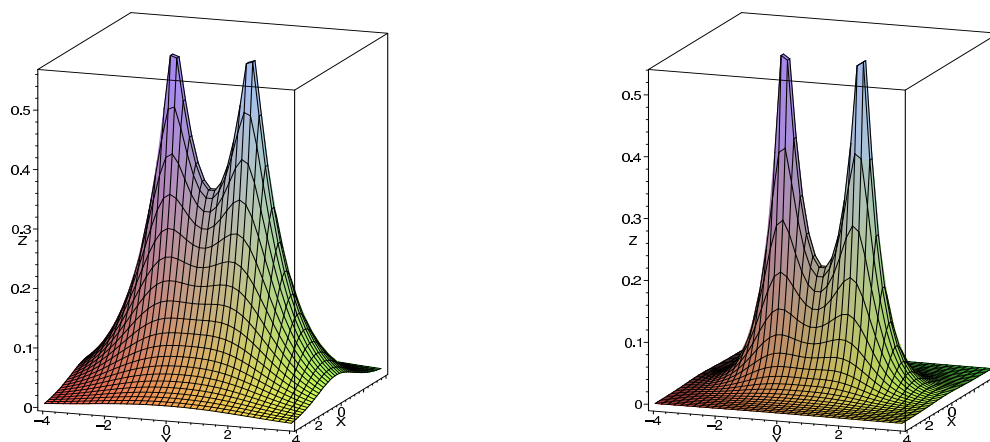


Figura 4.7: Izda.) Valores de Φ_{e1} en el plano xy suponiendo que los dos protones están fijos en $y = Q/2$ e $y = -Q/2$. Dcha.) Valores de la densidad asociada a Φ_{e1} en el plano xy .

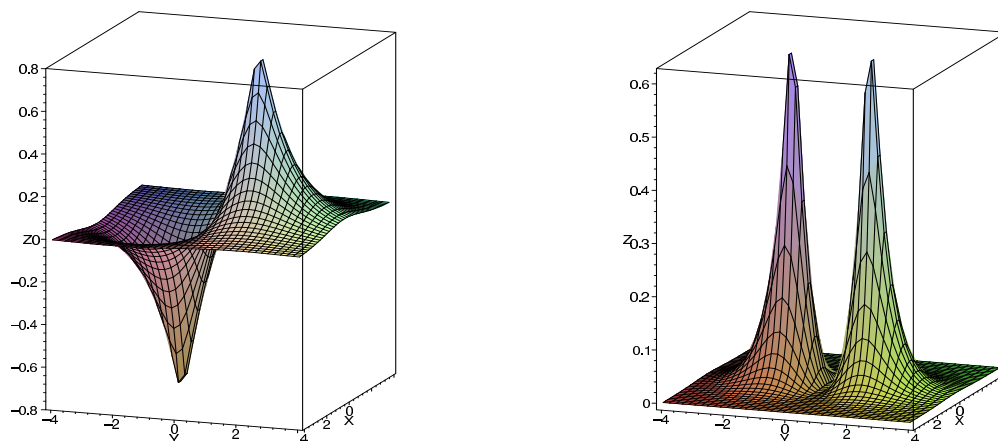


Figura 4.8: Izda.) Valores de Φ_{e2} en el plano xy suponiendo que los dos protones están fijos en $y = Q/2$ e $y = -Q/2$. Dcha.) Valores de la densidad asociada a Φ_{e2} en el plano xy .

de las fdo y densidades asociadas a los dos niveles electrónicos que hemos obtenido. En concreto, suponemos que los dos núcleos se encuentran fijos en las posiciones $y = Q_m/2$ e $y = -Q_m/2$ y representamos los valores de las fdo y densidades asociadas sólo en el plano xy .

