

EL ÁTOMO BIELECTRÓNICO Y EL MODELO PERTURBACIONAL

Regresemos al caso cuando expresamos el hamiltoniano del sistema de dos electrones como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano de orden cero, *no perturbado*:

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_2}$$

y dediquémonos ahora a la *perturbación* bielectrónica:

$$\hat{H}' = \frac{1}{r_{1,2}}$$

La Teoría de las Perturbaciones se propone para encontrar los valores propios aproximados en los casos en los que no se dispone de la función de onda exacta del sistema. En el primer orden, consiste en tomar la función de onda exacta de un estado “no perturbado” del sistema y corregir su valor propio con el valor medio o esperado del operador de la “perturbación” sobre la función anterior. Tal perturbación debe ser relativamente menos importante que dicho valor propio.

En el caso que nos ocupa:

$$\Psi_0(q_1, q_2) = \psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

es la función de onda del estado base *para* (singlete de *spin*) y

$$\hat{H}' = \frac{1}{r_{1,2}}$$

es el operador de la perturbación.

De esta forma, la energía se puede expresar como:

$$E_0^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} + E_0^{(1)}$$

donde

$$E_0^{(1)} = \int |\psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} |\psi_{1s}(r_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{u.a.}$$

o lo mismo para el SI:

$$E_0^{(1)} = \int |\psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{1,2}} |\psi_{1s}(r_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{J}$$

La integral tiene un significado físico muy simple, pues:

$$\rho(r_i) = e|\psi_{1s}(r_i)|^2$$

se puede interpretar como la densidad de carga debida al electrón *i*. De esta forma, se trata de una integración en todo el espacio de la interacción electrostática entre dos esferas con densidades de carga $\rho(r_1)$ y $\rho(r_2)$.

Resolviendo la integral del valor esperado de la perturbación:

$$E_0^{(1)} = \int |\psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} |\psi_{1s}(r_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$= \frac{Z^6}{\pi^2} \int e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

El operador se puede desarrollar hasta llegar a:

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} P_l(\cos \theta)$$

donde $r_{<}$ es el menor y $r_{>}$ el mayor valor entre r_1 y r_2 y $P_l(\cos \theta)$ son los polinomios de Legendre. Al aplicarse a los armónicos esféricos queda:

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2)$$

Sustituyendo, queda la función general:

$$E_0^{(1)} = 16Z^6 \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 \right] e^{-2Zr_1} r_1^2 dr_1$$

Evaluando esta expresión, se obtiene finalmente:

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8} Z$$

$$E_0 = E_{n_1} + E_{n_2} + E_0^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8} Z$$

Recordemos que:

$$E_0^{exp} = -2.90$$

$$E_0^{(0)} = -4.00$$

y ahora

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -2.75 \text{ Hartrees}$$

que se aproxima mucho más al valor experimental.