

Tema 9 .- Átomos Polieletrónicos

9.1. El átomo de helio

9.2. Espín electrónico

9.3. Principio de antisimetría

9.4. Determinantes de Slater

9.5 Método de variaciones

9.6 El método de Hartree-Fock*

*

*(este curso no se exigirá dentro del temario, pero se recomienda su lectura para comprender en más profundidad el concepto de orbital y la forma en que se llega a ellos en sistemas multieletrónicos)

“Química Física”. Thomas Engel y Philip Red. Pearson, Addison Wesley. (2006).

9.1 El átomo de Helio

La ecuación de Schrödinger no se puede resolver analíticamente para átomos que contienen más de un electrón, debido al término de repulsión electrón–electrón en la energía potencial. En su lugar, se pueden usar métodos numéricos aproximados para obtener las funciones propias y los valores propios de la ecuación de Schrödinger para átomos polieletrónicos. Cuando se analiza un átomo polieletrónico aparecen nuevas cuestiones que no se han considerado, incluyendo la indistinguibilidad de los electrones, el espín del electrón y la interacción entre los momentos magnéticos orbital y de espín. La toma en consideración de estas cuestiones da pie a una serie de nuevos números cuánticos de los estados de los átomos polieletrónicos y al agrupamiento de esos estados en niveles y términos.

La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno se puede resolver analíticamente porque este átomo solamente tiene un electrón. La complejidad de la resolución de la esta ecuación en sistemas polieletrónicos se puede ilustrar usando el átomo de He.

Centrando el sistema de coordenadas en el núcleo, la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{e1}} \nabla_{e1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{e2}} \nabla_{e2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

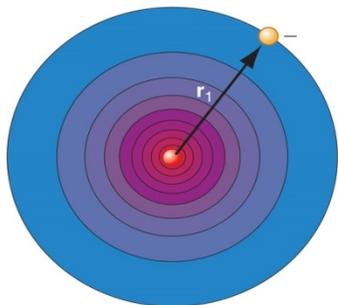
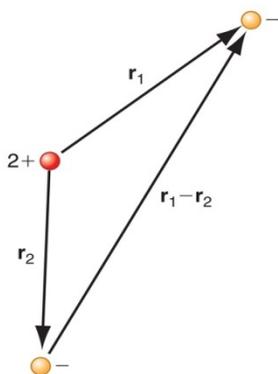
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

donde ∇_{e1}^2 es la parte del operador que está asociada con la energía cinética de cada uno de los dos electrones, expresada en coordenadas esféricas. Los últimos tres términos del operador son los operadores energía potencial para la atracción electrón–núcleo y la repulsión electrón–electrón. Las variables $r_1 = |\mathbf{r}_1|$, $r_2 = |\mathbf{r}_2|$ y $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ se muestran en la Figura adjunta. Las funciones propias de la ecuación de Schrödinger dependen de las coordenadas de ambos electrones. Este problema al que nos enfrentamos es la resolución de la dinámica de un conjunto de tres (caso del He) o más partículas que interactúan entre sí. Ello se convierte en un problema para el que no dispone de soluciones analíticas y por tanto habrá que resolverlo de forma aproximada. Esta situación no es única de la Mecánica Cuántica, sino que también es una limitación en Mecánica Clásica, apesar de lo cual las trayectorias de móviles complejos sometidos a diferentes interacciones, como es el caso de las cápsulas espaciales se pueden resolver de forma adecuada mediante técnicas aproximadas.

Pese a ser cierto desde una perspectiva matemática, también sabemos que los electrones de diferentes orbitales atómicos tienen muy diferentes propiedades. Así los electrones de valencia están implicados en los enlaces químicos, y los electrones internos de core no. Por tanto, tiene sentido factorizar la función propia polielectrónica en términos de funciones monoeléctricas que describan los orbitales individuales, cada uno de los cuales depende sólo de las coordenadas de un electrón. Esto se denomina aproximación orbital. En esta aproximación, las funciones propias polielectrónicas de la ecuación de Schrödinger se expresan como un producto de orbitales de un electrón:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n)$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.