Experimentalmente se conoce que la distancia internuclear de equilibrio es aproximadamente igual a $1A$ y el defecto de energía igual $-2.8eV$. Habitualmente la fdo que utilizamos en el método variacional es sólo una aproximación que nos proporciona una cota superior a la verdadera energía. En nuestro caso uno de los defectos de la fdo que utilizamos es que no tiende a la fdo del He ionizado cuando $R \rightarrow 0$. En efecto, cuando esto ocurre tenemos

$$\begin{aligned} \Phi_{e1} &\rightarrow \varphi^{(1)} \sim e^{-q_1} \\ E_1 - \frac{e^2}{R_{12}} &\rightarrow -3E_I \quad Q \rightarrow 0, \end{aligned}$$

es decir, que la fdo tiende a la del átomo de hidrógeno y la energía de interacción del electrón con los dos protones es $-3E_I$. Sin embargo, la expresión de la fdo del He^+ es proporcional a e^{-2q_1} y la energía del electrón es $-4E_I$. Para mejorar nuestra fdo podemos añadir como un parámetro variacional más, la carga efectiva asociada a cada núcleo de modo que ahora

$$|\Phi_e^{(var)}\rangle = \alpha_1 |\varphi^{(1)}(Z)\rangle + \alpha_2 |\varphi^{(2)}(Z)\rangle,$$

donde

$$\varphi^{(i)}(Z) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zq_i}$$

Cuando utilizamos esta fdo de prueba que tiene como parámetros variacionales α_1, α_2 y Z obtenemos una distancia de equilibrio $Q_m \simeq 2$ y un defecto de energía $\Delta E \simeq -2.35eV$.

Aunque hemos mejorado notablemente los resultados aún estamos lejos del resultado experimental. Para entender mejor lo que pasa supongamos que formamos el ión H_2^+ acercando lentamente un protón a un átomo de hidrógeno. A medida que el protón se acerca su campo eléctrico tiende a deformar debilmente al principio, con mayor intensidad cuando su proximidad es grande, la distribución de carga del electrón alrededor del otro núcleo. En nuestro modelo no hemos tenido en cuenta este fenómeno ya que hemos supuesto que el electrón está en un orbital $1s$ con simetría esférica en todo momento. Una forma de superar la limitación anterior es utilizar orbitales híbridos. Estos consisten en superposiciones lineales de orbitales $1s, 2p$, etc. Por ejemplo

$$\varphi^{(i)}(Z) = \varphi_{1s}^{(i)}(Z) + \sigma \varphi_{2p}^{(i)}(Z)$$

En este cálculo variacional los parámetros a variar para llegar al mínimo son $\alpha_{1,2}, Z$ y σ . La nueva forma de la fdo conduce a unos resultados excelentes ya que obtenemos $Q_m \simeq 2$ y $\Delta E \simeq -2.73eV$.

4.3.3 Enlace covalente vs. enlace iónico

La aparición de la mecánica cuántica permitió llegar a una comprensión más profunda del enlace químico. Ésta requiere una comprensión previa de la estructura de los átomos y aunque en este curso no hemos estudiado átomos más complejos que el de He , supondremos que el lector posee algunos conocimientos cualitativos adquiridos en la asignatura de Química.

Antes de 1925 se habían desarrollado algunas teorías parciales del enlace químico que explicaban su existencia en el caso de moléculas heteropares, formadas por átomos de diferente especie. Estas teorías se basan en el concepto de electronegatividad. Por ejemplo, los átomos alcalinos (primera columna de la tabla periódica) son electropositivos debido a la tendencia que tienen a desprenderse de su electrón menos ligado para formar una estructura muy estable como la de los gases nobles. Lo contrario le sucede a los átomos de la penúltima columna de la tabla periódica, como el Cl , para los que capturar un electrón adicional supone adquirir una gran estabilidad ya que pasa a tener una estructura electrónica como la del Ar . Decimos que estos átomos son electronegativos. A partir de estas ideas, el enlace químico de la molécula de $CLNa$ se explica

porque bajo ciertas condiciones de proximidad el átomo de Na cede su último electrón al átomo de Cl convirtiéndose ámbos en iones. De esta manera cada uno de ellos adquiere una estructura electrónica muy estable, pero el precio a pagar es el de una atracción electrostática entre ámbos que liga la molécula. Existen muchos ejemplos de moléculas iónicas como la de PH_3 . En este caso el fósforo, que es electronegativo, captura los tres electrones de los hidrógenos pasando a tener una estructura tipo Ar . En ocasiones el P puede actuar como electropositivo cuando se combina con átomos más electronegativos como, por ejemplo, el Cl . En la molécula PCl_5 , éste átomo cede cinco electrones, uno a cada cloro, pasando a tener una estructura electrónica como la del neón.

