

Capítulo 4.

Métodos aproximados.

Teoría atómica: el átomo de dos electrones.

Hemos visto en las dos lecciones anteriores un grupo de problemas para los que se conoce una solución analítica de la ecuación de Schrödinger. Esta es, sin embargo, una circunstancia excepcional, y la mayoría de problemas carecen de solución analítica conocida. Por ello, es esencial el estudio de las técnicas que se emplean para obtener soluciones aproximadas, que introduciremos brevemente en este capítulo.

En segundo lugar, comenzaremos el estudio de los átomos polielectrónicos por medio del examen del átomo de helio. La presencia de los términos de repulsión coulombiana entre los electrones complica notablemente el problema con respecto al caso del átomo hidrogenoide. Además, estaremos obligados a considerar las importantes consecuencias que el principio de Pauli impone sobre la función de onda multielectrónica. Adicionalmente, entreveremos la trascendencia que tiene el acoplamiento entre diferentes tipos de momento angular, aunque dejaremos para el capítulo siguiente el tratamiento detallado de este problema.

El teorema variacional: Sea \hat{H} el operador de Hamilton de un sistema, y sea ψ una función de onda cualquiera, bien comportada, que cumple las condiciones de contorno del problema. El valor esperado de \hat{H} para esta función es un límite superior al valor de la energía del estado fundamental. Es decir:

$$W = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (1)$$

donde E_0 es la verdadera energía del estado fundamental.

Dm: Las funciones propias de \hat{H} , $\hat{H}\varphi_k = E_k\varphi_k$, forman un conjunto completo, que podemos elegir de modo que sea un conjunto ortonormal. Cualquier función bien comportada que cumpla las condiciones de contorno del problema se puede expresar como combinación lineal de las funciones φ_k : $\psi = \sum_k c_k \varphi_k$. La energía del estado ψ será

$$W = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \delta_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij}} = \frac{\sum_i c_i^* c_i E_i}{\sum_i c_i^* c_i}. \quad (2)$$

Si E_0 es la energía del estado fundamental, está claro que $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$. Por lo tanto

$$W \geq E_0 \frac{\sum_i c_i^* c_i}{\sum_i c_i^* c_i} = E_0 \quad \text{c.s.q.d.} \quad (3)$$

La aplicación inmediata del teorema variacional da lugar a dos tipos de técnicas aproximadas. En

el **método variacional simple**, se construye una función de prueba que tenga parámetros libres, y se minimiza W con respecto a estos parámetros. Cuanto menor se consiga hacer W más cerca estaremos de E_0 y más cerca, se supone, de la verdadera función de onda.

Ej: En el problema del oscilador armónico 1D, podemos tratar de utilizar $\psi = (1 + c\xi^2)e^{-\xi^2}$ como función de prueba, donde $\xi = \sqrt{\beta}x$, $\beta = \omega m/\hbar$, y c es un **parámetro variacional** de valor desconocido. Esta función es continua, derivable, de cuadrado integrable, y se agota asintóticamente en $\xi \rightarrow \pm\infty$. Podemos calcular:

$$S = \langle \psi | \psi \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} \left(1 + \frac{c}{2} + \frac{3c^2}{16} \right) \quad (4)$$

$$U = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{\hbar^2 \beta}{m} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta}} \left(\frac{43c^2}{128} - \frac{c}{16} + \frac{5}{8} \right) \quad (5)$$

y, minimizando $W = U/S$ con respecto al parámetro variacional:

$$\frac{\partial W}{\partial c} = 0 \quad \Longrightarrow \quad 23c^2 + 56c - 48 = 0 \quad \Longrightarrow \quad c = \{-3.107, 0.6718\}. \quad (6)$$

De ambas raíces, $c = 0.6718$ produce la menor energía $W = 0.517\hbar\omega$. Este valor aproximado es próximo, aunque mayor, que la energía exacta $E_0 = 1/2\hbar\omega$.

Además de esta técnica sencilla pero trabajosa, el teorema variacional se convierte en una de las principales herramientas de resolución aproximada a través del **método de variaciones lineal**.

El método de variaciones lineal: Sea $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\}$ un conjunto de funciones linealmente independientes, que pueden ser o no ortonormales entre sí. Podemos construir una función de onda aproximada como combinación lineal de este conjunto:

$$\psi = \sum_{j=1}^n \varphi_j c_j \quad \Longrightarrow \quad W = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \Longrightarrow \quad W \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij} \quad (7)$$

donde $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle = H_{ji}^*$ y $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = S_{ji}$. La energía aproximada es, por lo tanto, función de los coeficientes lineales: $W(c_1, c_2, \dots, c_n)$. La condición necesaria para hallar la energía mínima es que $\partial W / \partial c_k = 0$ para todo $k = 1, \dots, n$. Por lo tanto

$$\forall_{k=1}^n : \quad \frac{\partial W}{\partial c_k} \sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij} + W \left\{ \sum_j S_{kj} c_j + \sum_i S_{ik} c_i^* \right\} = \sum_j H_{kj} c_j + \sum_i H_{ik} c_i^*, \quad (8)$$

$$\forall_{k=1}^n : \quad W \sum_j S_{kj} c_j = \sum_j H_{kj} c_j \quad \Longrightarrow \quad \boxed{(\underline{\underline{H}} - W \underline{\underline{S}}) \underline{\underline{c}} = \underline{\underline{0}}}, \quad (9)$$

donde $\underline{\underline{H}}$ es la matriz formada por los H_{ij} , $\underline{\underline{S}}$ la matriz de los solapamientos S_{ij} , y $\underline{\underline{c}}$ el vector columna de los coeficientes c_j . La minimización de W ha dado lugar al **sistema secular**, ec. 9, un **sistema lineal y homogéneo** de n ecuaciones ($k = 1, \dots, n$) con n incógnitas (los c_j) más un parámetro desconocido (W).