Esto no es equivalente a decir que todos los electrones son independientes unos de otros porque, como veremos, la forma funcional de cada $\Phi_n(\mathbf{r}_n)$ está influenciada por cada uno de los otros electrones. Los orbitales de un electrón $\Phi_n(\mathbf{r}_n)$ son muy similares a las funciones $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ obtenidas para el átomo de hidrógeno y que se etiqueta con índices tales como $1s$, $2p$ y $3d$. Como demostraremos más adelante la función de ondas $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ debe escribirse como una suma de términos, como el que se muestra en la ecuación anterior, en lugar de con un único término.

Cada uno de los $\Phi_n(\mathbf{r}_n)$ está asociado con una energía orbital de un electrón ϵ_n .

La aproximación orbital permite que una función de onda polielectrónica se escriba como un producto de funciones de onda monoeléctricas. Esto simplifica mucho el proceso de resolución de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, surge un problema añadido al resolver esta ecuación. Debido a que la forma del término de repulsión electrón-electrón, $e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij}$, la ecuación de Schrödinger

no se puede resolver analíticamente y hay que usar métodos numéricos. Para que esos métodos sean efectivos se tienen que hacer aproximaciones adicionales, más allá de la aproximación orbital. Quizás la más importante de estas aproximaciones es que no se puede incluir, fácilmente, lo que los electrones hacen naturalmente en un átomo polielectrónico, a saber, tener una dinámica correlacionada con el resto de electrones del átomo, es decir, tener en cuenta la superposición de interacciones repulsivas interelectrónicas. Esto es lo que se conoce como correlación electrónica. Dicha correlación electrónica asegura que se minimiza la repulsión entre los electrones, los métodos numéricos tratables para resolver la ecuación de Schrödinger basados en la aproximación

orbital suponen que los electrones se mueven independientemente unos de otros, algo que está implícito en la aproximación orbital. Se pueden efectuar correcciones de forma que se eliminen los errores generados por esta suposición. En la Figura adjunta se muestra una ilustración esquemática de cómo el despreciar la correlación electrónica simplifica la resolución la ecuación de Schrödinger para el átomo de He. Sabemos que para este átomo ambos electrones ocupan lo que podemos llamar el orbital 1s, lo que implica que las funciones de onda son similares

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{\xi r}{a_0}}$$

a Zeta (ξ) es la carga nuclear efectiva debida al electrón. La importancia de ξ en la determinación de las propiedades químicas se discuten más adelante en este capítulo. Si se hace la suposición de que el movimiento de los electrones 1 y 2 no está correlacionada, el electrón 1 puede interactuar con el núcleo y la distribución de carga promediada espacialmente debida al electrón 2. Esta distribución de carga promediada espacialmente está determinada por $\Phi^*(r_2) \Phi(r_2)$. Vemos al electrón 2 disperso en una distribución que es esféricamente simétrica en torno al núcleo con una carga negativa en el elemento de volumen $d\tau$ igual a $-e\Phi^*(r_2) \Phi(r_2) d\tau$. La ventaja de esta aproximación se puede ver en la Figura anterior, porque la distribución de carga efectiva que experimenta el electrón 1 ahora es esféricamente simétrica.

Como V sólo depende de r , cada una de las funciones de onda monoeléctricas se pueden escribir como un producto de funciones radial y angular, $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$.