La teoría precuántica del enlace iónica era muy cualitativa y sólo con la aparición de la mecánica cuántica se pudo dar resultados cuantitativos. Por otro lado es totalmente incapaz de explicar la existencia de moléculas homopolares como las de H_2 , N_2 , O_2 , ... Para entender como se forma el enlace en estas moléculas revisemos los resultados obtenidos para el ión H_2^+ . En concreto es muy instructivo fijarse en la enorme diferencia que existe entre el orbital ligante y el antiligante. El primero es simétrico con respecto al plano xz mientras que el segundo es antisimétrico lo cual implica que la probabilidad de encontrar al electrón entre los dos núcleos sea muy pequeña. En realidad, en el orbital antiligante la probabilidad de presencia del electrón es grande en las proximidades de uno u otro protón y es nula justo en el plano de simetría xz . Por ello podemos pensar que en este orbital el electrón se halla cerca de uno de los protones y nunca del otro. Por el contrario el electrón pasa una buena parte del tiempo entre los dos núcleos cuando el sistema se encuentra en el orbital ligante y precisamente por ello apantalla parcialmente la repulsión entre los dos núcleos. Es esta tendencia a compartir el electrón entre los dos núcleos y el apantallamiento asociado lo que explica la formación de este ión así como la de las moléculas homopolares que hemos citado. Este tipo de enlace se llama covalente.

4.3.4 El movimiento de los núcleos

La aproximación de BORN-OPPENHEIMER nos permitió separar la ecS de una molécula en un sistema de dos ecuaciones. La primera, conocida como ecuación electrónica, nos proporciona la energía potencial $E_e(\mathbf{R})$ en la que se mueven los núcleos de forma que la segunda ecuación ó ecuación nuclear se escribe

$$\{H_n + E_e(\mathbf{R})\} \Phi_n(\mathbf{R}) = E \Phi_n(\mathbf{R})$$

En el caso de una molécula diatómica el hamiltoniano H_n , que solo contiene los términos de energía cinética, se escribe

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \partial_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \partial_{\mathbf{R}_2}^2,$$

y dado que la energía de traslación de la molécula como un todo no nos interesa, separamos los grados de libertad relativos de los del CM. Para ello definimos

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{12} &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \\ \mathbf{R}_{cm} &= \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \end{aligned}$$

A lo largo de esta sección utilizaremos muy a menudo la expresión de \mathbf{R}_{12} en coordenadas esféricas

$$\mathbf{R}_{12} = (\mathcal{R}, \Omega).$$

Al efectuar esta transformación podemos escribir

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \partial_{\mathbf{R}_{cm}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \partial_{\mathbf{R}_{12}}^2, \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2},$$

de forma que al pasar al sr del CM y expresar la energía cinética en coordenadas esféricas nos queda

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\mathcal{R}} \partial_{\mathcal{R}^2}^2 \mathcal{R} + \frac{\hbar^2}{2\mu \mathcal{R}^2} \mathbb{I}^2,$$

donde I es el momento angular relativo del núcleo 1 con respecto al núcleo 2. Introduciendo este resultado en la ecS nuclear, tenemos

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\mathcal{R}} \partial_{\mathcal{R}^2}^2 \mathcal{R} + \frac{\hbar^2}{2\mu \mathcal{R}^2} I^2 + E_e(\mathcal{R}) \right\} \Phi_n(\mathcal{R}, \Omega) = E \Phi_n(\mathcal{R}, \Omega)$$

Proponemos una solución de la forma

$$\Phi_n(\mathcal{R}, \Omega) = \frac{U(\mathcal{R})}{\mathcal{R}} Y_m^i(\Omega),$$

que tras sustituirla más arriba permite llegar a la ecuación radial

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_e(\mathcal{R}) + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mu \mathcal{R}^2} \right\} U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R})$$