El sistema secular tiene una solución trivial, $c_1 = c_2 = \dots = 0$, que representa el vacío y no nos interesa. El teorema de Rouché-Frobenius establece que, para que exista una solución diferente de la trivial, es necesario que se cumpla la **ecuación secular** siguiente:

$$\left| \underline{\underline{H}} - W \underline{\underline{S}} \right| = 0 \iff \begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} & \dots & H_{1n} - WS_{1n} \\ H_{21} - WS_{21} & H_{22} - WS_{22} & \dots & H_{2n} - WS_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - WS_{n1} & H_{n2} - WS_{n2} & \dots & H_{nn} - WS_{nn} \end{vmatrix} = 0. \quad (10)$$

Una vez desarrollado el determinante obtenemos una ecuación algebraica de grado n en la variable W . La ecuación tiene n raíces, que podemos ordenar de menor a mayor: $W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_n$. Puesto que $\underline{\underline{H}}$ y $\underline{\underline{S}}$ son matrices simétricas, está garantizado que las n raíces son números reales. El teorema variacional garantiza que W_1 es un límite superior a la energía del estado fundamental, pero esto se puede generalizar y demostrar que **cada raíz W_k es un límite superior a la energía verdadera del k -ésimo estado del sistema.**

Tras sustituir W por una de sus raíces, W_k , la ecuación secular nos permite obtener los coeficientes del vector de estado asociado a cada raíz: $\underline{\underline{H}} \underline{\underline{c}}^k = W_k \underline{\underline{S}} \underline{\underline{c}}^k$. En realidad, el cumplimiento de la ecuación secular ha dado lugar a que las n ecuaciones del sistema ya no sean independientes entre sí, pero la información perdida se puede reponer estableciendo que los vectores de estado resultantes sean ortonormales: $\dagger \underline{\underline{c}}^k \underline{\underline{c}}^m = \delta_{km}$.

El conjunto de las n ecuaciones seculares correspondientes a las diferentes raíces W_k se puede reunir en una sólo ecuación matricial:

$$\underline{\underline{H}} \begin{pmatrix} c_1^1 & \dots & c_1^n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_n^1 & \dots & c_n^n \end{pmatrix} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \begin{pmatrix} W_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & W_n \end{pmatrix} \iff \boxed{\underline{\underline{H}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{W}}}, \quad (11)$$

donde $\underline{\underline{C}}$ es la matriz $n \times n$ que contiene los coeficientes del vector k -ésimo como columna número k , y $\underline{\underline{W}}$ es la matriz diagonal de las energías aproximadas.

Es importante observar que, si las funciones iniciales $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$ forman un conjunto ortonormal:

- $\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{1}}$;
- la ecuación secular es la ecuación de valores y vectores propios de \hat{H} : $\underline{\underline{H}} \underline{\underline{c}}^k = W_k \underline{\underline{c}}^k$;
- la ecuación matricial global equivale a diagonalizar la matriz de \hat{H} : $\underline{\underline{C}}^{-1} \underline{\underline{H}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{W}}$;
- si $\underline{\underline{H}}$ es una matriz **hermítica** ($H_{ij} = H_{ji}^*$, también llamada **autoadjunta**), la matriz de coeficientes es **unitaria**: $\underline{\underline{C}}^{-1} = \dagger \underline{\underline{C}} = {}^t \underline{\underline{C}}^*$;
- si $\underline{\underline{H}}$ es **simétrica** ($H_{ij} = H_{ji}$), la matriz de coeficientes es **ortogonal**: $\underline{\underline{C}}^{-1} = {}^t \underline{\underline{C}}$;
- la ortogonalidad/unitaridad de $\underline{\underline{C}}$ equivale a que los vectores propios sean ortonormales: $\dagger \underline{\underline{c}}^k \underline{\underline{c}}^m = \delta_{km}$;
- los valores propios de las matrices simétricas o hermíticas son números reales.

Ejemplo:

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \text{ y } \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{1}} \Rightarrow W = \{1, 1, 4\}; \underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & 0 & -1/\sqrt{3} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Ejemplo:

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \text{ y } \underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{22} \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (13)$$

$$W^2 \underbrace{(S_{11}S_{22} - S_{12}^2)}_A - W \underbrace{(H_{11}S_{22} + H_{22}S_{11} - 2H_{12}S_{12})}_B + \underbrace{(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}_C = 0. \quad (14)$$

Matrices bloqueadas: Están formadas por bloques de elementos no nulos en la diagonal principal y ceros fuera. Cada bloque se puede tratar como una matriz independiente y diagonalizar por separado. Ej.:

$$\text{diagonalizar } \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & 0 \\ H_{21} & H_{22} & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} \end{pmatrix} \text{ equivale a diagonalizar por separado } \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \text{ y } (H_{33}). \quad (15)$$

Los métodos perturbativos: Los métodos perturbativos nacen de la idea de que, en muchos casos, el hamiltoniano exacto de un sistema puede expresarse como suma de un término fundamental, \hat{H}_0 , cuyos valores y funciones propios son conocidos, mas términos de menor importancia:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 + \lambda^2\hat{H}_2 + \dots \quad (16)$$

donde $\lambda \ll 1$ de modo que la importancia de las correcciones $\lambda^i \hat{H}_i$ decrece a medida que aumenta i . Debemos distinguir varios casos, que reciben diferente tratamiento matemático:

- la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, que tiene una importancia fundamental en espectroscopía, por ejemplo, pero que vamos a evitar, por el momento;
- la teoría de perturbaciones estacionaria (independiente del tiempo) en estados no degenerados;
- la teoría de perturbaciones estacionaria en estados degenerados.

Perturbaciones estacionarias en estados no degenerados: Sea \hat{H}_0 un hamiltoniano de solución conocida: $\hat{H}_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$, donde k recorre los estados estacionarios. Supongamos que podemos obtener las soluciones del hamiltoniano exacto mediante correcciones a las soluciones de \hat{H}_0 :

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \dots, \quad E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots, \quad (17)$$

donde $\psi_k^{(i)}$ y $E_k^{(i)}$ denotan las correcciones de orden i a la función y energía, respectivamente, del estado k -ésimo.

