

## LECCIÓN 7. MÉTODOS APROXIMADOS

Objetivos de la Lección.

La ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos. Aproximación de electrones independientes.

Método de variaciones. Cálculo de constantes de apantallamiento mediante el método de variaciones.

Método de perturbaciones. Método del campo autoconsistente de Hartree.

Apéndice 7.1: Integrales bielectrónicas.

Apéndice 7.2: Constante de apantallamiento para el átomo de helio.

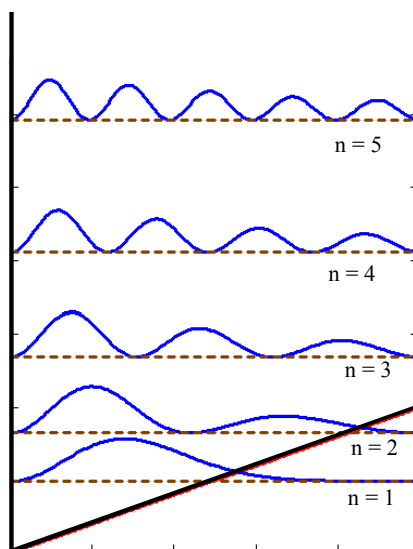
Apéndice 7.3: Partícula en un plano inclinado mediante el método de perturbaciones.

Cuestiones.

### OBJETIVOS DE LA LECCIÓN

La ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos no tiene solución analítica debido a los términos de repulsión entre electrones, que aparecen en el operador energía potencial. Sin embargo, siempre es posible obtener soluciones numéricas de enorme precisión utilizando métodos matemáticos aproximados. Estos métodos son los denominados métodos de *perturbaciones* y de *variaciones*, que serán analizados en esta lección.

Otra forma abordar el problema, de forma aproximada, es promediar la energía de repulsión entre electrones, modificando el Hamiltoniano. Este método se denomina del *campo auto-consistente*. Antes de analizar estos métodos se va a analizar una aproximación más severa, consistente en ignorar todos los términos de repulsión entre electrones, denominada *aproximación de electrones independientes*. Es en esta aproximación en la que se basa el concepto de configuración electrónica.



## LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS.

El hamiltoniano de un átomo formado por un núcleo de masa  $M$  y  $n$  electrones de masa  $m$ , tiene la forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_M^2}{M} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{m} - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j=2}^n \sum_{i=1}^{j-1} \frac{e^2}{r_{i,j}} \quad (7.1)$$

Donde los cuatro sumandos que aparecen en la parte derecha de dicha expresión corresponden, de izquierda a derecha; 1) Energía cinética del núcleo, 2) energías cinéticas de los  $n$  electrones del átomo, 3) energías potenciales de atracción entre el núcleo y los  $n$  electrones, y 4) energías potenciales de repulsión entre todas la parejas posibles de electrones, siendo  $r_{i,j} = |r_i - r_j|$ . Por ejemplo, para el átomo de Helio el Hamiltoniano puede escribirse como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{\nabla_M^2}{M} + \frac{\nabla_1^2}{m} + \frac{\nabla_2^2}{m} \right] + e^2 \left[ -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{1,2}} \right] \quad (7.2)$$

La ecuación de Schrödinger correspondiente sería;

$$H\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (7.3)$$

Donde, la función de onda ha de ser una función que dependa tanto de  $r_1$ , como de  $r_2$ . Sin embargo, la ecuación anterior no puede ser resuelta de forma analítica, debido a la existencia del término  $1/r_{1,2}$ , ya que en este término aparecen mezcladas las coordenadas de los dos electrones, siendo imposible, en este caso, utilizar el método de separación de variables. No existen hoy día, procedimientos adecuados que permitan resolver de forma analítica la ecuación de Schrödinger de átomos polieletrónicos, ni de moléculas.

Salvo para el átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrodinger no tiene solución analítica, lo que nos obliga a utilizar métodos aproximados para obtener soluciones, pero existen diferentes grados de aproximación. Algunas de las aproximaciones son muy crudas y nos proporcionan tipos de soluciones muy simples, muy útiles a nivel básico, ya que nos proporcionan una visión general y sencilla del comportamiento atómico y molecular, pero de limitado rango de aplicabilidad.

A medida que queremos soluciones más exactas necesitamos métodos aproximados más sofisticados y laboriosos, uno de los objetivos de esta signatura es poder distinguir los diferentes tipos de aproximaciones que existen y cuáles son sus rangos de aplicación.

## APROXIMACIÓN DE ELECTRONES INDEPENDIENTES

El Hamiltoniano del átomo de He puede escribirse, en unidades atómicas, y suponiendo que el núcleo permanece fijo (Energía cinética del núcleo cero), como

$$H = H_1^0 + H_2^0 + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{siendo} \quad H_i^0 = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \quad (7.4)$$

Si se desprecia la repulsión entre los electrones,  $1/r_{12} \approx 0$ , suponiendo que  $r_{12} \rightarrow \infty$ , el Hamiltoniano será:

$$H^0 = H_1^0 + H_2^0 \quad (7.5)$$

Esta aproximación, es equivalente a suponer que el movimiento de los electrones es independiente, por lo que el operador energía será la suma de dos Hamiltonianos del tipo átomo de hidrógeno, tal que:

$$H_1^0 \phi_1^0 = E_1^0 \phi_1^0 \quad H_2^0 \phi_2^0 = E_2^0 \phi_2^0 \quad (7.6)$$

donde las funciones  $\phi_i^0$ , son los orbitales del átomo de hidrógeno, y  $E^0 = -Z^2/2n^2$ . Por lo tanto, cuando los electrones son independientes:

$$H^0 \psi^0 = (H_1^0 + H_2^0) \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad \text{siendo} \quad E^0 = E_1^0 + E_2^0 \quad \text{y} \quad \psi^0 = \phi_1^0 \phi_2^0 \quad (7.7)$$

A esta solución se le denomina aproximación de electrones independientes. En este caso, la función de onda es el producto de dos funciones de onda, tales que cada una depende de las coordenadas de un electrón. Obsérvese que en el caso general, cuando  $1/r_{12} \neq 0$ , lo anterior no será cierto, y la función de onda del sistema no podrá escribirse en la forma descrita en la ecuación (7.7).

El tipo de solución aproximada descrito anteriormente es fácil de generalizar para otros átomos polielectrónicos. Por ejemplo, para el átomo de Li, la aproximación de electrones independientes conduce a soluciones del tipo  $\psi^0 = \phi_{1s} \phi_{1s} \phi_{2s}$ , siendo la energía  $E^0 = 2E_{1s} + E_{2s}$ . Estas soluciones no son correctas, ya que ignoran las repulsiones entre electrones y las interacciones entre los momentos magnéticos orbital y de spin de cada electrón. Sin embargo, esta aproximación es muy utilizada, de hecho en ella se basa el concepto de configuración electrónica que nos permite explicar la estructura de la tabla periódica. Por ejemplo, cuando decimos que el Li tiene una configuración atómica  $1s^2 2s^1$ , estamos asignando electrones a orbitales del tipo del hidrógeno, y por lo tanto estamos ignorando la repulsión entre electrones.