Recordemos, una vez más, que los niveles electrónicos $E_e(\mathbf{R})$ constituyen el pozo de energía potencial en el que se mueven los dos núcleos. En el caso de los niveles electrónicos más bajos que producen enlace químico, el potencial anterior posee un mínimo local para una cierta distancia \mathcal{R}_m . Para obtener las primeras soluciones de la ecuación precedente suele ser habitual desarrollar en serie de potencias E_e alrededor de \mathcal{R}_m . Si procedemos de esta forma tenemos

$$E_e(\mathcal{R}) = E_e(\mathcal{R}_m) + \left(\frac{dE_e}{d\mathcal{R}} \right)_{\mathcal{R}_m} (\mathcal{R} - \mathcal{R}_m) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_e}{d\mathcal{R}^2} \right)_{\mathcal{R}_m} (\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \dots$$

Como E_e tiene un mínimo en \mathcal{R}_m se cumple que $\left(\frac{dE_e}{d\mathcal{R}} \right)_{\mathcal{R}_m} = 0$ y si llamamos $K = \left(\frac{d^2 E_e}{d\mathcal{R}^2} \right)_{\mathcal{R}_m}$ y $E_{e0} = E_e(\mathcal{R}_m)$, resulta que el potencial electrónico se confunde de forma bastante aproximada con el de un oscilador. Por lo tanto la ecuación radial puede escribirse de la siguiente forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_{e0} + \frac{1}{2} K (\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mu \mathcal{R}^2} \right\} U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R})$$

Consideremos primero el caso $i = 0$, que se caracteriza porque los núcleos realizan simplemente un movimiento oscilatorio sin rotar uno con respecto al otro. En este caso la ecuación radial se reduce a la de un oscilador armónico y por tanto las energías vienen dadas por

$$E = E_{e0} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \{0, 1, \dots\}, \quad \hbar\omega = \sqrt{\frac{\hbar^2 K}{\mu}}$$

Ya que $K = \left(\frac{d^2 E_e}{d\mathcal{R}^2} \right)_{\mathcal{R}_m} = \frac{E_I}{a_0^2} \frac{d^2}{dQ^2} \{\dots\}_{Q_m} \approx \frac{1}{10} \frac{E_I}{a_0^2}$, el orden de magnitud de las energías de vibración será

$$\hbar\omega \approx \sqrt{\frac{\hbar^2 E_I}{10\mu a_0^2}} = \sqrt{\frac{E_I}{10} \frac{m_e^2 e^4}{\mu \hbar^2}} = \sqrt{\frac{1}{5} \frac{m_e}{\mu}} E_I \approx 10^{-2} E_I,$$

donde hemos usado que $\frac{m_e}{\mu} \simeq 10^{-3}$. En comparación con estos valores las energías asociadas al término de rotación son claramente menores ya que

$$\left\langle \frac{\hbar^2}{2\mu \mathcal{R}^2} \right\rangle \approx \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} = \frac{m_e}{\mu} E_I \approx 10^{-3} E_I.$$

Precisamente por esta razón podemos efectuar una aproximación adicional que afecta exclusivamente al término rotacional y que consiste en substituir \mathcal{R} por su valor en el mínimo \mathcal{R}_m . Por otro lado la cantidad $\mu \mathcal{R}_m^2$ es precisamente el momento de inercia \mathcal{I} de la partícula relativa con lo cual se suele escribir la ecuación radial como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_{e0} + \frac{1}{2} K (\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mathcal{I}} \right\} U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R}).$$

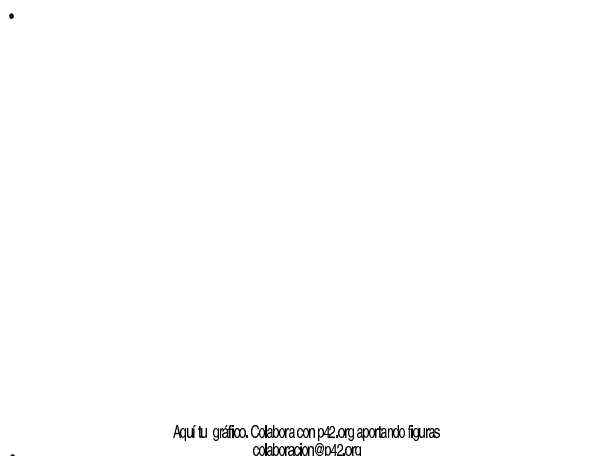


Figura 4.9: Espectro completo de niveles de energía de H_2^+ .