La ecuación de Schrödinger exacta sería:

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad \Longrightarrow \quad \left\{ \hat{H}_0 + \sum_i \lambda^i \hat{H}_i - E_k^{(0)} - \sum_i \lambda^i E_k^{(i)} \right\} \left\{ \psi_k^{(0)} + \sum_i \lambda^i \psi_k^{(i)} \right\} = 0, \quad (18)$$

que podemos reescribir juntando los términos que comparten λ^i :

$$\begin{aligned} & \overbrace{(\hat{H}_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)}}^0 + \lambda \left\{ (\hat{H}_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} + (\hat{H}_1 - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)} \right\} + \\ & + \lambda^2 \left\{ (\hat{H}_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(2)} + (\hat{H}_1 - E_k^{(1)})\psi_k^{(1)} + (\hat{H}_2 - E_k^{(2)})\psi_k^{(0)} \right\} + \dots = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Pero esta ecuación debe cumplirse con independencia del valor de λ . Por lo tanto:

$$\text{orden uno: } (\hat{H}_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} = -(\hat{H}_1 - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)}; \quad (20)$$

$$\text{orden dos: } (\hat{H}_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(2)} = -(\hat{H}_2 - E_k^{(2)})\psi_k^{(0)} - (\hat{H}_1 - E_k^{(1)})\psi_k^{(1)}; \dots \quad (21)$$

Para continuar necesitamos un modo de expresar las $\psi_k^{(i)}$. En el método de Rayleigh-Schrödinger se escriben como combinación lineal de las funciones de orden cero:

$$\psi_k^{(i)} = \sum_{j=0}^{\infty} \psi_j^{(0)} c_{kj}^{(i)}, \quad \text{siendo} \quad \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn}. \quad (22)$$

En $c_{kj}^{(i)}$, k representa el estado estacionario que tratamos de corregir, (i) el orden de la perturbación

(que omitiremos siempre que hacerlo no induzca a confusión) y j recorre las funciones de orden cero para todos los estados estacionarios. Sustituyendo la expresión anterior en las ec. 20 obtenemos las correcciones perturbativas.

Correcciones de primer orden:

$$\sum_j c_{kj} (\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) \psi_j^{(0)} = -(\hat{H}_1 - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)}. \quad (23)$$

Si multiplicamos por $\psi_n^{(0)*} \downarrow$ e integramos, se obtiene

$$\sum_j c_{kj} \underbrace{(\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_j^{(0)} \rangle - E_k^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle)}_{E_j^{(0)} \delta_{jn}} = - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle + E_k^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle}_{\delta_{kn}}. \quad (24)$$

Caso $n = k$:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle,$$

caso $n \neq k$:

$$c_{kn} = - \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (25)$$

Para corregir a primer orden la energía de un estado sólo necesitamos evaluar \hat{H}_1 en ese estado, pero la corrección de la función de onda requiere recorrer todos los estados estacionarios. Las correcciones disminuyen al considerar estados de energía cada vez más alejada del que queremos corregir. Las correcciones se vuelven más y más complicadas al aumentar el orden de la perturbación.

Perturbaciones estacionarias en estados degenerados: Sean $\{\psi_{k1}^{(0)}, \psi_{k2}^{(0)}, \dots, \psi_{kn}^{(0)}\}$ un conjunto de n funciones propias de \hat{H}_0 , linealmente independientes y degeneradas, con valor propio $E_k^{(0)}$. El primer problema es que combinaciones lineales arbitrarias de las $\psi_{ki}^{(0)}$ también son funciones degeneradas, de modo que no está garantizado que las verdaderas funciones ψ_{km} tiendan a las funciones de orden cero. Para lograrlo se define

$$\varphi_{km}^{(0)} = \sum_{j=1}^n \psi_{kj}^{(0)} a_{jm} \quad \text{de modo que} \quad \psi_{km} = \varphi_{km}^{(0)} + \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \psi_{km}^{(i)} \quad \text{y} \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_{km} = \varphi_{km}^{(0)}. \quad (26)$$

Tras sustituir la definición de $\varphi_{km}^{(0)}$ en las expresiones de perturbación a primer orden, se encuentra que los coeficientes a_{jm} se obtienen resolviendo la siguiente ecuación de valores y vectores propios:

$$(\underline{\underline{H}} - E \underline{\underline{1}}) \underline{\underline{a}} = \underline{\underline{0}} \quad \text{donde} \quad H_{ij} = \langle \psi_{ki}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{kj}^{(0)} \rangle. \quad (27)$$

Los valores propios de esta ecuación proporcionan las correcciones de primer orden a la energía de los estados estacionarios degenerados. Tales correcciones pueden romper la degeneración y, a partir de aquí, las ulteriores correcciones continúan ateniéndonos al caso no degenerado. De no ser así, volveremos a tener un caso degenerado que se resolverá reiterando el procedimiento descrito, aunque ahora con \hat{H}_2 .

Tratamiento perturbativo del átomo de helio: Bajo la aproximación de masa nuclear infinita ($m_N/m_e \rightarrow \infty$) y empleando unidades atómicas, el hamiltoniano del átomo de dos electrones (helioide) es

$$\hat{H} = \underbrace{\underbrace{-\frac{1}{2}\hat{\nabla}_1^2 - \frac{Z}{r_1}}_{\hat{h}_1} \underbrace{-\frac{1}{2}\hat{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_2}}_{\hat{h}_2}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{\hat{H}_1} \quad (28)$$

donde \vec{r}_1 y \vec{r}_2 son las coordenadas de los dos electrones respecto del núcleo común, y $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ es la distancia entre ambos electrones.

En ausencia del término de repulsión coulombiana entre electrones, el problema de orden cero es separable en el movimiento independiente de dos electrones hidrogenoides:

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)} \psi^{(0)}, \quad \text{con} \quad \psi^{(0)} = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) = |n_1, l_1, m_1(1)\rangle |n_2, l_2, m_2(2)\rangle \quad (29)$$

$$\text{y} \quad E^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = \left(-\frac{Z^2}{2n_1^2} - \frac{Z^2}{2n_2^2} \right) E_h, \quad (30)$$

donde $|n, l, m\rangle$ es un orbital hidrogenoide. En el estado fundamental, los dos electrones ocuparán un orbital $1s_0$, de modo que la energía de orden cero del helio será $E^{(0)} = -4$ hartree. Esta solución corresponde al **modelo de electrones independientes**.

