

EL MODELO DE LA PARTÍCULA INDEPENDIENTE

Expresemos 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 la *perturbación* bielectrónica es:

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

Se puede notar que \hat{H}_0 es justamente la suma de dos hamiltonianos monoeléctricos.

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

donde

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \quad i=1,2$$

La ecuación de valores y vectores propios para un solo electrón en el átomo bielectrónico sería:

$$\hat{h}_i \psi_{n_i l_i m_{l_i}}(\vec{r}_i) = E_{n_i} \psi_{n_i l_i m_{l_i}}(\vec{r}_i)$$

y

$$E_{n_i} = \frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_i^2}$$

en unidades atómicas.

De esta forma, la ecuación de “orden cero”, sobre la parte espacial de las funciones de onda del átomo bielectrónico será:

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)} \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

la que se demuestra que es separable y que las funciones propias se pueden escribir como producto de las funciones monoeléctricas:

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\vec{r}_2)$$

y que los valores propios también son separables:

$$\begin{aligned} E_{n_1 n_2}^{(0)} &= E_{n_1} + E_{n_2} \\ &= \frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \end{aligned}$$

Debe notarse que la función de onda

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\vec{r}_1) \psi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\vec{r}_2)$$

donde se han intercambiado las coordenadas para cada estado cuántico monoeléctrico, tiene el mismo valor propio de energía que la original y por lo tanto es un estado degenerado. A este fenómeno se le denomina **degeneración de intercambio**.

Sin embargo, estos estados **no** son simétricos ni antisimétricos y por ello estas funciones producto **no siempre** son adecuadas para definir el sistema.

Para lograr estados simétricos y antisimétricos es preciso usar el principio de superposición con el que obtenemos una combinación lineal simétrica (+) y otra antisimétrica (-)

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2^{-1/2} [\psi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\vec{r}_2) \pm \psi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\vec{r}_1) \psi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\vec{r}_2)]$$

Aquí la **función simétrica** $\Psi_{+}^{(0)}$ correspondería al estado *para* y la **antisimétrica** $\Psi_{-}^{(0)}$ al estado *orto*.

El número cuántico orbital total L toma los valores

$$L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2$$

y los valores posibles para M_L son:

$$M_L = -L, -L + 1, \dots, +L$$

Debe notarse que en **el caso particular del estado base** ambos electrones de este modelo de la partícula independiente tendrían los mismos números cuánticos individuales, y por lo tanto la función antisimétrica sería nula:

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) =$$

$$2^{-1/2} [\psi_{1,0,0}(\vec{r}_1)\psi_{1,0,0}(\vec{r}_2) - \psi_{1,0,0}(\vec{r}_1)\psi_{1,0,0}(\vec{r}_2)] = 0$$

para cumplir con el principio de exclusión de Pauli, y por ello **no existe el estado orto**.

Esto tiene la consecuencia de que **no** es necesario este desarrollo para el **estado base** y sí para los estados excitados. Por lo tanto, basta con la función producto para describir el estado *para* dentro del modelo de la partícula independiente de que tratamos. Así:

$$\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

y que la energía del estado base, a valor propio del hamiltoniano en este caso, es:

$$E_0^{(0)} = E_{n_1=1, n_2=1}^{(0)} = -Z^2 \quad \text{en unidades atómicas.}$$

Resultados numéricos del modelo de la partícula independiente

	$E_0^{(0)}$		PI	
	u.a.	eV	u.a.	EV
Teórico:	-4.00	-108.8	2.00	54.4
Experimental:	-2.90	-79.0	0.90	24.6

Es evidente que el precio de despreciar el término de repulsión interelectrónica hace que el átomo se estabilice demasiado.