

# UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

## Aplicación del Método Variacional y de Hartree-Fock en átomos y iones de tres electrones

Tesis que para obtener el título de  
Licenciado en Física

Presenta

**Francisco Adrián Duarte Alcaraz**

Febrero de 2009

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# Agradecimientos

*Un profundo agradecimiento a mi familia por su apoyo incondicional de todos los días, ya que gracias a ellos tengo mi carácter y las ganas de seguir trabajando día con día; a mis padres por inculcarme buenos principios y el valor de la educación.*

*También quiero agradecer al Dr. Rodrigo Arturo Rosas Burgos por aceptar ser mi director de tesis e iniciarme en el estudio de la Mecánica Cuántica.*

*A mis maestros de la Licenciatura en Física porque desde que empecé mis estudios han sido un gran apoyo, una gran inspiración y un gran ejemplo, muchas gracias por compartir su conocimiento y su amistad.*

*Al Departamento de Física de la Universidad de Sonora.*

*A Zayali por su paciencia y comprensión durante la realización de este trabajo y a mis amigos por su amistad muchas gracias.*

*A ti, que seguramente lees esto y no sabes quien soy, ¡mucho gusto! y espero que este trabajo te sirva y sea de gran ayuda.*

# Índice general

Introducción	iv
<b>1. Conceptos Básicos</b>	<b>1</b>
1.1. Unidades atómicas . . . . .	1
1.2. La aproximación Born-Oppenheimer . . . . .	2
1.3. Determinante de Slater . . . . .	4
1.4. Introducción al Método Variacional . . . . .	5
1.5. Teorema variacional . . . . .	6
<b>2. Cálculo de la Energía del Estado Base y Estados Excitados del Átomo de Litio</b>	<b>8</b>
2.1. Cálculo de la energía del estado base del átomo de Litio con un parámetro variacional . . . . .	9
2.2. Cálculo de la energía del estado base del átomo de Litio considerando dos parámetros variacionales . . . . .	12
2.3. Cálculo de la energía del estado base del átomo de Litio considerando una función de onda antisimétrica y dos parámetros variacionales . . . . .	14
2.4. Cálculo de la energía del estado excitado $1s^2 2p_z$ del átomo de Litio considerando dos parámetros variacionales . . . . .	17
2.5. Cálculo de la energía del estado $1s^2 2p_z$ del átomo de Litio considerando una función antisimétrica . . . . .	19



<b>3. Método de Hartree-Fock</b>	<b>24</b>
3.1. Introducción . . . . .	24
3.2. Ecuaciones de Hartree y Hartree-Fock . . . . .	25
<b>4. Resultados</b>	<b>31</b>
4.1. Resultados con un parámetro variacional . . . . .	31
4.2. Resultados con dos parámetros variacionales . . . . .	33
4.3. Resultados del cálculo variacional para el estado excitado $1s2p_z$ del átomo de Litio . . . . .	37
4.4. Resultados obtenidos con el Método de Hartree-Fock . . . . .	41
<b>5. Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>A. Teorema Variacional</b>	<b>45</b>
<b>B. Cálculo de Integrales de Coulomb y de Intercambio</b>	<b>47</b>
B.1. Cálculo de $J_{1s1s}$ . . . . .	47
B.2. Cálculo de $J_{1s2p_z}$ . . . . .	49
<b>Bibliografía</b>	<b>54</b>

# Introducción

La Física Cuántica es una de las asignaturas más importantes en la formación de un físico, ya que su estudio nos da información acerca del comportamiento de sistemas microscópicos y podemos conocer la estructura más íntima de la materia a nivel atómico y molecular. Es un hecho que la Teoría Cuántica desde su nacimiento revolucionó la forma de pensar de los científicos y actualmente su estudio sigue dando nuevos modelos y teorías que al desarrollarse producen nuevas tecnologías; como ejemplo tenemos el caso del transistor que revolucionó la electrónica desde su creación y esto trajo consigo una reducción del tamaño de los aparatos electrónicos y al mismo tiempo dio paso a la electrónica moderna. Actualmente se han dado grandes desarrollos en diversas áreas de investigación como Sistemas de Comunicación, Cómputo Cuántico, Química Cuántica, Ingeniería Molecular, Física de Radiaciones, Física de Altas Energías entre otras, que han tenido aplicaciones en diversas áreas como Electrónica, Medicina, etc.

Es por esto que es muy importante el estudio de la Mecánica Cuántica tanto en el aspecto académico porque es una de las bases para un físico y también en el desarrollo de nuevos modelos teóricos que tendrán como consecuencia aplicaciones tecnológicas de gran impacto.