Volvamos al átomo de He. La forma explícita de la función que se obtiene según esta aproximación, para una configuración  $1s^2$ , y utilizando el sistema de unidades atómicas es:

$$\psi^0 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad \text{donde} \quad \phi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \quad (7.8)$$

La energía para esta aproximación es ( $Z = 2$ ):

$$E^0 = E_{1s}(1) + E_{1s}(2) = -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} = -4\text{uaE} \quad (7.9)$$

Experimentalmente, la energía de formación de un átomo de He es de -2.905 u.a.E (suma de los dos potenciales de ionización del átomo). En este punto, se podría argumentar que, en realidad, la carga nuclear que experimenta cada electrón está apantallada por el efecto del otro electrón, sustituyendo la carga nuclear real por una carga nuclear efectiva,  $\rho$ , tal que :

$$\psi^0 = \frac{\rho^3}{\pi} e^{-\rho(r_1+r_2)} \quad E^0 = -\frac{\rho^2}{n^2} = -\rho^2 = -2.905 \text{ u.a.E} \quad (7.10)$$

De la anterior relación se obtiene que  $\rho = 1.7$ . La carga nuclear efectiva se puede escribir como  $\rho = Z - S$ , donde S es la denominada constante de apantallamiento, por lo que en nuestro caso  $S = 0.3$ . Existe un procedimiento más riguroso para el cálculo de las constantes de apantallamiento, que se mostrará más adelante. Este método posee un serio inconveniente, es que se necesita conocer la energía de formación experimental del átomo, y esto no siempre es posible.

## MÉTODO DE VARIACIONES

Supongamos determinado sistema cuya ecuación de Schrödinger  $H\psi_i = E_i\psi_i$ , no tiene solución analítica. Así, en la relación,  $H\psi_0 = E_0\psi_0$ ,  $\psi_0$  y  $E_0$  representan la función de onda, y la energía del estado fundamental. Supongamos además, que cierta función  $\phi$ , representa de forma aproximada las propiedades de nuestro sistema. En estas condiciones la relación:

$$\epsilon = \int \phi^* H \phi d\tau \quad \text{siendo} \quad \int \phi^* \phi d\tau = 1 \quad (7.11)$$

nos proporciona un valor de energía aproximada para el sistema. A la ecuación anterior se le denomina relación de Rayleigh. Esta relación no es la aplicación del cuarto principio, ya que  $\phi$ , no es la auténtica función de onda del sistema, como exige el cuarto principio. El teorema variacional, o teorema de Eckart, nos dice que: La energía calculada al utilizar cualquier función de prueba arbitraria, es siempre mayor o igual que la energía del sistema en su estado fundamental, es decir:

$$\epsilon = \int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0 \quad \text{para todo} \quad \phi \quad (7.12)$$

Vamos a demostrar este teorema. Como sabemos, a partir de la relación de completitud vista en la Lección 2,  $\phi$  puede ser expresada como una combinación lineal del conjunto completo de funciones propias de cualquier operador hermítico, que represente observables con sentido físico, por ejemplo  $H$ . Para este operador, debe existir un conjunto completo de funciones  $\psi_i$  tal que:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (7.13)$$

Siendo  $\psi_0$  la función de onda del estado fundamental. Sin embargo, hay que recordar que no conocemos las funciones  $\psi_i$ , lo cual no nos impide afirmar que debe cumplirse la relación de completitud:

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i \quad (7.14)$$

Si se supone que  $\phi$  está normalizada, debe cumplirse que:

$$\int \phi^* \phi d\tau = \sum_i c_i^2 \int \psi_i^* \psi_i d\tau = \sum_i c_i^2 = 1 \quad (7.15)$$

Donde se ha tenido en cuenta que los términos cruzados del sumatorio son cero, ya que el conjunto de las  $\psi_i$  son ortogonales. Además:

$$\epsilon = \int \phi^* H \phi d\tau = \sum_i \sum_j c_i c_j \int \psi_j^* H \psi_i d\tau = \sum_i \sum_j c_i c_j E_i \int \psi_j^* \psi_i d\tau = \sum_i c_i^2 E_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau = \sum_i c_i^2 E_i \quad (7.16)$$

Como  $\sum_i c_i^2 = 1$  (ecuación 7.15), es posible escribir:

$$E_0 = E_0 \sum_i c_i^2 = \sum_i c_i^2 E_i \quad (7.17)$$

Donde  $E_0$  es la energía del estado fundamental, es decir, la menor energía posible del sistema. Restando las ecuaciones (7.16) y (7.17), se obtiene que:

$$\epsilon - E_0 = \sum_i c_i^2 (E_i - E_0) \geq 0 \quad (7.18)$$

Como queríamos demostrar. El teorema variacional:

- 1) Nos afirma que  $\psi_0$  (la función de onda real del estado fundamental), representa un mínimo de energía imposible de alcanzar con cualquier otra función de prueba  $\phi$ , y
- 2) Nos permite establecer criterios para mejorar nuestras funciones aproximadas, minimizando  $\epsilon$ .

Existen dos métodos para mejorar las funciones de prueba:

- \* El primero consiste en utilizar funciones que dependan de uno o más parámetros. Por ejemplo, en vez de orbitales atómicos del tipo;  $e^{-Zr}$ , se pueden utilizar funciones del tipo  $\phi = e^{-\rho r}$ . El valor de  $\rho$ , se elige de forma que minimice la energía, es decir,  $d\epsilon/d\rho = 0$ , y se aproxime lo más posible al verdadero valor de energía  $E_0$ . Este procedimiento se ha utilizado con átomos polielectrónicos, relacionándose el parámetro  $\rho$ , con la denominada carga nuclear efectiva.
- \* El segundo método se denomina método de Ritz, y consiste en utilizar una combinación lineal de funciones conocidas, denominadas funciones base.

$$\phi = \sum_i a_i \phi_i \quad (7.19)$$

Las funciones  $\phi$ , son funciones conocidas, y los coeficientes  $a_i$  se obtienen como antes, minimizando la energía con respecto a cada uno de ellos,  $d\epsilon/da_i = 0$ . El método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA), utilizado en la teoría de Orbitales Moleculares (OM), es una aplicación del método de Ritz. Así, en su forma más simple, y para una molécula diatómica, se utilizaría un OM de la forma,  $\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2$ , donde los  $\phi_i$ , son orbitales del átomo de hidrógeno. Las bases de este método serán estudiadas en futuras lecciones.