Sin entrar en detalles acerca de cómo se calcula la integral, la corrección perturbativa de orden uno será

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | 1/r_{12} | \psi^{(0)} \rangle = \dots = \frac{5Z}{8} E_h. \quad (31)$$

Por lo tanto, para el helio $E^{(0)} + E^{(1)} = -2.75$ hartree. C. W. Scherr y R. E. Knight [Rev. Mod. Phys. **35** (1963) 436] han examinado las correcciones perturbativas hasta orden 13, obteniendo una mejor estimación de -2.90372433 hartree para la energía del estado fundamental. Los primeros órdenes de corrección son: $E^{(0)} = -4$, $E^{(1)} = +1.25$, $E^{(2)} = -0.158$, y $E^{(3)} = +0.0044$ hartree.

Tratamiento variacional del átomo de helio (I): Desde 1928 se ha llevado a cabo un extenso trabajo de obtener variacionalmente las mejores estimaciones de la energía del estado fundamental y primeros excitados del helio. Para ello se han utilizado funciones que dependen de r_1 , r_2 y r_{12} , y que reciben el nombre de **funciones explícitamente correlacionadas**. P. ej. en uno de los primeros trabajos en este campo, Hylleraas utilizó la función de prueba $\phi = N e^{-\zeta r_1} e^{-\zeta r_2} (1 + b r_{12})$, donde ζ y b son los parámetros variacionales. En 1966 Frankowski y Pekeris [Phys. Rev. **146** (1966) 46] obtuvieron una energía de -2.9037437703 hartree para el estado fundamental, con un error estimado de sólo 10^{-11} hartree con respecto a la energía no relativista exacta. Lamentablemente, el uso de funciones explícitamente correlacionadas es muy complejo y difícilmente extensible a átomos polielectrónicos o a moléculas.

Espín electrónico: En 1925, buscando una explicación al hecho de que el espectro del Na y otros metales alcalinos consta de pares de líneas de frecuencia muy próxima (dobletes), Uhlenbeck y Goudsmit propusieron que el electrón posee un momento angular intrínseco adicional al momento angular orbital. El nombre propuesto para este momento angular, **espín** (spin) o “giro”, provoca la imagen del electrón como una esfera cargada girando sobre sí misma. Este modelo clásico, sin embargo, no tiene nada que ver con la realidad intrínsecamente cuántica del fenómeno.

En 1928, Dirac desarrolló la teoría cuántica relativista del electrón, demostrando que el espín aparece como una consecuencia de las simetrías del problema. En la formulación no relativista que estamos utilizando, sin embargo, el espín debe introducirse como una hipótesis adicional.

El espín es un operador de momento angular, \hat{s} , con componentes cartesianas \hat{s}_x , \hat{s}_y y \hat{s}_z . Al igual que ocurre con el momento angular ordinario, las relaciones de conmutación básicas son

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z, \quad [\hat{s}^2, \hat{s}_x] = 0, \quad \text{y las permutaciones cíclicas } x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x, \quad (32)$$

de modo que \hat{s}^2 y \hat{s}_z forman el conjunto de operadores compatibles seleccionado habitualmente. De las relaciones de conmutación se deduce que las ecuaciones de valores y vectores propios son:

$$\hat{s}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle, \quad \text{con } s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots, \quad (33)$$

$$\hat{s}_z |s, m_s\rangle = m_s\hbar |s, m_s\rangle, \quad \text{con } m_s = -s, 1-s, 2-s, \dots, s-1, s. \quad (34)$$

Vemos que, a diferencia de lo que ocurre en el momento angular ordinario, el **número cuántico de espín**, s , puede tomar valores enteros o semienteros. Una partícula elemental dada tiene un valor de

s fijado por la naturaleza: (a) para los electrones, quarks, neutrones y protones, $s = 1/2$; (b) para los fotones, partículas Z y W, $s = 1$; ...

Se usan varios nombres comunes para las funciones $|s, m_s\rangle$ de espín del electrón:

$$\left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle = |+\frac{1}{2}\rangle = \alpha = |+\rangle = |\uparrow\rangle, \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = |-\frac{1}{2}\rangle = \beta = |-\rangle = |\downarrow\rangle.$$

Puesto que difieren en valor propio, α y β serán ortogonales, y si elegimos funciones normalizadas: $\langle m_s | m'_s \rangle = \delta_{m_s, m'_s}$.

Espín y átomo hidrogenoide: Además de las propiedades orbitales, que hemos obtenido en el capítulo anterior, el átomo hidrogenoide posee un espín electrónico. Su función de onda completa es, por tanto, un **espinorbital**,

$$|n, l, m, m_s\rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) |m_s\rangle, \quad (35)$$

caracterizado por los cuatro números cuánticos: **principal** ($n = 1, 2, \dots$), **angular** ($l = 0, 1, \dots, n-1$), **azimutal** ($m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$), y **magnético de espín** ($m_s = \pm 1/2$). De los cuatro, sólo n influye en la energía, de modo que cada nivel $E_n = -Z^2/2n^2$ tiene una degeneración $g_n = 2n^2$.

Una notación habitual para referirse a los espinorbitales $|n, l, m, +1/2\rangle$ y $|n, l, m, -1/2\rangle$ es nl_m y \overline{nl}_m , respectivamente, donde el número l suele sustituirse por la letra espectroscópica correspondiente (s, p, d, f, g , etc para $l = 0, 1, 2, \dots$). También es común referirse a $nl_m\alpha$ y $nl_m\beta$.