En la licenciatura en Física normalmente se estudian átomos de uno o dos electrones resolviendo la ecuación de Schrödinger, obteniéndose los valores de la energía y las fun-

ciones de onda, entre otras propiedades interesantes, que en general son cálculos sencillos de realizar. El ejemplo típico es el átomo de hidrógeno que tiene solución exacta, pues se trata de un problema de dos cuerpos que se puede reducir al problema de un cuerpo sometido a una fuerza de campo central. También se estudian métodos para resolver de manera aproximada la ecuación de Schrödinger como son: Teoría de Perturbaciones, Método Variacional, Método WKB y en algunas ocasiones el Método de Hartree-Fock. El objetivo de este trabajo es comprender los principios básicos que hay detrás de la aplicación del Método Variacional y del Método de Hartree-Fock, con el fin de complementar los conocimientos de los cursos de Física Cuántica en la Licenciatura. Para ello hemos tomado como ejemplo el átomo de Litio y algunos iones de tres electrones, hicimos la comparación entre los resultados obtenidos con ambos métodos y comparamos también con los resultados experimentales obtenidos a través de técnicas de espectroscopía óptica.

# Capítulo 1

## Conceptos Básicos

### 1.1. Unidades atómicas

Para iniciar nuestros cálculos resulta conveniente utilizar un sistema de unidades que es muy utilizado en Física y Química Cuántica, llamadas unidades atómicas. Estas unidades resultan de manera natural al hacer un cambio en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el átomo de Hidrógeno.

Consideremos la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]\phi(r) = E\phi(r) \quad (1.1)$$

multiplicando la ecuación por  $\frac{m}{\hbar^2}$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 r}\right]\phi(r) = \frac{m}{\hbar^2}E\phi(r) \quad (1.2)$$

Si expresamos la coordenada radial en términos del radio de Bohr mediante un cambio de variable  $\rho = \frac{r}{a_0}$ , donde  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$  es el radio de Bohr, entonces la ecuación 1.2 nos queda:

$$\left[-\frac{1}{2a_0^2}\nabla^2 - \frac{1}{a_0^2\rho}\right]\phi(\rho) = \frac{m}{\hbar^2}E\phi(\rho) \quad (1.3)$$

multiplicando por  $a_0^2$  tenemos

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{\rho}\right]\phi(\rho) &= \frac{ma_0^2}{\hbar^2}E\phi(\rho) \\ &= \frac{m4\pi\epsilon_0\hbar^2a_0}{\hbar^2me^2}E\phi(\rho) \\ &= \frac{E}{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0a_0}}\phi(\rho) \end{aligned}$$

donde el denominador en el término del lado derecho es la unidad de energía en unidades atómicas y se conoce como hartree, 1 hartree =  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0a_0} = 27.2$  eV, entonces podemos escribir la ecuación como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{\rho}\right]\phi(\rho) = \epsilon\phi(\rho) \quad (1.4)$$

Podemos reescribir la ecuación anterior de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right]\phi(r) = \epsilon\phi(r) \quad (1.5)$$

donde  $r$  está expresada en términos del radio de Bohr y la energía está dada en hartrees.

En algunos textos esta ecuación la escriben directamente de la ecuación 1.1 tomando la condición  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = e = m = \hbar = 1$ .

## 1.2. La aproximación Born-Oppenheimer

La aproximación Born-Oppenheimer juega un papel muy importante en el modelo de átomos y moléculas, ya que toma en cuenta que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, y se mueven más lentamente, debido a lo cual se puede considerar a los electrones en un átomo moviéndose en un campo de núcleo fijo; a esta aproximación también se le llama aproximación de núcleo fijo.



Para determinar los niveles de energía y los estados permitidos en átomos y moléculas es necesario resolver la ecuación de Schrödinger usando el hamiltoniano molecular, sin embargo, en este trabajo nos enfocaremos en el estudio del caso atómico.

De acuerdo a [1] el hamiltoniano en unidades atómicas para un átomo de  $N$  electrones se escribe como:

$$\hat{H}_{atomico} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi_i(r_i)(l_i \cdot s_i) \quad (1.6)$$

donde el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo término es la interacción coulombiana de los electrones con el núcleo del átomo, el tercer término es la interacción repulsiva entre electrones y el cuarto término representa la interacción espín-orbita en cada electrón. El hamiltoniano atómico depende tanto de las coordenadas espaciales, como de sus espines. Por tanto, “para una descripción completa de un electrón es necesario especificar la orientación del espín” [2], lo cual se consigue introduciendo lo que se conoce como espín-orbitales, que son el producto de una función espacial por una función de espín.

