

EL SPIN DE UN SISTEMA BIELECTRÓNICO

Aunque el hamiltoniano del átomo bielectrónico es independiente del *spin*, la función de onda debe contener las componentes espaciales y la de *spin* en una dirección, que puede ser la del eje *z*. Así:

$$\psi'(q_1, q_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(1, 2)$$

donde $\chi(1, 2)$ es la **función de onda de spin para dos electrones** y q_i denota las coordenadas de *spin* y espaciales del electrón i .

Sean \vec{S}_1 y \vec{S}_2 los vectores de *spin* de los dos electrones y sean también $(\hat{S}_1)_z$ y $(\hat{S}_2)_z$ los componentes del operador en la dirección *z*. Las funciones de spin posibles para los dos electrones son, por definición, $\alpha(1)$ y $\beta(1)$ para el electrón de coordenadas 1 sobre el que actúa el operador $(\hat{S}_1)_z$ y $\alpha(2)$ y $\beta(2)$ para el electrón de coordenadas 2 sobre el que actúa el operador $(\hat{S}_2)_z$.

El *spin* total se representa por el vector:

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

y la componente *z* del operador es:

$$\hat{S}_z = (\hat{S}_1)_z + (\hat{S}_2)_z$$

Si sabemos que en unidades atómicas:

$$|\vec{S}_1|^2 = |\vec{S}_2|^2 = 3/4$$

entonces

$$|\vec{S}|^2 = |\vec{S}_1|^2 + |\vec{S}_2|^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$|\vec{S}|^2 = 3/4 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

No se consideran aquí interacciones dependientes del *spin* y por lo tanto el de cada electrón podrá proyectarse positiva ($m_s = +1/2$, con la flecha hacia arriba \uparrow) o negativamente ($m_s = -1/2$, con la flecha hacia abajo \downarrow) de forma independiente. Así tendremos cuatro estados de *spin* posibles:

$$\chi_1(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad \uparrow\uparrow$$

$$\chi_2(1,2) = \alpha(1)\beta(2) \quad \uparrow\downarrow$$

$$\chi_3(1,2) = \beta(1)\alpha(2) \quad \downarrow\uparrow$$

$$\chi_4(1,2) = \beta(1)\beta(2) \quad \downarrow\downarrow$$

Debe notarse que tanto χ_1 como χ_4 son **simétricas** con respecto al intercambio de coordenadas electrónicas, mientras que χ_2 y χ_3 no son **simétricas** ni **antisimétricas**.

De esta forma:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \chi(1,2) &= [(\hat{S}_1)_z + (\hat{S}_2)_z] \alpha(1)\alpha(2) \\ &= [(\hat{S}_1)_z \alpha(1)] \alpha(2) + \alpha(1) [(\hat{S}_2)_z \alpha(2)] \\ &= \frac{1}{2} \alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2} \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

$$\hat{S}_z \chi(1,2) = \chi(1,2)$$

que puede considerarse una ecuación de valores y vectores propios donde el valor propio es unitario.

Si se denomina a ese valor propio como M_S para un sistema bielectrónico, entonces queda:

$$\hat{S}_z \chi(1,2) = M_S \chi(1,2)$$

y los valores que puede tomar M_S para cada una de las combinaciones de proyección de *spin* anteriores son:

$$M_S = +1 \Rightarrow \hat{S}_z \chi(1,2) = \chi_1(1,2) \quad \uparrow\uparrow$$

$$M_S = 0 \Rightarrow \hat{S}_z \chi(1,2) = 0 \quad \uparrow\downarrow$$

$$M_S = 0 \Rightarrow \hat{S}_z \chi(1,2) = 0 \quad \downarrow\uparrow$$

$$M_S = -1 \Rightarrow \hat{S}_z \chi(1,2) = \chi_4(1,2) \quad \downarrow\downarrow$$

De la misma forma, para el sistema bielectrónico se puede plantear el número cuántico de *spin* como S , tal que de forma similar al caso monolectrónico:

$$\hat{S}^2 \chi(1,2) = S(S+1) \chi(1,2)$$

y se puede demostrar que las funciones propias son, para cada combinación:

$$\hat{S}^2 \chi(1,2) = 2 \chi_1(1,2) \quad \uparrow\uparrow$$

$$\hat{S}^2 \chi(1,2) = \chi_2(1,2) + \chi_3(1,2) \quad \uparrow\downarrow$$

$$\hat{S}^2 \chi(1,2) = \chi_2(1,2) + \chi_3(1,2) \quad \downarrow\uparrow$$

$$\hat{S}^2 \chi(1,2) = 2 \chi_4(1,2) \quad \downarrow\downarrow$$

Como las funciones χ_2 y χ_3 no son simétricas ni antisimétricas, ni tampoco funciones propias de los operadores \hat{S}^2 ni \hat{S}_z , es preciso recurrir al principio de superposición para crear funciones combinación que lo sean:

$$\chi_+(1,2) = 2^{-1/2} [\chi_2(1,2) + \chi_3(1,2)]$$

$$\chi_-(1,2) = 2^{-1/2} [\chi_2(1,2) - \chi_3(1,2)]$$

donde el $2^{-1/2}$ es la constante de normalización. Ahora $\chi_+(1,2)$ es **simétrica** y $\chi_-(1,2)$ es **antisimétrica**.

Si se aplican los operadores \hat{S}^2 y \hat{S}_z a la función $\chi_+(1,2)$, se nota que es función propia de ambos y que los números cuánticos son $S = 1$ y $M_S = 0$, respectivamente. También la función antisimétrica $\chi_-(1,2)$ es propia de los operadores y los números cuánticos son $S = 0$ y $M_S = 0$.

Resumiendo, si denotamos las funciones de *spin* bielectrónicas como $\chi_{S,M_S}(1,2)$, al igual que se hizo en el caso monoeléctrico, hay tres (un **tripleto**) simétricas, que son:

$$\chi_{1,1}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\chi_{1,0}(1,2) = 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{1,-1}(1,2) = \beta(1)\beta(2)$$

y una (un **singlete**) antisimétrica que es:

$$\chi_{0,0}(1,2) = 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$