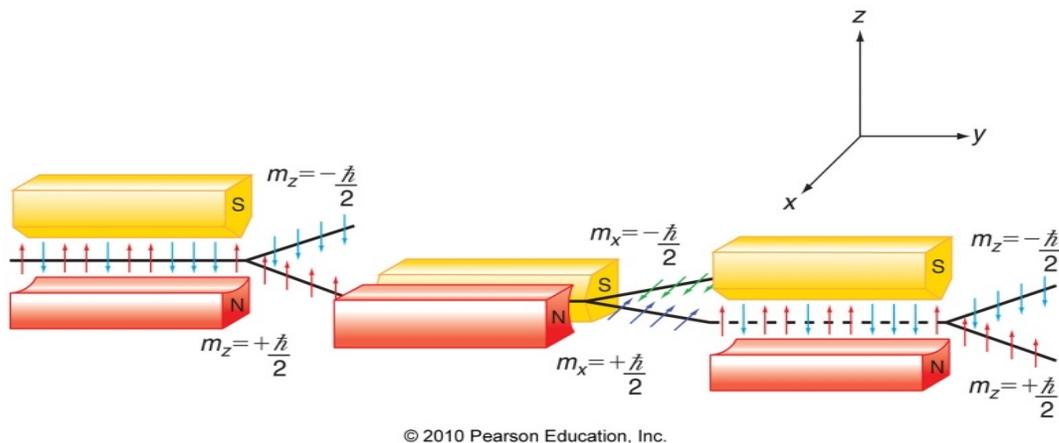
Pese a que las funciones radiales difieren de las del átomo de hidrógeno, las funciones angulares son las mismas. Esto hace las soluciones de la ecuación de Schrödinger mucho más fáciles. Este modelo, conocido como modelo de Hartree, captura la esencia del proceso de promediar que ignora la correlación electrónica. Sin embargo, es preciso modificar esta estrategia cuando se aplica a átomos polielectrónicos cuando se incluye el concepto de espín electrónico, que debido a que fue Fock quién lo consideró por primera hace que el método de resolución de problemas polielectrónicos se conozca como método Hartree-Fock (HF). En la extensión del método a átomos formados por un número n de electrones el modelo de HF implica que cada electrón verá un potencial efectivo formado por la carga nuclear y la densidad electrónica del resto de los $(n-1)$ electrones que forman el átomo. De ese modo el electrón de referencia solo interacciona con un potencial promedio, y de ahí que se pierda la interacción por pares entre el electrón de referencia y cada uno de los restantes $(n-1)$ electrones del sistema, y con ello se infraestime la correlación entre electrones.

La ecuación de Schrödinger se resuelve para átomos polielectrónicos aproximando la verdadera función por productos de orbitales, cada uno de los cuales depende solamente

de las coordenadas de un electrón, bajo la aproximación del método de HF. Esta aproximación reduce la ecuación de Schrödinger de n -electrónica a n ecuaciones de Schrödinger de monoeléctricas. El sistema de n ecuaciones se resuelve para obtener las energías y orbitales de un electrón ϵ_i y ϕ_i . Las soluciones son aproximadas debido a que la aproximación orbital y el potencial efectivo desprecian la correlación electrónica. Sin embargo, este método requiere modificaciones sustanciales antes de que pueda extenderse a átomos con dos o más electrones. Recordemos de la Química General que sólo se pueden situar dos electrones en el mismo orbital. Este requerimiento sólo llega a estar claro después de incorporar dos conceptos importantes en nuestra formulación: el espín del electrón y la indistinguibilidad de las partículas microscópicas.

9.2 El Espín Electrónico

El espín del electrón juega un papel importante en la formulación de la ecuación de Schrödinger para átomos polieletrónicos. Al discutir el experimento de Stern-Gerlach en un tema anterior, nos centramos en las relaciones de conmutación, en lugar de hacerlo en otros resultados sorprendentes de este experimento, como es que solamente se observan dos y sólo dos haces desviados.



© 2010 Pearson Education, Inc.

Para desviar un haz de átomos de plata en un campo inhomogéneo, debe tener asociados un momento magnético y un momento angular. ¿Cuál es el origen de este momento? Una corriente eléctrica que pasa a través de una espira produce un campo magnético y, por tanto, tiene un momento magnético. Un electrón en una órbita alrededor del núcleo, para el que $l > 0$, tiene un momento magnético no nulo debido a que la corriente circula por una simetría no esférica. Sin embargo, la Ag tiene una configuración de capa cerrada más un único electrón de valencia $5s$. Una capa cerrada no tiene momento angular neto y no puede tener un momento magnético. Por tanto, el momento debe asociarse al electrón $5s$. Sin embargo, si este electrón tiene un momento angular intrínseco, al que vamos a llamar s , al pasar a través del imán se desdobra en $2s + 1$ componentes. El hecho de que se