Recordemos que las funciones de espín son ortonormales, es decir:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (1.7)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (1.8)$$

### 1.3. Determinante de Slater

Como bien se sabe, una función de onda electrónica escrita en forma del producto

$$\Psi = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\dots\varphi_N(r_N) \quad (1.9)$$

no refleja la indistinguibilidad de los electrones, característica que se observa cuando un par de electrones son intercambiados. Es un requisito fundamental en la mecánica cuántica que  $\Psi$  sea antisimétrica bajo el intercambio de dos electrones:

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1) \quad (1.10)$$

Una función de onda que sea antisimétrica bajo el intercambio de cualquier par de coordenadas de electrones puede ser formada tomando una combinación lineal de productos de funciones:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)\varphi_3(\xi_3)\dots\varphi_N(\xi_N) \quad (1.11)$$

donde  $\hat{P}$  es operador que permuta a las  $N$  partículas. La función también puede escribirse como el determinante

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_2(\xi_1) & \cdots & \varphi_N(\xi_1) \\ \varphi_1(\xi_2) & \varphi_2(\xi_2) & \cdots & \varphi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\xi_N) & \varphi_2(\xi_N) & \cdots & \varphi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (1.12)$$

Este es el determinante de Slater el cual está formado por productos de espín-orbitales, donde la variable  $\xi$  representa las coordenadas espaciales y espinoriales. El determinante de Slater tiene  $N$  electrones ocupando  $N$  espín-orbitales. Los renglones del determinante están etiquetados por los electrones y las columnas por los espín-orbitales.

Si intercambiamos las coordenadas de dos electrones corresponde a intercambiar dos renglones del determinante, se produce un cambio de signo en el determinante, y refleja por tanto su antisimetría. Si dos electrones están ocupando el mismo espín-orbital, corresponde a tener dos columnas iguales, que hacen que el determinante sea cero. La función antisimetrizada  $\Psi$  satisface el principio de exclusión de Pauli, el cual nos dice que “*dos o más electrones no pueden ocupar el mismo espín orbital*”.

### 1.4. Introducción al Método Variacional

En la Mecánica Cuántica existen métodos para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de manera aproximada para sistemas atómicos y moleculares que contienen partículas que interactúan entre sí [3]. Uno de estos métodos que analizaremos en este capítulo será el método variacional que optimiza la determinación aproximada de las energías permitidas. “Esta técnica fue iniciada por Rayleigh a fines del siglo XIX y retomada por Ritz a principios del siglo XX y surgió debido a la necesidad de resolver problemas clásicos de valores en la frontera [4]”; en este trabajo lo aplicaremos especialmente para el cálculo de la energía del estado base y estados excitados del átomo de Litio. Normalmente en los cursos de Mecánica Cuántica se resuelve la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno y para el caso del átomo de Helio se le da un tratamiento usando la teoría de perturbaciones independiente del tiempo o usando el método variacional, sin embargo casi nunca se estudian átomos de más de dos electrones porque los cálculos se vuelven más largos y complicados conforme se aumenta el número de electrones.

$$\Delta^2 \psi = -\Delta^2 \psi = -\Delta^2 \psi$$

$$\begin{aligned} \Delta^2 \psi &= -\Delta^2 \psi \\ \Delta^2 \psi &= 0 \\ \Delta^2 \psi &= -\Delta^2 \psi \end{aligned}$$



En este trabajo utilizaremos el método variacional aplicándolo a un sistema de tres electrones, como el átomo Litio neutro para estimar la energía del estado base. Este cálculo también servirá para estimar las energías de algunos iones de tres electrones, así como la energía del estado excitado  $1s^22p_z$  del Litio.

Para calcular la energía del estado base del Litio usamos primero una función propuesta como el producto de tres orbitales hidrogenoides, después hacemos una corrección al cálculo anterior proponiendo una función de onda de prueba antisimétrica, y haremos lo mismo para el estado excitado. Antes de iniciar con los cálculos daremos un breve repaso de las ideas fundamentales que están detrás del método variacional en la siguiente sección.

## 1.5. Teorema variacional

El teorema variacional establece lo siguiente:

*Dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  es independiente del tiempo, y cuyo valor propio de la energía más bajo es  $E_0$ , si  $\varphi$  es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, bien comportada y que satisface las condiciones de frontera del problema, entonces*

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (1.13)$$

donde la función  $\varphi$  es la función variacional de prueba. Es fácil demostrar que con este teorema se puede obtener un límite superior para la energía del estado base del sistema (ver apéndice A) para una demostración detallada véanse las referencias [4] y [3].