Espín y átomo helioide: Dada una pareja de electrones, podemos componer las siguientes posibilidades, que tienen una simetría definida frente al intercambio de un electrón por el otro:

$$\text{simétricas: } \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2), \\ \beta(1)\beta(2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], \end{cases} \quad \text{antisimétrica: } \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (36)$$

El principio de Pauli exige que la función de onda helioide completa sea antisimétrica frente al intercambio de ambos electrones. La función orbital $1s_0(1)1s_0(2)$ es simétrica frente al intercambio, de modo que sólo puede combinarse con una función de espín antisimétrica:

$$\psi^{(0)} = 1s_0(1)1s_0(2) \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) \end{vmatrix}. \quad (37)$$

Veremos que $\psi^{(0)}$ puede utilizarse como función de prueba para obtener de modo aproximado la energía del estado fundamental. Esta forma de escribir la función de onda recibe el nombre de **determinante de Slater** o función determinantal, y se puede generalizar a un sistema de N electrones.

La **configuración orbital** $1s_02s_0$, por otra parte, da lugar a dos funciones orbitales de simetría

definida:

$$\text{simétrica: } \frac{1}{\sqrt{2}} [1s_0(1)2s_0(2) + 2s_0(1)1s_0(2)], \quad \text{antisimétrica: } \frac{1}{\sqrt{2}} [1s_0(1)2s_0(2) - 2s_0(1)1s_0(2)]. \quad (38)$$

Una función orbital simétrica sólo se puede combinar con una función espinorial antisimétrica, y viceversa. Esto da lugar a cuatro posibilidades, que se pueden describir como combinación de las cuatro funciones determinantaes siguientes:

$$\phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) \\ 2s_0\alpha(1) & 2s_0\alpha(2) \end{vmatrix}, \quad \phi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) \\ 2s_0\beta(1) & 2s_0\beta(2) \end{vmatrix}, \quad (39)$$

$$\phi_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) \\ 2s_0\alpha(1) & 2s_0\alpha(2) \end{vmatrix}, \quad \phi_d = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) \\ 2s_0\beta(1) & 2s_0\beta(2) \end{vmatrix}. \quad (40)$$

Las cuatro funciones helioides de la configuración $1s_02s_0$ son, entonces: ϕ_a , $(\phi_b \pm \phi_c)/\sqrt{2}$, y ϕ_d .

En el capítulo siguiente veremos cómo se puede generalizar este procedimiento a configuraciones orbitales arbitrarias de un átomo de N electrones.

Tratamiento variacional del átomo de helio (II): La aproximación orbital.

En la aproximación orbital suponemos que cada electrón se puede describir mediante un espinorbital, y formamos una función de onda aproximada que sea compatible con el principio de Pauli, es decir, formamos un determinante de Slater o una combinación de unos pocos determinantes de Slater fijada por la simetría. La configuración del estado fundamental del helio será $1s_0\alpha 1s_0\beta$, o $1s^2$ para abreviar. Esta función de onda aproximada será

$$\psi^{(0)} = \underbrace{\overbrace{1s(1)1s(2)}^{\psi_{\text{orb}}}}_{\Sigma} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) \end{vmatrix}, \quad (41)$$

que está normalizada si el orbital $1s$ lo está. Su energía aproximada será:

$$\begin{aligned} W &= \langle \psi^{(0)} | \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}}_{h_1} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}}_{h_2} + r_{12}^{-1} | \psi^{(0)} \rangle \\ &= \underbrace{\langle 1s(1) | h_1 | 1s(1) \rangle}_{h_{1s}} \underbrace{\langle 1s(2) | 1s(2) \rangle}_1 \underbrace{\langle \Sigma | \Sigma \rangle}_1 + \underbrace{\langle 1s(1) | 1s(1) \rangle}_1 \underbrace{\langle 1s(2) | h_2 | 1s(2) \rangle}_{h_{1s}} \underbrace{\langle \Sigma | \Sigma \rangle}_1 \\ &+ \underbrace{\langle 1s(1)1s(2) | r_{12}^{-1} | 1s(1)1s(2) \rangle}_{J_{1s,1s}} \underbrace{\langle \Sigma | \Sigma \rangle}_1 = 2h_{1s} + J_{1s,1s}. \end{aligned} \quad (42)$$

$J_{1s,1s}$ recibe el nombre de **integral coulombiana**.

Para continuar necesitamos dar forma a la función radial del orbital: $1s = R_{1s}(r)Y_{00}(\theta, \varphi)$. La forma más simple es emplear una **función tipo Slater (STO)**, definida por:

$$\text{STO: } \chi_{n,\zeta} = N_{n,\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad \text{donde } N_{n,\zeta} = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}}. \quad (43)$$

Si empleamos un único STO con $n = 1$ para representar la función radial del orbital $1s$ las integrales necesarias son:

$$\langle T \rangle_{1s} = \langle \chi_{1\zeta} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_{1\zeta} \rangle = \frac{1}{2} \zeta^2, \quad \langle V_{\text{nuc}} \rangle_{1s} = \langle \chi_{1\zeta} | -\frac{Z}{r} | \chi_{1\zeta} \rangle = -Z\zeta, \quad J_{1s,1s} = \frac{5}{8} \zeta. \quad (44)$$

Minimizando la energía aproximada:

$$W = 2(\langle T \rangle_{1s} + \langle V_{\text{nuc}} \rangle_{1s}) + J_{1s,1s} = \zeta^2 + \left(\frac{5}{8} - 2Z\right)\zeta \Rightarrow \frac{dW}{d\zeta} = 2\zeta + \left(\frac{5}{8} - 2Z\right) = 0 \Rightarrow \zeta_{\text{opt}} = Z - \frac{5}{16}. \quad (45)$$

En el He: $\zeta_{\text{opt}} = 27/16$, $W_{\text{opt}} = -729/256 = -2.847656$ hartree.