El método variacional puede ser mejorado en varios aspectos. Tal como se ha descrito, solo es aplicable para obtener información del estado fundamental del sistema. Sin embargo, también puede aplicarse para obtener la energía de estados excitados. Para ello hay que ir eligiendo funciones prueba,  $\phi$ , que sean ortogonales con la función del estado fundamental  $\psi_0$ .

Un punto débil de este método es que funciones de prueba,  $\phi$ , que no son demasiado buenas, es decir, que no son próximas a  $\psi_0$ , pueden dar lugar a valores de energía bastante correctos. En estos casos se deben utilizar criterios basados en minimizar no solo la energía, sino otras propiedades moleculares, como densidades de carga, momentos dipolares, etc.

## CÁLCULO DE CONSTANTES DE APANTALLAMIENTO MEDIANTE EL METODO DE VARIACIONES.

Supondremos el átomo de He. Vamos a usar como función de onda variacional la función de onda que se obtiene mediante la aproximación de electrones independientes

$$\psi = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (7.20)$$

La energía correspondiente al estado de menor energía, para esta aproximación es ( $Z = 2$ ) :

$$E^0 = E_{1s}(1) + E_{1s}(2) = -\frac{Z^2}{n^2} = -4 \text{ u.a.E.} \quad (7.21)$$

Como ya se indicó, la energía experimental de formación del He es de -2.905 u.a. E. (suma de los dos potenciales de ionización). El Hamiltoniano del átomo de He es, en unidades atómicas:

$$H = H_1^0 + H_2^0 + \frac{1}{r_{12}} = H^0 + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{con} \quad H_i^0 = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \quad (7.22)$$

Donde,  $\psi$  y  $E^0$ , son las soluciones del operador  $H^0$ .

$$H^0\psi = E^0\psi \quad (7.23)$$

Según el método variacional, un valor aproximado de energía para el estado fundamental puede obtenerse a partir de:

$$\epsilon = \int \psi^* H \psi d\tau = \int \psi^* H^0 \psi d\tau + \int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau \quad (7.24)$$

De la primera integral conocemos su solución, ya que basta aplicar la ecuación (7.23). La segunda integral se denomina integral de Coulomb, y da cuenta de la energía de repulsión entre los dos electrones. En el Apéndice 7.1 se muestra el procedimiento para resolver esta integral. Su solución es:

$$\int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau = \frac{5}{8} Z \quad (7.25)$$

Por tanto:

$$\epsilon = \int \psi^* H^0 \psi d\tau + \int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau = 2E_{1s} + \frac{5}{8} Z = -2\frac{Z^2}{n^2} + \frac{5}{8} Z = -4 + \frac{10}{8} = -2.75 \text{ u.a.E.} \quad (7.26)$$

La energía real  $E_0$  (-2.905 u.a. E.), es inferior a  $\epsilon$  (la diferencia es del orden del 5%), como predice el teorema variacional. Este resultado puede mejorarse si se utiliza como función variacional:

$$\psi = \frac{\rho^3}{\pi} e^{-\rho(r_1+r_2)} \quad (7.27)$$

En el Apéndice 7.2 se realiza el cálculo variacional correspondiente. En este caso, la energía es mínima cuando  $\rho = 1.69$ , obteniéndose que  $\epsilon = -2.85$  u.a.E. (La diferencia es solo del 1.8% con respecto al valor experimental). Nótese que  $\rho$  es muy parecida a la que se obtuvo de la ecuación (7.10), si bien ahora se ha deducido sin necesidad de utilizar la energía experimental del átomo. Este método es más riguroso, ya que es independiente de si se conoce o no dicha energía experimental.

**MÉTODO DE PERTURBACIONES**

Como hemos visto en la anterior pregunta el Hamiltoniano del átomo de He puede escribirse en la forma:

$$H = H_1^0 + H_2^0 + \frac{1}{r_{12}} = H^0 + H' \quad (7.28)$$

de forma que las soluciones de  $H^0$  son conocidas. Con frecuencia, las variables que afectan a un sistema pueden ser separadas, existiendo un conjunto de ellas que afectan a nuestro sistema más que las restantes, a estas se las denominan variables principales. Al sistema afectado únicamente por las variables principales se le conoce como sistema ideal o no perturbado y sus soluciones son, evidentemente, más sencillas que las soluciones del sistema real. En nuestro ejemplo del átomo de He, el sistema ideal estaría representado por el Hamiltoniano  $H^0$ . Las variables principales consideradas en este sistema serían, la energía cinética de los electrones, y la atracción entre el núcleo y los electrones. Desde este punto de vista, el término  $H'$ , o de repulsión entre electrones, puede considerarse como una perturbación del sistema ideal.

Sea por lo tanto, un sistema representado por;  $H = H^0 + H'$ , cuya solución  $H\psi = E\psi$ , es desconocida, si bien, si se conoce la solución del sistema ideal  $H^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0$ . Vamos a tomar al conjunto de las  $\psi_i^0$ , como soluciones aproximadas de nuestro sistema, y nos vamos a centrar en un estado concreto  $\psi_n^0$ , donde  $n$  representa una configuración electrónica concreta, por ejemplo  $1s^2$  o  $1s^1 2s^1$ , etc.  $\psi_n^0$ , no es función propia de  $H$ , por lo que la energía aproximada puede obtenerse de la relación de Rayleigh:

$$E_n = \int \psi_n^0 (H^0 + H') \psi_n^0 d\tau = \int \psi_n^0 H^0 \psi_n^0 d\tau + \int \psi_n^0 H' \psi_n^0 d\tau = E_n^0 + E_n^1 \quad (7.29)$$

Donde,  $E_n^1$ , es la corrección de primer orden de la energía. El valor corregido de la energía,  $E_n = E_n^0 + E_n^1$ , puede utilizarse para corregir la función de onda. Para ello se supone que:

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n^1 \quad (7.30)$$

y supondremos también, que se cumple:

$$H\psi_n \approx E_n \psi_n \Rightarrow (H^0 + H')(\psi_n^0 + \psi_n^1) \approx (E_n^0 + E_n^1)(\psi_n^0 + \psi_n^1) \quad (7.31)$$

desarrollando esta expresión, considerando que  $H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$ , y suponiendo que  $H' \psi_n^1 = E_n^1 \psi_n^1$  (si la perturbación es pequeña,  $E_n^1$  y  $\psi_n^1$  son infinitésimos, y estos últimos términos corresponden al producto de infinitésimos, que pueden ser despreciados), puede obtenerse, tras reordenar que:

$$(H^0 - E_n^0) \psi_n^1 \approx (E_n^1 - H') \psi_n^0 \quad (7.32)$$

Pese a que no conocemos la expresión de  $\psi_n^1$ , sabemos que cualquier función que se comporte bien puede expresarse como una combinación lineal de cualquier conjunto completo de funciones propias de un operador hermético (relación de completitud de la Lección 2), luego  $\psi_n^1$  puede ser expresada en función de las soluciones del operador  $H^0$ , que si son conocidas:

$$\psi_n^1 = \sum_i a_i \psi_i^0 \quad (7.33)$$



Sustituyendo en la expresión anterior:

$$(H^0 - E_n^0)\psi_n^1 = (H^0 - E_n^0) \sum_i a_i \psi_i^0 = \sum_{i \neq n} a_i (E_i^0 - E_n^0) \psi_i^0 \approx (E_n^1 - H') \psi_n^0 \quad (7.34)$$

Evidentemente, para  $i = n$ , el sumando correspondiente se anula, por lo que el sumatorio de la expresión anterior esta extendido a todos los valores de  $i$ , salvo  $i = n$ . Multiplicando por la izquierda por  $\psi_j^0 \neq \psi_n^0$ , e integrando a todo el espacio:

$$\sum_{i \neq n} a_i (E_i^0 - E_n^0) \int \psi_j^0 \psi_i^0 d\tau \approx E_n^1 \int \psi_j^0 \psi_n^0 d\tau - \int \psi_j^0 H' \psi_n^0 d\tau \quad (7.35)$$

En el sumatorio de la izquierda, solo es diferente de cero el término en el que  $j = i$ , el primer término de la derecha es cero ya que  $j \neq n$ , por lo que:

$$a_j = \frac{\int \psi_j^0 H' \psi_n^0 d\tau}{(E_n^0 - E_j^0)} \quad (7.36)$$

por lo tanto

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n^1 = \psi_n^0 + \sum_{i \neq n} a_i \psi_i^0 = \psi_n^0 + \sum_{i \neq n} \psi_i^0 \frac{\int \psi_i^0 H' \psi_n^0 d\tau}{(E_n^0 - E_i^0)} \quad (7.37)$$

esta función de onda corregida puede utilizarse para efectuar una nueva corrección de la energía  $E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2$ . La corrección de la energía de segundo orden, puede demostrarse que vale:

$$E_n^2 = \int \psi_n^0 H' \psi_n^1 d\tau = \sum_{i \neq n} a_i \int \psi_n^0 H' \psi_i^0 d\tau \quad (7.38)$$

A continuación volveríamos a corregir la función de onda obteniendo la corrección de segundo orden  $\psi_n^2$ , y así sucesivamente. El método descrito constituye la aplicación del método matemático clásico de perturbaciones. Matemáticamente, la perturbación  $H'$ , puede introducirse a través de un parámetro,  $\lambda$ , que toma valores entre 0 y 1, así,  $H = H^0 + \lambda H'$ , de forma que  $H\psi_n = E_n\psi_n$ , siendo las soluciones  $E_n = E_n(\lambda)$  y  $\psi_n = \psi_n(\lambda)$ , funciones de  $\lambda$ . De esta forma, cuando  $\lambda$  tienda a cero,  $\psi_n$  y  $E_n$  tenderán a  $\psi_n^0$  y  $E_n^0$ , respectivamente. Las soluciones pueden ser expresadas como un desarrollo en series de Taylor de potencias en  $\lambda$ . Estos desarrollos se sustituyen en la ecuación de Schrödinger, y se igualan términos con las mismas potencias de  $\lambda$ , lo que permite ir obteniendo las correcciones a la energía, y a la función de onda, de primer orden, de segundo orden etc.

El método de perturbaciones es muy efectivo cuando  $H'$  es pequeño, pero es enormemente laborioso en caso contrario. Este método es más sistemático que el de variaciones, ya que no necesita recurrir a funciones de prueba que en ocasiones son aleatorias. Para el átomo de He, la solución que se obtiene, hasta la corrección de cuarto orden de la energía es:

$$E = E^0 + E^1 + E^2 + E^3 + E^4 = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - 0.15766 + \frac{0.0087}{Z} - \frac{0.00089}{Z^2} = -2.904 \text{ u.a.E.} \quad (7.39)$$

valor que coincide con bastante precisión con el valor experimental (-2.905 uaE). En el apéndice 7.3 se muestra un ejemplo de aplicación de este método, para la partícula en un plano inclinado.

**MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE DE HARTREE.**

Este método fue propuesto por Hartree en 1928 para átomos polieletrónicos, y fue mejorado por Fock en 1930. Este es un método general, que también puede ser aplicado a moléculas. A continuación, será analizado de una forma simplificada, solo con objetivo de entender la filosofía del método. En lecciones posteriores, una vez analizado el principio de exclusión de Pauli, será analizado de una forma más general. El Hamiltoniano de un átomo polieletrónico, en unidades atómicas, viene dado por

$$H = -\sum_{i=1}^Z \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i} + \sum_{j=2}^Z \sum_{i=1}^{j-1} \frac{1}{r_{i,j}} \quad (7.40)$$

Donde, se ha despreciado la energía cinética del núcleo, y cada uno de los términos de  $H$ , representan; las energías cinéticas de los  $Z$  electrones, las energía de atracción entre el núcleo y cada uno de los  $Z$  electrones, y las energías de repulsión entre todas las parejas de electrones. La idea de Hartree, fue suponer que un electrón cualquiera ( $i$ ), no ve al resto de los electrones como cargas discontinuas individuales, sino como un continuo de carga, por lo que es posible promediar a un valor constante la energía de repulsión entre dicho electrón y el resto de los electrones. En un primer paso, se parte de la función de onda que se obtiene al aplicar la aproximación de electrones independientes

$$\psi^0 = \prod_{i=1}^Z \phi_i^0(r_i) \quad (7.41)$$

donde a cada electrón  $i$ , se le asigna un orbital  $\phi_i^0 = \phi_{1s}, \phi_{2s}, \phi_{2p}$ , etc. La energía de repulsión total entre el electrón  $i$  y el resto de los electrones será:

$$\overline{V}_i^0 = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \int \frac{(\phi_j^0)^2}{r_{ij}} d\tau_j \quad (7.42)$$

Esta integral es parecida a la integral de Coulomb, definida en la ecuación (7.25), aunque no es idéntica. En esta, se supone que el electrón  $i$ , que es nuestra referencia, está fijo. En la integral solo interviene el orbital del electrón  $j$ . Utilizando esta relación, Hartree reescribió el Hamiltoniano de un átomo polieletrónico en la forma

$$H = -\sum_{i=1}^Z \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^Z \overline{V}_i^0 = \sum_{j=1}^Z \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \overline{V}_i^0 \right) = \sum_{j=1}^Z (h_i^0 + \overline{V}_i^0) = \sum_{j=1}^Z h_i^1 \quad (7.43)$$