observen dos componentes en el experimento de Stern-Gerlach demuestra que $s = 1/2$. Por tanto, hay una componente z del momento angular $s_z = m_s \hbar = \pm \hbar/2$ asociada a los electrones 5s. El origen de este efecto no puede ser un momento angular orbital, porque el momento angular orbital vale dos veces el tamaño en cuantos y porque para un electrón s , $\ell=0$. Este momento de espín intrínseco del electrón se denomina s y su componente z, s_z para distinguirla del momento angular orbital. El término intrínseco se refiere al hecho de que el espín es independiente del entorno del electrón, es una propiedad puramente cuántica y no tiene equivalente en la mecánica de las partículas clásicas.. El uso del término espín viene de la descripción asociada a un electrón girando en torno a un eje donde habría dos posibilidades un giro en el sentido de las agujas del reloj y otro de sentido contrario. Esto llevaría ingenuamente a asociar las dos componentes del momento angular de espín a cada uno de los sentido de giro. Pese al atractivo de esta imagen, no hay base física para esta asociación y debe rechazarse. De hecho, el espín es una propiedad de todas las partículas microscópicas, no solo del electrón, por ejemplo de los núcleos de ^{14}N cuyo espín nuclear es $I=1$, por lo que tiene tres componentes $m_I = +1, 0, -1$. De ninguna forma podemos asociar estas tres componentes del espín del ^{14}N a tres giros en torno a su eje de rotación.

¿Cómo cambia la existencia del espín lo que se ha discutido hasta ahora? Como se muestra a continuación, cada uno de los orbitales de un átomo polielectrónico puede estar doblemente ocupado; un electrón tiene $m_s = +1/2$ y el otro tiene $m_s = -1/2$. Esto añade un cuarto número cuántico a las funciones propias del átomo de H que ahora se escribe como $\Psi_{n,\ell,m,\ms}(\mathbf{r},\theta,\Phi)$. Tengamos en cuenta que el espín del electrón es una propiedad intrínseca del electrón y no proviene de que esté ligado a un núcleo. Por tanto, no depende de las variables espaciales r,θ,Φ . ¿Cómo se puede incorporar este número cuántico adicional al formalismo descrito anteriormente sin cambiar totalmente la definición de las funciones propias de Schrödinger y su probabilidad? Esto puede hacerse definiendo las funciones de ondas de espín denominadas α y β , que son funciones propias de los operadores momento angular de espín \hat{s}^2 y \hat{s}_z . Debido a que los operadores momento angular tienen las mismas propiedades, los operadores de espín siguen las reglas de conmutación similares a los operadores de momento angular espacial. Al igual que ocurre con el momento angular orbital, solamente se pueden conocer simultáneamente la magnitud del momento angular de espín y una de sus componentes. Los operadores de espín \hat{s}^2 y \hat{s}_z tienen las siguientes propiedades:

$$\hat{s}^2 \alpha = \hbar^2 s(s+1) \alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \alpha$$

$$\hat{s}^2 \beta = \hbar^2 s(s+1) \beta = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \beta$$

$$\hat{s}_z \alpha = m_s \hbar \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha, \quad \hat{s}_z \beta = m_s \hbar \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$$

$$\int \alpha^* \beta d\sigma = \int \beta^* \alpha d\sigma = 0$$

$$\int \alpha^* \alpha d\sigma = \int \beta^* \beta d\sigma = 1$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

En estas ecuaciones, σ es formalmente la variable de espín. No es una variable espacial aunque existe formalmente la “integración” sobre σ , de forma que podemos definir la ortogonalidad. Las funciones electrónicas del átomo de H las funciones propias se redefinen multiplicándolas por $\alpha(\sigma)$ y $\beta(\sigma)$ e incluyendo un número cuántico de espín. Por ejemplo, las funciones propias 1s del átomo de H tienen la forma

$$\psi_{100\frac{1}{2}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \alpha \quad \text{and}$$

$$\psi_{100\frac{1}{2}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \beta$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Las funciones propias siguen siendo ortonormales:

$$\begin{aligned} & \iiint \psi_{100\frac{1}{2}}^*(r, \sigma) \psi_{100-\frac{1}{2}}(r, \sigma) dx dy dz d\sigma \\ &= \iiint \psi_{100}^*(r) \psi_{100}(r) dx dy dz \int \alpha^* \beta d\sigma = 0 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} & \iiint \psi_{100\frac{1}{2}}^*(r, \sigma) \psi_{100\frac{1}{2}}(r, \sigma) dx dy dz d\sigma \\ &= \iiint \psi_{100}^*(r) \psi_{100}(r) dx dy dz \int \alpha^* \alpha d\sigma = 1 \end{aligned}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

y como el hamiltoniano no-relativista tratado hasta ahora no depende de la variable de

espín, las dos funciones estarán degeneradas, es decir la energía de éstas es la misma.

9.3. Principio de Antisimetría o Principio de exclusión de Pauli

Los electrones en un átomo son indistinguibles. Aunque imaginariamente los etiquetamos como 1 y 2, el principio de indeterminación de Heisenberg nos impide seguir su dinámica, es decir su trayectoria. Es lo que ocurriría sobre una mesa de billar donde tenemos dos bolas blancas y una negra. Si un jugador golpeará las bolas por una carambola con la bola negra mientras nosotros en ese momento no estuviéramos mirando a la mesa de billar no seríamos capaces de distinguir las dos bolas blancas que estaban inicialmente sobre la mesa de billar. La negra por supuesto que sí, ya que es una partícula diferente. Por tanto cuando consideramos un átomo polieletrónico, la función de ondas debe reflejar esta *indistinguibilidad* entre los electrones. Es decir, la función de ondas polieletrónica debe verificar:

$$|\Psi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots n)|^2 = |\Psi(1,2,\dots,j,\dots,i,\dots n)|^2$$

Este requerimiento en la función de ondas puede conseguirse de dos formas:

$$\Psi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots n) = +\Psi(1,2,\dots,j,\dots,i,\dots n)$$

$$\Psi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots n) = -\Psi(1,2,\dots,j,\dots,i,\dots n)$$

En el caso de que el intercambio de dos partículas no cambie el signo de la función de ondas, las partículas cuánticas descritas son bosones y se caracterizan porque han de tener un espín entero. Estas funciones de ondas se dice que son funciones simétricas respecto al intercambio de partículas. Cuando el intercambio de partículas cambia el signo de la función de ondas, las partículas cuánticas se conocen como fermiones y se caracterizan por tener un espín semientero. Estas funciones de ondas se dice que son funciones antisimétricas respecto al intercambio. Este último es el caso de los electrones.

Consideremos el caso más sencillo polieletrónico, la función de ondas para el caso del átomo de He. Los dos electrones del He son indistinguibles, ningún observable del sistema puede cambiar si se intercambian los electrones. Por tanto, $\Psi^2(1,2) = \Psi^2(2,1)$. Como los electrones son fermiones la ecuación se satisface porque $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$. Nos referimos a esta función de ondas como una función de ondas antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones. Para un átomo de He en el estado fundamental las siguientes son ejemplos de funciones de ondas simétricas y antisimétricas:

$$\psi_{symmetric}(1,2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) + \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1) \text{ and}$$

$$\psi_{antisymmetric}(1,2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1)$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Pauli fue el primero en demostrar que los electrones forman un colectivo de fermiones y propuso un postulado adicional de la mecánica cuántica:

Las funciones de ondas que describen un sistema polielectrónico deben ser antisimétricas respecto al intercambio de dos electrones cualquiera.

Este postulado se conoce como Principio de Exclusión de Pauli. Este principio establece que el simple productorio de funciones de ondas monoeléctricas para describir la función polielectrónica no es válida, $\Psi(1,2,3,\dots,n) = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)$, ya que si se intercambian dos electrones cualquiera la función es distinta. Eso conlleva a formular una combinación lineal de tales productorios porque una función de ondas como un único producto no se puede conseguir que sea antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones. Por ejemplo, considerando el caso del He:

$$\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) \neq -\phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1)$$

Hay que tener en cuenta que para cada orbital atómico hay dos espines-orbitales que corresponden a multiplicar la parte del orbital espacial, $\phi_{1s}(i)$, por una de las dos funciones de espín, $\alpha(i)$ o $\beta(i)$.