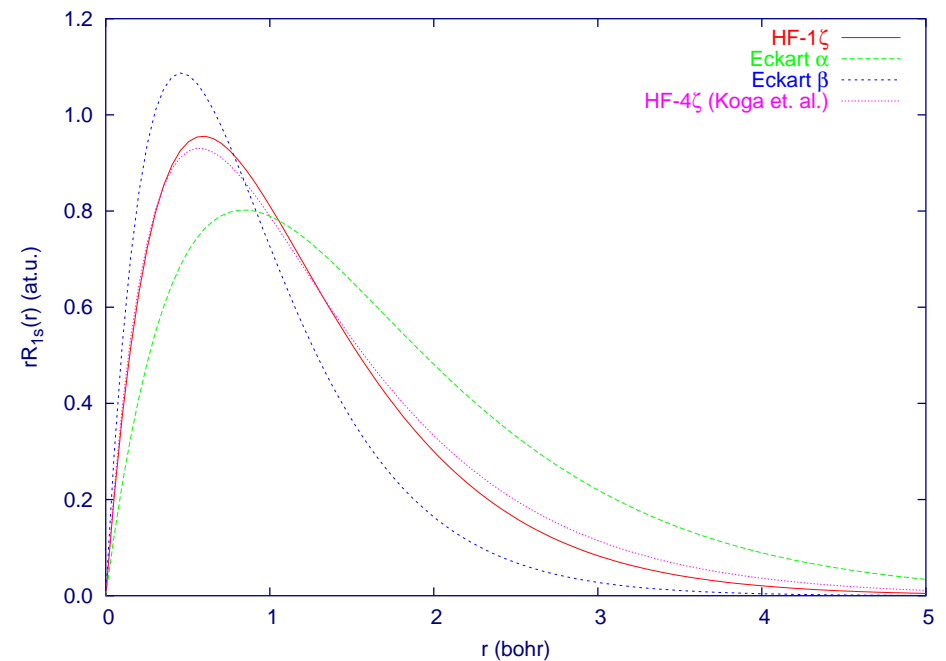
Sin abandonar la aproximación orbital, hay dos estrategias básicas para mejorar este resultado aumentando la flexibilidad variacional de la función R_{1s} :

- **(función de Eckart)** podemos permitir que la función orbital de ambos electrones sea diferente: $\psi_{\text{orb}} = [\chi_{1,\zeta}(1)\chi_{1,\zeta'}(2) + \chi_{1,\zeta'}(1)\chi_{1,\zeta}(2)]/\sqrt{2}$. La solución de mínima energía es: $\zeta = 1.188531$, $\zeta' = 2.183178$, y $E_{\text{opt}} = -2.8756613$ hartree. La generalización de este método da lugar a las técnicas conocidas como **Unrestricted Hartree-Fock (UHF)**.

- (**método de Hartree-Fock**) la función radial $R_{1s}(r)$ se puede escribir como una combinación lineal de tantos STOs como se quiera: $R_{1s}(r) = \sum_{k=1}^n \chi_{n_k, \zeta_k}(r) c_k$. Los coeficientes c_k óptimos se obtienen resolviendo las ecuaciones de Fock. La selección de los mejores ζ_k es un proceso fuertemente **no lineal** que se conoce como **optimización de la base de cálculo**. Por ejemplo, T. Koga y cols. [Phys. Rev. A. **47** (1993) 4510] han publicado la siguiente solución para el He, con energía $E = -2.861680$ hartree:

n_k	ζ_k	c_k
2	6.717358	0.00066288
1	3.290281	0.09610467
1	1.993592	0.23501324
1	1.394235	0.69339797

En alusión al número de exponentes orbitales libres por cada par de electrones, éste cálculo se denomina HF-4 ζ , mientras que el cálculo que emplea un único STO sería HF-1 ζ . Este método se puede extender fácilmente a átomos y moléculas generales, y representa el límite de la aproximación orbital.



Comparación entre las funciones radiales de los cálculos HF-1 ζ , HF-4 ζ , y las dos funciones del cálculo de Eckart.

Tratamiento variacional del átomo de helio (y III): Interacción de configuraciones. La aproximación orbital es útil para muchos propósitos, pero da lugar a energías y funciones de onda que difieren significativamente de las soluciones exactas. Aún así, existen formas sistemáticas de corregir la solución orbital.

Supongamos que partimos de una colección de espinorbitales $\{\psi_a, \psi_b, \psi_c, \dots\}$, cuyo número, M , es mayor que el número de electrones del sistema, N . Esto nos permite construir $\binom{M}{N}$ determinantes de Slater diferentes. La función de onda se puede aproximar como combinación lineal de los determinantes, eligiendo los coeficientes de mezcla de modo que hagan mínima la energía. Esta versión del método de variaciones recibe el nombre de **interacción de configuraciones completa** (*full CI*). A medida que se añaden más espinorbitales, el método tiende a la solución exacta.

Ejemplo: Sean $\{a, b, c, d\}$ cuatro espinorbitales del He. Podemos formar $\binom{4}{2} = 6$ determinantes: $\Phi_1 = \|a b\|$, $\Phi_2 = \|a c\|$, $\Phi_3 = \|a d\|$, $\Phi_4 = \|b c\|$, $\Phi_5 = \|b d\|$, y $\Phi_6 = \|c d\|$, donde hemos empleado la notación

$$\|a b\| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} a(1) & b(1) \\ a(2) & b(2) \end{vmatrix}. \quad (46)$$

La función de onda CI será entonces $\Phi = \sum_{i=1}^6 \Phi_i c_i$, donde los coeficientes c_i son los parámetros variacionales. Las propiedades de simetría y momento angular, como examinaremos en el próximo capítulo, determinan que algunos determinantes se mezclen entre sí y que otros no lo hagan.