Donde,  $h_i^0$ , son operadores energía, para cada electrón  $i$ , idénticos a los del átomo de hidrógeno, y  $h_i^1$ , son los operadores de Hartree de primer orden. El sentido de la anterior ecuación es, que transformamos la ecuación  $H\psi = E\psi$ , que es una ecuación de  $Z$  partículas (electrones) no independientes, en  $Z$  ecuaciones individuales e independientes para cada electrón, del tipo:

$$h_i^1 \phi_i^1 = \varepsilon_i^1 \phi_i^1 \quad \text{siendo} \quad h_i^1 = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \overline{V}_i^0 = h_i^0 + \overline{V}_i^0 \quad \text{donde} \quad h_i^0 = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \quad (7.44)$$

Sin embargo,  $h_i^1$  no es el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno. En realidad, la ecuación  $h_i^1 \phi_i^1$

$= \epsilon_i^1 \phi_i^1$ , es una ecuación integro-diferencial de solución compleja, la cual se resuelve numéricamente, obteniéndose  $\epsilon_i^1$  y  $\phi_i^1$ . Con las nuevas funciones de onda obtenidas,  $\phi_i^1$ , se recalcula la energía de repulsión entre electrones

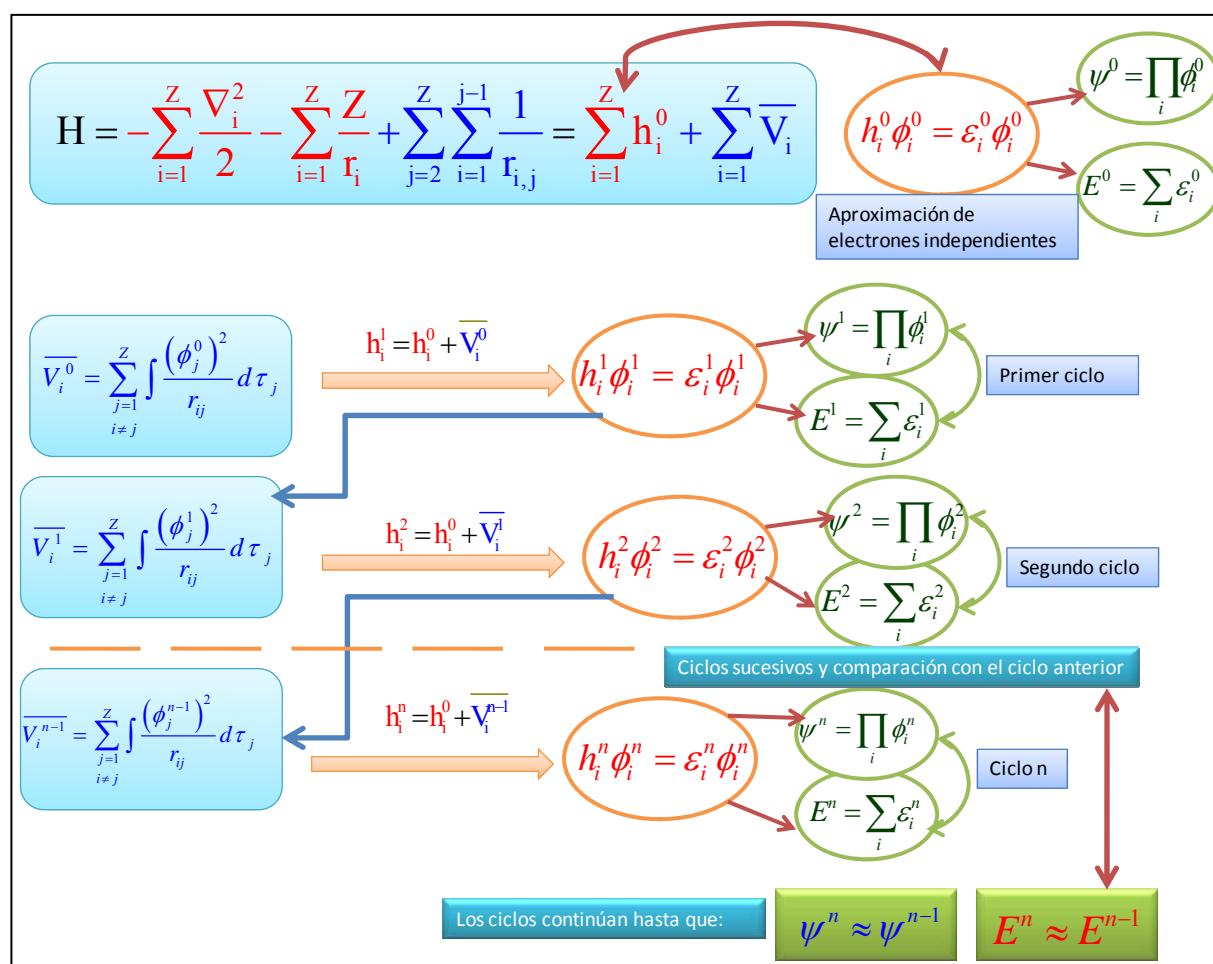
$$\overline{V}_i^1 = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \int \frac{(\phi_j^1)^2}{r_{ij}} d\tau_j \quad (7.45)$$

definiéndose

$$h_i^2 = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \overline{V}_i^1 = h_i^0 + \overline{V}_i^1 \quad (7.46)$$

y se resuelve la ecuación  $h_i^2 \phi_i^2 = \epsilon_i^2 \phi_i^2$ , repitiéndose el proceso hasta que dos soluciones consecutivas coinciden  $\phi_i^n \approx \phi_i^{n+1}$ , y  $\epsilon_i^n \approx \epsilon_i^{n+1}$ . Cuando esto ocurre, se dice que los electrones se mueven en un campo de potenciales autoconsistente (SCF self consistent field).

El siguiente gráfico esquematiza el procedimiento de cálculo a seguir.