Figura 4.10: Espectro electrónico de la molécula de Hg_2 .

Finalmente podemos escribir las energías del espectro molecular como

$$E = E_{e0} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2I}, \quad n, i \in \{0, 1, 2, \dots\}$$

El valor de la energía de un nivel molecular consta siempre de tres contribuciones. La más importante es la energía electrónica que viene dada por el mínimo del nivel electrónico. En el caso de la molécula H_2^+ sólo existe un nivel electrónico ligante por lo que sólo existe también un valor E_{e0} . En moléculas más complejas podemos tener un conjunto formado por varios valores E_{e0} . Por cada nivel electrónico podemos tener una infinidad de niveles vibracionales según sea $n = 0, 1, \dots$, y por cada nivel vibracional existe una red más tupida de niveles rotacionales. La figura muestra de forma esquemática el espectro molecular del ion de la molécula de H_2 . La parte radial de la fdo es la característica de un oscilador armónico por lo que no merece la pena que la escribamos.

La figura 4.10 muestra el diagrama de los niveles electrónicos conocidos de la molécula diatómica del mercurio. En realidad se representa el defecto de energía con respecto al valor $-Z_{Hg}^2 E_I = -6400 E_I$. Como puede observarse la distancia típica entre niveles electrónicos es del orden del eV mientras que dentro de cada nivel electrónico la separación entre niveles vibracionales (que no se representan) es mucho menor y, aún más pequeña, entre niveles rotacionales

Aquí tu gráfico. Colabora con p42.org aportando figuras
colaboracion@p42.org

Figura 4.11: Niveles electrónicos asociados a los tipos básicos de moléculas

para cada nivel vibracional.

4.3.5 Tipos básicos de moléculas

En la naturaleza aparecen tres tipos de moléculas que se diferencian fácilmente a partir de la forma de las curvas de sus niveles electrónicos ligados. La figura 4.11 muestra los tres tipos de curvas de potencial correspondientes. Las moléculas en sentido estricto son las que tienen curvas de potencial tipo (a) y vienen caracterizadas por energías de ligadura del orden del eV y distancias interatómicas del orden de $1A$. En estos casos los núcleos están ligados por verdaderas fuerzas de valencia, bien de origen iónico, bien de tipo covalente. Las moléculas que presentan curvas de tipo (b) reciben el nombre de moléculas de van der Waals. Su curva de potencial es muy poco profunda lo que da lugar a energías de ligadura del orden de $0.1eV$ y con su mínimo situado a distancias que oscilan entre $3 - 5A$. En ocasiones no se consideran como verdaderas moléculas en la literatura científica. Sus átomos se atraen débilmente debido a los pequeños dipolos eléctricos que se forman debido a la presencia de la carga de los átomos próximos. El tercer tipo viene caracterizado por curvas de tipo (c). No son en ningún caso verdaderas moléculas. Obsérvese que su curva de potencial es siempre positiva y decreciente lo que da lugar sólo a fuerzas repulsivas. Se trata en realidad de estados de colisión de dos o más átomos que se comportan como lo haría una verdadera molécula en un estado muy excitado.

4.4 Problemas

4.4.1 Enunciados

- [A] Utilice la tabla con las energías del espectro discreto del He y
 - obtenga la longitud de onda asociada a la transición $(1s2p)^1P \rightarrow (1s^2)^1S$.
 - determine la transición correspondiente a la línea roja de 6678Å.
 - encuentre la transición asociada a la línea amarilla de 5785Å.
- [A] Utilizando la aproximación de partícula independiente y el concepto de apantallamiento, intente obtener la energía del estado fundamental del helio y da el valor de la carga efectiva que "ve" cada electrón. *Dato:* $E_{EF}(He) = -24.58eV$. Tomamos como cero la energía del helio ionizado: $E_{EF}(He^+) = -54.4eV$.
- [A] Calcule el momento magnético asociado a los niveles de energía más bajos del parahelio y del ortohelio. El momento magnético lo definimos como

$$\mathcal{M} = \frac{\mu_B}{\hbar} \left\langle \Phi_{1n;lm_l=l,sm_s=s} \left| \sum \mathcal{L}_{z_i} + g_s \sum \mathcal{S}_{z_i} \right| \Phi_{1n;lm_l=l,sm_s=s} \right\rangle$$