Resumen de algunos cálculos HF, UHF y CI

Cálculo	M	detS	E
HF-1 ζ	2	1	-2.847656
HF-4 ζ	8	1	-2.861680
Eckart (UHF 1 ζ)	4	2	-2.875661
CI (1s2s3s4s)	8	16	-2.878901
CI (1s2s2p)	10	11	-2.884074
CI (1s2s2p3d)	20	26	-2.884518
CI (1s2s2p3d4f)	34	53	-2.884593
Frankowski-Peckeris	-	-	-2.903744

- El cálculo orbital con base mínima está bastante lejos de la solución exacta. Lamentablemente, abundan los textos de *química general* o *enlace químico*, donde ésto se vende como verdad última.
- Para bases amplias, el cálculo HF mejora sensiblemente. El error en la energía del cálculo HF límite se denomina **energía de correlación**.
- La estrategia UHF recupera gran parte del error de correlación con un esfuerzo pequeño.
- Para que el cálculo CI sea efectivo es importante incorporar funciones de momento angular superior al de los orbitales ocupados en la configuración fundamental: **funciones de polarización**.
- Los cálculos CI convergen lentamente hacia la solución exacta. El cociente eficacia/esfuerzo sigue una ley logarítmica.

Estados excitados del He: La configuración $1s2s$ Hemos visto que, en la aproximación orbital, la configuración $1s2s$ da lugar a cuatro estados, que se agrupan en un singlete y un triplete. Sus funciones de onda son:

$$\text{Singlete: } \Phi_s = \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]}^{\phi^{orb}} \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (47)$$

$$\text{Triplete: } \Phi_t = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]}_{\phi^{orb}} \times \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2), \\ \beta(1)\beta(2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]. \end{cases} \quad (48)$$

El Hamiltoniano no afecta al espín, y las funciones de espín están normalizadas, de modo que sólo la función orbital afecta a la energía. La consecuencia inmediata es que los tres estados del triplete son degenerados. Con estas funciones podemos calcular la energía del singlete y triplete:

$$E_{s/t} = h(1s) + h(2s) \pm 2h(1s, 2s)S(1s, 2s) + J(1s, 2s) \pm K(1s, 2s), \quad (49)$$

donde $h(i) = \langle i|\hat{h}|i\rangle$, $h(i, j) = \langle i|\hat{h}|j\rangle$ y $S(i, j) = \langle i|j\rangle$. Podemos asumir que los orbitales $1s$ y $2s$ son ortogonales, con lo que el término monoeléctrico cruzado ya no aparece, y la diferencia entre

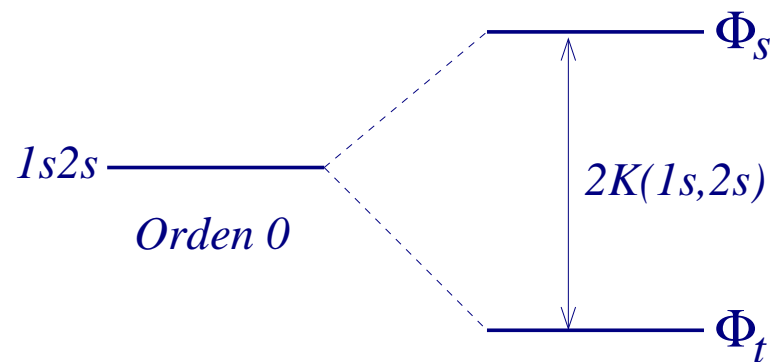
singlete y triplete se reduce a las integrales bielectrónicas:

$$\text{Integral de Coulomb: } J_{ab} = J(a, b) = \langle a(1)b(2) | r_{12}^{-1} | a(1)b(2) \rangle ; \quad (50)$$

$$\text{Integral de Cambio: } K_{ab} = K(a, b) = \langle a(1)b(2) | r_{12}^{-1} | b(1)a(2) \rangle . \quad (51)$$

La integral de Coulomb tiene una interpretación clásica inmediata, se trata de la interacción electrostática entre dos distribuciones de carga: el electrón 1 está descrito por la función densidad a^*a y el electrón 2 por b^*b . La integral de cambio (también llamada de **canje**, **exchange** en inglés) no tiene un equivalente clásico, ya que las funciones de cada electrón, a^*b y b^*a , no son cuadrados complejos de una función.

En la teoría de perturbaciones a orden cero, todos los estados $1s2s$ tienen idéntica energía. Ahora hemos visto que singlete y triplete difieren por $2K(1s, 2s)$. Las integrales de r_{12}^{-1} son ≥ 0 , por lo que el triplete será más estable que el singlete.



Integrales de los STOs $\chi_{n\zeta} = N_{n\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r}$

Normalización:

$$N_{n\zeta} = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}}$$

$$\langle \chi | \chi \rangle = 1 = |N|^2 \int_0^\infty (r^{n-1} e^{-\zeta r})^2 r^2 dr = |N|^2 \int_0^\infty r^{2n} e^{-2\zeta r} dr = |N|^2 \frac{(2n)!}{(2\zeta)^{2n+1}} \quad (52)$$

Solapamiento:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = N_a N_b \frac{n_{ab}!}{\zeta_{ab}^{n_{ab}+1}}$$

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = N_a N_b \int_0^\infty r^{n_a+n_b} e^{-(\zeta_a+\zeta_b)r} dr = N_a N_b \frac{n_{ab}!}{\zeta_{ab}^{n_{ab}+1}}, \quad (53)$$

donde $n_{ab} = n_a + n_b$ y $\zeta_{ab} = \zeta_a + \zeta_b$.

Atracción nuclear:

$$\langle \chi_a | -Z/r | \chi_b \rangle = -Z N_a N_b \frac{(n_{ab}-1)!}{\zeta_{ab}^{n_{ab}}}$$

$$\langle \chi_a | -Z/r | \chi_b \rangle = -Z N_a N_b \int_0^\infty r^{n_{ab}-1} e^{-\zeta_{ab}r} dr \quad (54)$$

Energía cinética:

$$\langle \chi_a | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_b \rangle = N_a N_b \left\{ \frac{1}{2} [l(l+1) - n_b(n_b-1)] \frac{(n_{ab}-2)!}{\zeta_{ab}^{n_{ab}-1}} + n_b \zeta_b \frac{(n_{ab}-1)!}{\zeta_{ab}^{n_{ab}}} - \frac{\zeta_b^2}{2} \frac{n_{ab}!}{\zeta_{ab}^{n_{ab}+1}} \right\}$$

que podemos obtener teniendo en cuenta que

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \chi(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) \left\{ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right\} \chi(r). \quad (55)$$