## APÉNDICE 7.1. INTEGRALES BIELECTRÓNICAS

En Mecánica Cuántica, aparecen con frecuencia integrales bielectrónicas, es decir, integrales en las cuales no es posible separar las coordenadas de los dos electrones. Un ejemplo de este tipo de integrales es la integral de Coulomb (ecuación 7.25), que da cuenta de la energía de repulsión entre dos electrones. Esta integral es compleja de resolver, si bien tiene solución analítica. Se va a analizar su solución correspondiente a dos electrones situados en orbitales 1s.

$$\int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau = \frac{Z^6}{\pi^2} \int \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{|r_1-r_2|} d\tau_1 d\tau_2 \quad (7.47)$$

donde

$$d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2 = r_1^2 \sin(\theta_1) dr_1 d\theta_1 d\phi_1 \cdot r_2^2 \sin(\theta_2) dr_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (7.48)$$

El término  $|r_1 - r_2|$ , hace que no puedan integrarse por separado las diferentes variables. Un método para resolver la anterior integral, consiste en referir la posición de la segunda partícula (electrón 2), respecto a la primera (electrón 1), definiendo un nuevo sistema de coordenadas ( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ), centrado en la posición de la primera partícula (ver Figura 7.1, líneas verdes). En este sistema de coordenadas, la dirección del eje  $z'$ , se elige de forma que coincide en todo momento con la  $r_1$ . Las coordenadas esféricas de la segunda partícula serán por lo tanto,  $r_{12}$ ,  $w$  (ángulo con  $z'$  que hace las veces de  $\theta$ , y toma valores comprendidos entre 0 y  $\pi$ ) y  $\rho$  (ángulo de la proyección de  $r_{12}$  sobre el plano  $x'-y'$  con el eje  $x'$ , que hace las veces de  $\phi$ , y toma valores comprendidos entre 0 y  $2\pi$ ).

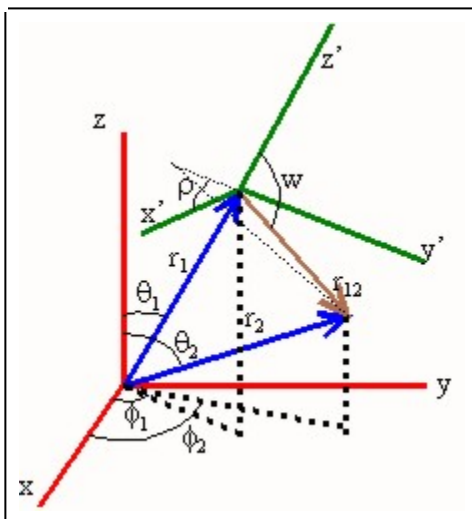


Figura 7.1

Por lo tanto el elemento de volumen será:

$$d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2 = r_1^2 \sin(\theta_1) \cdot dr_1 \cdot d\theta_1 \cdot d\phi_1 \cdot r_{12}^2 \sin(w) \cdot dr_{12} \cdot dw \cdot d\rho \quad (7.49)$$

De todas las coordenadas definidas, el sistema debe expresarse en función de 6 cualesquiera, independientes. Así, interesa seguir usando  $r_2$  y eliminar  $w$ . Trigonómicamente, se sabe (ver Figura

7.1)

$$r_2^2 = r_1^2 + r_{12}^2 - 2r_1r_{12} \cos(w) \quad (7.50)$$

luego, diferenciando, y suponiendo a  $r_1$  y  $r_{12}$  fijas:

$$r_2 dr_2 = r_1 r_{12} \sin(w) dw \Rightarrow \sin(w) dw = \frac{r_2 dr_2}{r_1 r_{12}} \quad (7.51)$$

Substituyendo en (7.49):

$$d\tau = r_1 \cdot dr_1 \cdot \sin(\theta_1) \cdot d\theta_1 \cdot d\phi_1 \cdot r_2 \cdot dr_2 \cdot r_{12} \cdot dr_{12} \cdot d\rho \quad (7.52)$$

y por lo tanto:

$$\int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau = \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1 dr_1 \cdot \int_0^\infty e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 \cdot \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12} \cdot \int_0^\pi \sin(\theta_1) d\theta_1 \cdot \int_0^{2\pi} d\phi_1 \cdot \int_0^{2\pi} d\rho \quad (7.53)$$

Los límites de integración son los habituales al utilizar coordenadas esféricas, si bien, con respecto a  $r_{12}$ , hay que hacer las siguientes consideraciones; Si nos fijamos en la ecuación (7.50), y tenemos en cuenta que  $w$  toma valores comprendidos entre 0 y  $\pi$ , tendremos que, para  $w = 0$ :

$$r_2^2 = r_1^2 + r_{12}^2 - 2r_1r_{12} \cos(0) \Rightarrow r_2^2 = r_1^2 + r_{12}^2 - 2r_1r_{12} = (r_{12} - r_1)^2 \quad (7.54)$$

Como  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_{12}$  deben ser mayores o iguales que cero, al tomar raíz cuadrada, solo tiene sentido físico la solución positiva, por lo tanto  $r_2 = r_{12} - r_1$ , por lo tanto,  $r_{12} = r_1 + r_2$ , que corresponde al valor máximo o límite superior de la integral. Por otra parte, cuando  $w = \pi$ ,

$$r_2^2 = r_1^2 + r_{12}^2 - 2r_1r_{12} \cos(\pi) \Rightarrow r_2^2 = r_1^2 + r_{12}^2 + 2r_1r_{12} = (r_{12} + r_1)^2 \quad (7.55)$$

Por lo que  $r_{12} = |r_1 - r_2|$ , que corresponde al valor mínimo, o límite inferior de la integral.

En la ecuación (7.53), las integrales con respecto a  $\phi_1$  y  $\rho$ , valen  $2\pi$ , mientras que la de  $\theta_1$ , vale 2, por lo tanto:

$$\int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau = 8Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1 dr_1 \cdot \int_0^\infty e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 \cdot \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12} \quad (7.56)$$

Estas integrales, pueden dividirse en dos de igual valor. Una en la que  $r_2 \geq r_1$ , y otra en la que  $r_1 \geq r_2$ . Luego, podemos multiplicar por 2 y quedarnos con el caso  $r_2 \geq r_1$ .

$$\int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau = 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1 dr_1 \cdot \int_{r_1}^\infty e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 \cdot \int_{r_2-r_1}^{r_1+r_2} dr_{12} \quad (7.57)$$

Nótese que el límite inferior de la segunda integral es ahora  $r_1$ , y que el de la tercera  $r_2 - r_1$ , sin el símbolo de valor absoluto, ya que por definición  $r_2 \geq r_1$ . La última integral es inmediata, y vale  $(r_1+r_2) - (r_2-r_1) = 2r_1$ , luego:

$$\int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau = 32Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 dr_1 \cdot \int_{r_1}^\infty e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 \quad (7.58)$$

La integral de  $r_2$ , hay que realizarla primero, ya que su resultado debe ser función de  $r_1$ .