9.4. Determinantes de Slater

Una forma simple de construir funciones antisimétricas fue sugerida por Slater mediante el empleo de determinantes que por columnas incluyeran los distintos espines orbitales de la función de ondas aproximada y que por filas colocaran la dependencia a los distintos electrones. Estos determinantes de Slater constituyen una forma simplificada de tener funciones electrónicas que verifican el Principio de antisimetrización de Pauli:

$$\psi(1,2,3, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_m(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_m(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \dots & \phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Determinante que también se puede escribir de forma más abreviada indicando solo los elementos diagonales del mismo:

$$\Psi(1,2,3,\dots,n) = ||\phi_1(1)\alpha(1) \phi_1(2)\beta(2) \dots \phi_m(n)\beta(n)||$$

Escribiendo la función de ondas como un determinante, también se muestra otra formulación del principio de exclusión de Pauli. Si volvemos al caso del He el determinante correspondiente al estado electrónico fundamental de configuración $1s^2$ sería:

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

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

El valor de un determinante es cero si dos filas son idénticas. Esto es equivalente a decir que la función de ondas es cero si dos electrones poseen los mismos números cuánticos, es decir ocupan el mismo tipo de espín-orbital. Esto permite entender la secuencia de llenado de las configuraciones electrónicas correspondientes a los estados fundamentales atómicos. Pensemos en el caso del átomo de Li. Por criterios energéticos el llenado de orbitales con más baja energía nos llevaría a considerar la configuración $1s^3$ sin embargo sabemos que su configuración es $1s^2 2s^1$. Esto se entiende si examinamos el determinante de Slater para la primera de estas configuraciones ($1s^3$):

$$\Psi(1,2,3) = ||\phi_{1s}(1)\alpha(1) \phi_{1s}(2)\beta(2) \phi_{1s}(3)\alpha(3)||$$

Teniendo en cuenta que estamos colocando los elementos diagonales en esta representación simplificada del determinante de Slater, es obvio que las columnas 1 y 3 son iguales por lo que el determinante será cero, y no puede definir una función de ondas. Esto lleva a que la primera configuración de más baja energía para el Li será $1s^2 2s^1$ que permite construir un determinante de Slater tal como:

$$\Psi(1,2,3) = ||\phi_{1s}(1)\alpha(1) \phi_{1s}(2)\beta(2) \phi_{2s}(3)\alpha(3)||$$

Aquí ya la primera y la tercera columna serán diferentes. Una extensión del razonamiento hacia configuraciones con mayor número de electrones permite comprender porqué una configuración del tipo $1s^2 2s^2 2p^7$ tampoco es válida ya que solo hay 6 tipos diferentes de espines orbitales de tipo $2p$, y en consecuencia la configuración de más baja energía sería $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

9.5 Método de Variacional

Los términos de repulsión electrón–electrón en el operador energía total de los átomos polielectrónicos imposibilita una solución analítica de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, hay disponibles varios métodos numéricos para calcular las energías monoeléctricas y los orbitales ϵ_i y ϕ_i que incluyen la repulsión electrón–electrón. El objetivo es obtener tan buena aproximación como sea posible de las funciones propias y valores propios de la energía total para el átomo polielectrónico. Sólo discutiremos aquí uno de esos métodos, el método variacional que es en el que se basa el método HF. Consideremos un sistema en su estado fundamental con energía E_0 y la correspondiente función propia Ψ_0 , que satisface la ecuación $\hat{H} \Psi_0 = E_0 \Psi_0$. Multiplicando esta expresión por la izquierda por Ψ_0^* e integrando, resulta la siguiente ecuación:

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau}$$

El denominador tiene en cuenta que la función de ondas pudiera no estar normalizada. Para átomos polielectrónicos, se puede construir el operador energía total, pero las funciones propias de la energía total son desconocidas. ¿Cómo se puede calcular la energía en este caso? El teorema variacional establece que no hay problema en que la función de onda aproximada Φ sea sustituida por la función propia del estado fundamental en la Ecuación anterior. En ese caso, la energía obtenida como valor esperado siempre será mayor o igual que la energía exacta correspondiente al estado fundamental, E_0 . Expresado matemáticamente, el teorema dice que

$$E = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \geq E_0$$

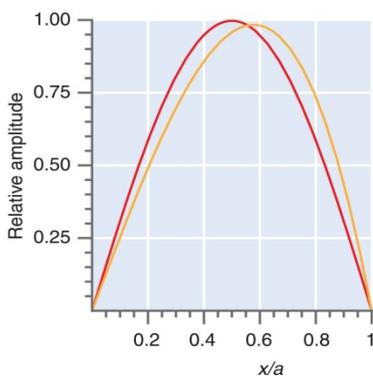
¿Cómo se puede implementar este método para obtener una buena aproximación de las funciones de onda y las energías? Parametrizamos la función de onda de prueba ϕ y obtenemos los valores óptimos de los parámetros minimizando la energía con respecto a cada parámetro. Esto proporciona la mejor energía que se puede obtener para una elección particular de la función de prueba. Cuanto mejor se haga la elección de la función de prueba, la energía calculada estará más cerca de la verdadera energía.

Este formalismo se aclara mejor usando el problema de la partícula en una caja monodimensional como ejemplo específico. Cualquier función de prueba debe satisfacer ciertas condiciones generales (valor único, que la función y su primera derivada sean continuas, que la función es normalizable y así sucesivamente) y también la condición límite de que la función de onda tienda a cero en los límites de la caja. Usamos la función de prueba dada en la siguiente ecuación para aproximar la función de ondas del estado

fundamental, para la que fácilmente se comprueba que satisface las condiciones límites del sistema, es decir $\Phi(x=0) = \Phi(x=a) = 0$. Esta función contiene un único parámetro α que se usa para minimizar la energía:

$$\Phi(x) = \left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3} \right) + \alpha \left(\frac{x^5}{a^5} - \frac{1}{2} \left(\frac{x^7}{a^7} + \frac{x^9}{a^9} \right) \right), \quad 0 < x < a$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

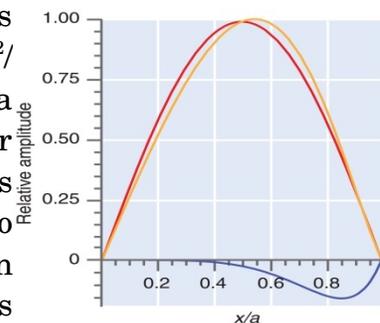


(a)

© 2010 Pearson Education, Inc.

En la figura adjunta se muestra la función de ondas exactas (línea roja) de la partícula en una caja monodimensional, cuya energía es $E_0 = 0.125 \text{ h}^2 / 8ma^2$ frente a la función aproximada Φ (línea naranja) para el caso en que $\alpha=0$. En ese caso, la energía esperada del sistema es $E = 0.133 \text{ h}^2 / 8ma^2$. Tal y como dice el principio variacional la energía de la función aproximada es mayor que la energía exacta. Una mejora que se puede introducir es optimizar el valor de α de modo que se obtenga la energía más baja posible, ya que conforme más baja sea la energía más nos aproximaremos a la energía exacta ya que siempre ésta representa el valor más bajo posible. Es decir se trata de encontrar el cero mínimo de la derivada

de la energía, $(dE/d\alpha) = 0$. Cuando se hace esta minimización se obtiene un valor óptimo de $\alpha = -0.345$, con lo cual la energía de la función de ondas arriba indicada para el valor de α óptimo es $E = 0.127 \text{ h}^2 / 8ma^2$ y la función de ondas asociada (línea naranja) tiene la forma mostrada en la figura adjunta. Dos puntos merecen ser destacados ante estos resultados. Por un lado, la función es más próxima a la función exacta (línea roja) que en el caso previo en el que no se usó el parámetro variacional α . En segundo lugar, la energía aproximada obtenida ahora es más próxima a la energía exacta que el resultado de energía (b) aproximada obtenida cuando no se usa el parámetro variacional α .



© 2010 Pearson Education, Inc.