Integrales bielectrónicas: Obtener e incluso discutir el resultado de la expresión completa nos llevaría bastante más allá del nivel que se supone debe tener esta asignatura, de modo que nos limitaremos a ver una expresión válida sólo entre STOs ns :

$$\langle \chi_a(1) \chi_b(2) | r_{12}^{-1} | \chi_c(1) \chi_d(2) \rangle = R^0(a, b; c, d) = N_a N_b N_c N_d \left\{ \frac{n_{bd}!}{\zeta_{bd}^{n_{bd}+1}} \frac{(n_{ac}-1)!}{\zeta_{ac}^{n_{ac}}} - \frac{n_{bd}!}{\zeta_{bd}^{n_{bd}+1}} \sum_{m=0}^{n_{bd}} \frac{\zeta_{bd}^m}{m!} \frac{(n_{ac}-1+m)!}{\zeta_{abcd}^{n_{ac}+m}} + \frac{(n_{bd}-1)!}{\zeta_{bd}^{n_{bd}}} \sum_{m=0}^{n_{bd}-1} \frac{\zeta_{bd}^m}{m!} \frac{(n_{ac}+m)!}{\zeta_{abcd}^{n_{ac}+m+1}} \right\}, \quad (56)$$

donde $n_{ij} = n_i + n_j$, $\zeta_{ij} = \zeta_i + \zeta_j$, y $\zeta_{ijkl} = \zeta_{ik} + \zeta_{jl}$. Podemos particularizar esta expresión para las integrales coulombianas entre orbitales $1s$, sean estos iguales o diferentes:

$$J_{1s,1s} = \frac{5}{8} \zeta \quad \text{y} \quad J_{1s,1s'} = \frac{1}{(\zeta + \zeta')^3} \left\{ \zeta^3 \zeta' + 3\zeta^2 \zeta'^2 + \zeta \zeta'^3 \right\}. \quad (57)$$

Ejercicios

- Utiliza las funciones siguientes para obtener el mejor valor aproximado de la energía en el estado fundamental del oscilador armónico 1D: (a) $\varphi_1 = (1 + c\xi^2)e^{-\xi^2}$, y (b) $\varphi_2 = e^{-p\xi^2}$, donde c y p son parámetros variacionales. Determina la calidad del resultado comparando energía y función de onda con las de la solución exacta.
- Considera el problema de una partícula en una caja monodimensional de longitud a . Si utilizamos la siguiente función variacional de prueba normalizada: $\varphi(x) = \sqrt{3/a^3}x$ para $x \in [0, a]$, encontramos que *la energía de la función variacional es nula* y, por lo tanto, *menor* que la verdadera energía del estado fundamental. Analiza y discute este fenómeno.
- La partícula en una botella de cava:** Sea una partícula de masa m sometida a un potencial de la forma siguiente: $V(x) = A \text{sen}(\pi x/a)$ si $x \in [0, a]$ y $V(x) \rightarrow \infty$ si $x < 0$ o $x > a$. Determina la solución aproximada a los primeros estados de este problema utilizando el método de variaciones lineal. Emplea como funciones de base las soluciones del problema de la partícula en la caja 1D: $\psi_n(x) = \sqrt{2/a} \text{sen}(n\pi x/a)$. Puedes servirte de la siguiente integral:

$$\frac{2}{a} \int_0^a \text{sen} \frac{i\pi x}{a} \text{sen} \frac{\pi x}{a} \text{sen} \frac{j\pi x}{a} dx = \begin{cases} 0 & (i + j \text{ impar}) \\ -\frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{i+j+1} + \frac{1}{i-j-1} \frac{1}{j-i-1} + \frac{1}{1-i-j} \right) & (i + j \text{ par}) \end{cases}$$

donde hemos de entender que la contribución de una cualquiera de las fracciones es nula si su denominador es nulo.

- La partícula en una botella de cava 2D:** Sea una partícula de masa m sometida a un potencial

de la forma siguiente: $V(x, y) = A \sin(\pi x/a) \sin(\pi y/a)$ si $x, y \in [0, a]$ y $V(x, y) \rightarrow \infty$ si $x, y < 0$ o $x, y > a$. Considera este potencial como una perturbación añadida al hamiltoniano de la partícula en una caja cuadrada, y utiliza la teoría de perturbaciones para encontrar: (1) la corrección a primer orden de la energía y función de onda del estado fundamental $|n_x = 1, n_y = 1\rangle$; (2) la corrección a primer orden de la energía y función de onda de los estados $|1, 2\rangle$ y $|2, 1\rangle$, degenerados en el problema no perturbado.

5. Encuentra los valores y vectores propios de las matrices siguientes:

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \text{ y } \underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 3 & 2i \\ -2i & 0 \end{pmatrix} \text{ con } \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{1}}, \text{ y } \underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 7 & 5 \\ 5 & 7 \end{pmatrix} \text{ con } \underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 1/2 & 1 \end{pmatrix}.$$

6. En el tratamiento perturbativo del átomo de He, escribimos el Hamiltoniano como $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$, donde $\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ y $\hat{H}_1 = r_{12}^{-1}$. Para la configuración electrónica excitada $1s2s$, considera como funciones de orden cero las partes espaciales de los estados singlete ($\psi_s^{(0)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]$) y triplete ($\psi_t^{(0)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$) que se obtuvieron a partir de las consideraciones de antisimetría, donde $1s$ y $2s$ son los orbitales correspondientes al He^+ . Estima perturbativamente la energía de ambos estados hasta orden 1, sabiendo que $J_{1s2s} = \langle 1s(1)2s(2) | r_{12}^{-1} | 1s(1)2s(2) \rangle = 17Z/81$ y $K_{1s2s} = \langle 1s(1)2s(2) | r_{12}^{-1} | 2s(1)1s(2) \rangle = 16Z/729$. Estima también la separación entre ambos niveles, $E_s - E_t$, cuyo valor experimental es 0.029 hartree.