$$\int_{r_1}^{\infty} e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 = \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 - \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 = \frac{1}{4Z^2} - \left[ \frac{1}{4Z^2} - \frac{(2Zr_1 + 1)}{4Z^2} e^{-2Zr_1} \right] = \frac{(2Zr_1 + 1)}{4Z^2} e^{-2Zr_1} \quad (7.59)$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \int \frac{\phi_{1s}^2(1)\phi_{1s}^2(2)}{r_{12}} d\tau &= \frac{32Z^6}{4Z^2} \left[ 2Z \int_0^{\infty} e^{-4Zr_1} r_1^3 dr_1 + \int_0^{\infty} e^{-4Zr_1} r_1^2 dr_1 \right] = 8Z^4 \left[ 2Z \frac{6}{(4Z)^4} + \frac{2}{(4Z)^3} \right] \\ &= 8Z^4 \left[ \frac{3}{4^3 Z^3} + \frac{2}{4^3 Z^3} \right] = 8Z \frac{5}{4^3} = \frac{5}{8} Z \end{aligned} \quad (7.60)$$

## APENDICE 7.2: CONSTANTE DE APANTALLAMIENTO PARA EL ÁTOMO DE HELIO.

Vamos a utilizar como función variacional para el átomo de helio la función:

$$\psi = \frac{\rho^3}{\pi} e^{-\rho(r_1+r_2)} \quad (7.61)$$

Donde,  $\rho$ , es la carga nuclear efectiva. Esta función coincide con la utilizada en (7.10), si bien, la forma de utilizarla ahora es diferente. En este caso, la energía será:

$$\epsilon = \int \psi^* H \psi d\tau = \int \psi H \psi d\tau = \int \psi H_1^0 \psi d\tau + \int \psi H_2^0 \psi d\tau + \int \frac{\psi^2}{r_{12}} d\tau \quad (7.62)$$

Donde se ha introducido el hecho de que  $\psi$  es real. De las tres integrales que aparecen en el término derecho de la ecuación anterior, las dos primeras deben ser iguales, ya que basta intercambiar  $r_1$  por  $r_2$ , para ver que son idénticas, mientras que la última, es idéntica a la mostrada en la ecuación (7.25), con la única diferencia que aparece  $\rho$  en lugar de  $Z$ , ambas, cantidades constantes, por lo que su valor debe ser  $5\rho/8$ . Por lo tanto:

$$\epsilon = 2 \int \psi^* H_1^0 \psi d\tau + \frac{5}{8} \rho \quad (7.63)$$

Vamos a determinar la integral que aparece en esta expresión. Para ello, primero determinaremos cuanto vale  $H_1^0 \psi$ . El operador  $H_1^0$ , no es sino el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno, que en coordenadas esféricas, y usando el sistema de unidades atómicas, puede expresarse como (ver Lección 6):

$$H_1^0 = -\frac{1}{2r_1^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r_1} \left( r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) - L^2 \right] - \frac{Z}{r_1} \quad (7.64)$$

En esta expresión,  $L^2$  es el operador momento angular, cuya expresión se analizó en la Lección 5. En este figuran las coordenadas angulares, pero, dado que la función  $\psi$ , no depende de dichas coordenadas (ver ecuación 7.61), dicho operador puede ignorarse. Además, el operador  $H_1^0$ , actúa solo sobre la coordenada  $r_1$ , por lo que

$$H_1^0 \psi = \frac{\rho^3}{\pi} e^{-\rho r_2} H_1^0 e^{-\rho r_1} = -\frac{\rho^3}{\pi} e^{-\rho r_2} \frac{1}{2r_1^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r_1} \left( r_1^2 \frac{\partial e^{-\rho r_1}}{\partial r_1} \right) \right] - \frac{Z}{r_1} \psi \quad (7.65)$$

Que desarrollando será:

$$\begin{aligned} H_1^0 \psi &= -\frac{\rho^3}{\pi} e^{-\rho r_2} \frac{1}{2r_1^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r_1} (-r_1^2 \rho e^{-\rho r_1}) \right] - \frac{Z}{r_1} \psi = -\frac{\rho^3}{\pi} e^{-\rho r_2} \frac{\rho}{2r_1^2} (-2r_1 + r_1^2 \rho) e^{-\rho r_1} - \frac{Z}{r_1} \psi = \\ &= \psi \left( \frac{\rho}{r_1} - \frac{\rho^2}{2} \right) - \frac{Z}{r_1} \psi = \left( \frac{\rho - Z}{r_1} - \frac{\rho^2}{2} \right) \psi \end{aligned} \quad (7.66)$$

Por lo tanto:

$$\int \psi H_1^0 \psi d\tau = (\rho - Z) \int \frac{\psi^2}{r_1} d\tau - \frac{\rho^2}{2} \int \psi^2 d\tau \quad (7.67)$$

La segunda integral vale 1, ya que la función de onda esta normalizada, mientras que la

primera es:

$$\int \frac{\phi^2}{r_1} d\tau = \left( \frac{\rho^3}{\pi} \right)^2 e^{-\rho(r_1+r_2)} = \frac{\rho^3}{\pi} \int e^{-2\rho r_2} d\tau_2 \cdot \frac{\rho^3}{\pi} \int \frac{e^{-2\rho r_1}}{r_1} d\tau_1 \quad (7.68)$$

Donde se ha tenido en cuenta que  $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$ . Estas integrales son inmediatas:

$$\frac{\rho^3}{\pi} \int e^{-2\rho r_2} d\tau_2 = \frac{\rho^3}{\pi} \int_0^\infty r_2^2 e^{-2\rho r_2} dr_2 \int_0^\pi \sin(\theta_2) d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_2 = 4\pi \frac{\rho^3}{\pi} \int_0^\infty r_2^2 e^{-2\rho r_2} dr_2 = 4\rho^3 \frac{2}{(2\rho)^3} = 1 \quad (7.69)$$

y

$$\frac{\rho^3}{\pi} \int \frac{e^{-2\rho r_1}}{r_1} d\tau_1 = \frac{\rho^3}{\pi} \int_0^\infty r_1 e^{-2\rho r_1} dr_1 \int_0^\pi \sin(\theta_1) d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 = 4\pi \frac{\rho^3}{\pi} \int_0^\infty r_1 e^{-2\rho r_1} dr_1 = 4\rho^3 \frac{1}{(2\rho)^2} = \rho \quad (7.70)$$

Por lo tanto:

$$\int \frac{\phi^2}{r_1} d\tau = \rho \quad (7.71)$$

Substituyendo estos resultados en la ecuación (7.63), se obtiene que:

$$\epsilon = \int \psi H \psi d\tau = \epsilon = 2 \int \psi H_1^0 \psi d\tau + \frac{5}{8} \rho = 2 \left[ (\rho - Z) \rho - \frac{\rho^2}{2} \right] + \frac{5}{8} \rho = \rho^2 - 2\rho Z + \frac{5}{8} \rho \quad (7.72)$$

de forma que  $\rho$ , es un parámetro ajustable, que se determina minimizando la energía:

$$\frac{d\epsilon}{d\rho} = 2\rho - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \Rightarrow \rho = \frac{2Z - 5/8}{2} = 1.69 \quad (7.73)$$

Siendo  $Z = 2$ .