- [A] Calcule el radio cuadrático medio del estado fundamental del He y a partir de él obtenga una estimación del tamaño de este átomo. El radio cuadrático medio se define como $r_{qm} = \langle \sum r_i^2 \rangle$.
- [T] Obtenga una estimación de las energías de los niveles $(1s, nx(l))X(l)$ del He, despreciando la integral de intercambio y resolviendo de forma semicuantitativa la integral directa.
- En la molécula de HCl se observa un cierto número de líneas de absorción cuyas energías (en cm^{-1}) son: 83.03, 103.73, 124.30, 145.03, 165.51 y 185.86. ¿Se trata de transiciones electromagnéticas asociadas al espectro vibracional o al rotacional?. En el primer caso ¿cuál es la frecuencia característica?. En el segundo ¿cuál es el momento de inercia y qué valores del momento angular les corresponden?.
nota: En las transiciones entre niveles moleculares asociados al mismo nivel electrónico se cumplen las siguientes reglas de selección: $\Delta n = \pm 1$, $\Delta i = \pm 1$.
- Considere la energía de una molécula en la aproximación

$$E = E_{0e} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu\mathcal{R}^2}i(i+1).$$

Encuentre la posición en que la energía es mínima y calcule el momento de inercia utilizando la nueva posición de equilibrio. Demuestre que en estas condiciones la energía rotacional es de la forma

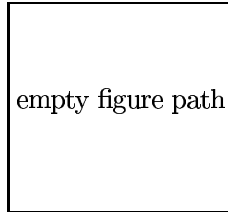
$$E_{rot} = Ai(i+1) + B[i(i+1)]^2 + \dots$$

- Un nivel electrónico ligante puede describirse mediante el llamado potencial de MORSE

$$E_e(\mathcal{R}) = A \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{R} - \mathcal{R}_0}{B}\right) \right]^2 - 1 \right\}$$

- Explique el significado de los parámetros del pozo y haga un dibujo aproximado del mismo.
- Si $A = 10eV$ y $\mathcal{R}_0 = 1\text{Å}$ obtenga B a partir de la energía vibracional de punto cero que vale $0.5eV$.

9. La figura muestra la energía potencial del nivel ligante de dos moléculas diatómicas homonucleares que poseen la misma masa reducida. Se pide que determine:
- ¿Cuál de ellas viene caracterizada por una mayor distancia internuclear?.
 - ¿Cuál de ellas posee mayor energía vibracional de punto cero?.
 - ¿En cuál de ellas es mayor el momento de inercia?.



4.4.2 Algunas soluciones

- Para obtener la energía del fundamental utilizamos $n_a = n_b = 1$ ya que suponemos los dos electrones en el mismo nivel. La expresión de la energía en la aprox. de partícula independiente es

$$E_{n_a n_b} = -\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right) Z^2 E_I + E_I (He^+) = -\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right) Z^2 E_I + 54.4eV$$

Para el fundamental

$$E_{11} = -Z^2 E_I + 54.4eV$$

Aquí no hemos tenido en cuenta el apantallamiento. Para hacerlo sustituimos $Z = 2$ por una cierta Z_{ef} y así:

$$E_{EF} = -2E_I Z_{ef}^2 + 54.4eV = -24.58eV$$

Despejando la carga efectiva obtenemos

$$Z_{ef} = 1.7$$

es decir, que cada uno de los dos electrones “ve”, por culpa de la presencia del otro, no 2 protones, sino 1.7. Este resultado es muy parecido al que obtenemos con el método variacional:

$$Z_{ef} = Z - \frac{5}{16}$$