### APENDICE 7.3: PARTÍCULA EN UN PLANO INCLINADO MEDIANTE EL MÉTODO DE PERTURBACIONES.

Supondremos una partícula en una caja de potenciales de paredes infinitas, siendo en su interior la energía potencial proporcional a la distancia  $V(x) = kx/a$  (plano inclinado, Figura 7.2), donde  $k$  es una constante y  $a$  el tamaño de la caja. El operador energía tiene la forma:

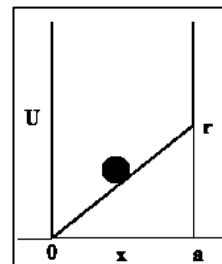


Figura 7.2

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + k \frac{x}{a} = H^0 + H' \quad \text{siendo} \quad H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad H' = k \frac{x}{a} \quad (7.74)$$

Vamos a utilizar la teoría de perturbaciones para calcular las correcciones de primer y segundo orden de la energía y la de primer orden de la función de onda. Supondremos como sistema sin perturbar el de la partícula en una caja de potenciales de paredes infinitas, de forma que las soluciones de  $H^0$  son conocidas.

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad \text{siendo} \quad \psi_n^0 = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad E_n^0 = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} = E_1^0 n^2 \quad (7.75)$$

Vamos a centrarnos en el estado fundamental  $n = 1$ :

$$H^0 \psi_1^0 = E_1^0 \psi_1^0 \quad \text{siendo} \quad \psi_1^0 = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad E_1^0 = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \quad (7.76)$$

La corrección de primer orden de la energía es

$$E_1 = E_1^0 + E_1^1 \quad \text{donde} \quad E_1^1 = \int \psi_1^0 H' \psi_1^0 d\tau \quad (7.77)$$

En este caso

$$E_1^1 = \int \psi_1^0 H' \psi_1^0 d\tau = \frac{k}{a} \int \psi_1^0 x \psi_1^0 d\tau = \frac{k}{a} \cdot \bar{x} = \frac{k}{a} \frac{a}{2} = \frac{k}{2} \quad (7.78)$$

Por lo tanto

$$E_1 = E_1^0 + E_1^1 = E_1^0 + \frac{k}{2} \quad (7.79)$$

La función de onda puede corregirse mediante

$$\psi_1 = \psi_1^0 + \psi_1^1 \quad \text{siendo} \quad \psi_1^1 = \sum_j a_j \psi_j^0 \quad (7.80)$$

Donde para  $j \neq 1$ :

$$a_j = \frac{\int \psi_j^0 H' \psi_1^0 d\tau}{(E_1^0 - E_j^0)} = \frac{2k}{a} \frac{\int \sin\left(\frac{j\pi x}{a}\right) \cdot x \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx}{E_1^0 (1 - j^2)} = \begin{cases} = 0 & \text{para } j = \text{impar} \\ = \frac{2k}{a^2 E_1^0 (1 - j^2)} \left( -\frac{a^2 4j}{\pi^2 (j^2 - 1)^2} \right) & j = \text{par} \end{cases} \quad (7.81)$$

por lo tanto, para  $j = \text{par}$

$$a_j = \frac{8jk}{\pi^2 E_1^0 (j^2 - 1)^3} \quad (7.82)$$

$$\psi_1 = \psi_1^0 + \psi_1^1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + \frac{8k}{\pi^2 E_1^0} \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{j=2,4,6,\dots} \frac{j}{(j^2-1)^3} \sin\left(\frac{j\pi x}{a}\right) \quad (7.83)$$

En la figura contigua se muestra la representación de  $\psi_1^0$  y  $\psi_1$

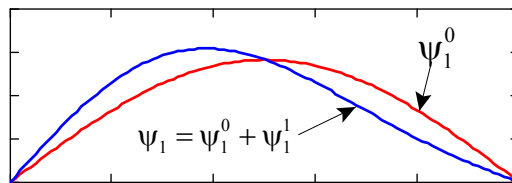


Figura 7.3

La corrección de la energía de segundo orden es

$$E_1 = E_1^0 + E_1^1 + E_1^2 \quad \text{donde} \quad E_1^2 = \int \psi_1^0 H' \psi_1^1 d\tau = \sum_{i \neq 1} a_i \int \psi_1^0 H' \psi_i^0 d\tau \quad (7.84)$$

Esta integral es la misma que apareció anteriormente, puede demostrarse que

$$E_1^2 = -\frac{8^2 k^2}{\pi^4 E_1^0} \sum_{j=2,4,\dots} \frac{j^2}{(j^2-1)^5} = -0.0108 \frac{k^2}{E_1^0} \quad (7.85)$$

Y por lo tanto

$$E_1 = E_1^0 + E_1^1 + E_1^2 = E_1^0 + \frac{k}{2} - 0.0108 \frac{k^2}{E_1^0} \quad (7.86)$$

En la siguiente figura se muestra la representación de la probabilidad de encontrar a la partícula en los 5 primeros estados del sistema, utilizando el anterior procedimiento:

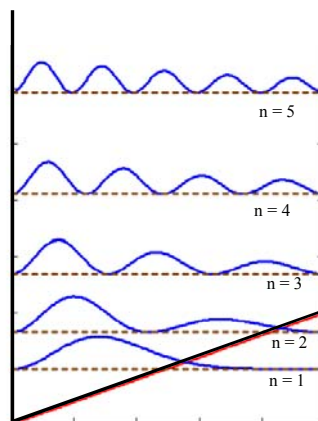


Figura 7.4

### CUESTIONES

- 1) Cuando se dice que la configuración electrónica de un átomo, por ejemplo el de Li, es  $1s^2 2s^1$ , ¿se utiliza algún tipo de aproximación?, o ¿dicha configuración responde a la situación energética real de los electrones en el átomo?
- 2) Describir los métodos de variaciones y perturbaciones, comentando las diferencias entre ellos.
- 3) Describir el método del campo autoconsistente de Hartree, e indicar si las soluciones obtenidas por dicho método, son o no las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger de átomos polielectrónicos.
- 4) Según las teorías de variaciones y perturbaciones, el Hamiltoniano del átomo de Li puede escribirse de la forma  $H = H^0 + H'$ . Indicar, en unidades atómicas, las expresiones correspondientes a los operadores  $H^0$  y  $H'$ . Asimismo, si  $\psi^0$  es la función propia del estado fundamental de  $H^0$ , y sabiendo que  $\int \psi^0 H' \psi^0 d\tau = 3.069$  (en unidades atómicas de energía), determinar la energía electrónica aproximada del átomo. Comparar el resultado obtenido con la energía electrónica experimental del Li, que es  $E = -7.478$  (unidades atómicas de Energía).