Para obtener una buena aproximación de la energía del estado base se buscan funciones que proporcionen el valor más bajo de la integral variacional de la ecuación 1.13; cuanto menor sea el valor de la integral, mejor será la aproximación que obtengamos de  $E_0$ . Para tener soluciones flexibles, que incluyan distintas posibilidades, normalmente se introducen varios parámetros en la función de onda para posteriormente hacerlos variar de forma que minimicen la integral variacional. El éxito al utilizar el método variacional depende de nuestra habilidad para hacer una buena elección de la función de prueba [3].

El teorema variacional nos da información únicamente de la energía del estado base, sin embargo se puede hacer una extensión del teorema variacional para estados excitados.

De esta manera se puede estimar una cota superior a la energía del primer estado excitado dada por:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_1 \quad (1.14)$$

sin embargo, necesitamos asegurar que se cumplan las siguientes condiciones:

$$\int \varphi_0^* \varphi d\tau = 0 \quad (1.15)$$

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = 1 \quad (1.16)$$

Es decir, tenemos que asegurar que la función de onda de prueba que utilicemos sea ortogonal a la función de onda del estado base  $\varphi_0$  y esté normalizada. El teorema variacional se puede extender a estados superiores, para mayores detalles vease la referencia [3].

## Capítulo 2

# Cálculo de la Energía del Estado Base y Estados Excitados del Átomo de Litio

En los cursos de Física Cuántica de la Licenciatura en Física se resuelven problemas para ilustrar el método variacional como lo son el pozo de barrera infinita, el átomo de Hidrógeno, Helio, oscilador armónico, entre otros.

Sin embargo, en ocasiones no se alcanzan a ver algunos aspectos importantes de este método, como por ejemplo: considerar una función de prueba con más de un parámetro, aplicar el método a un átomo de más de dos electrones considerando una función antisimétrica, etc.

El propósito de este capítulo es ilustrar la aplicación del método variacional en un átomo de tres electrones como el Litio.

Primero aplicaremos el método variacional para estimar la energía del estado base del átomo de Litio considerando una función de prueba dada por el producto de tres orbitales hidrogenoides, ignorando el efecto de intercambio; para ello utilizaremos un parámetro variacional en los orbitales tal y como lo hicieron Saleh-Jahromi y Wiliam Moebs [5].

Después modificaremos el cálculo anterior usando dos parámetros variacionales diferentes [6], uno para cada orbital, también consideraremos una función antisimétrica formada por espín-orbitales y estimaremos la energía del estado base.

Extenderemos el método variacional al cálculo de la energía del estado excitado  $1s^22p_z$ , proponiendo una función de prueba como el producto de tres orbitales hidrogenoides,  $\Psi = \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p_z}(r_3)$ , sin considerar el intercambio de los electrones, después antisimetrizaremos nuestra función con orbitales espinoriales y estimaremos la energía para comparar los resultados obtenidos con valores experimentales de la energía del estado base y de estados excitados reportados para este átomo.

## 2.1. Cálculo de la energía del estado base del átomo de Litio con un parámetro variacional

De la ecuación 1.5, el hamiltoniano electrónico para átomos de tres electrones en unidades atómicas es

$$\hat{H} = H_h + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

donde  $H_h$  es el hamiltoniano hidrogenoide:

$$H_h = - \sum_i^3 \left( \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{Z}{r_i} \right)$$

Consideraremos la configuración electrónica del átomo de Litio en su estado base,  $1s^22s$ , en la que dos electrones se encuentran en el estado  $1s$  pero con orientación de espín diferente y el tercer electrón, el de valencia, está en el estado  $2s$ . Ignoramos el intercambio



de electrones entre los estados 1s y 2s y despreciamos la interacción espín órbita por ser muy pequeña para átomos con pocos electrones [6]. Las funciones de prueba propuestas son los orbitales hidrogenoides  $\varphi_{1s}$  y  $\varphi_{2s}$  con carga nuclear efectiva  $\alpha$  el cual será nuestro parámetro variacional:

$$\varphi_{1s} = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r} \quad (2.2)$$

$$\varphi_{2s} = \left(\frac{\alpha^3}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (2 - \alpha r) e^{-\frac{\alpha}{2}r} \quad (2.3)$$

Proponemos una función de prueba dada por un producto de orbitales hidrogenoides:

$$\varphi(r_1, r_2, r_3) = \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_3) \quad (2.4)$$

utilizando 2.1 obtenemos el valor esperado del hamiltoniano:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = 2\langle \varphi_{1s}(r) | \hat{H}_h | \varphi_{1s}(r) \rangle + \langle \varphi_{2s}(r) | \hat{H}_h | \varphi_{2s}(r) \rangle + J_{1s1s} + 2J_{1s2s} \quad (2.5)$$

donde es necesario calcular las integrales:

$$\langle \varphi_{1s}(r) | \hat{H}_h | \varphi_{1s}(r) \rangle = \int \varphi_{1s}(r) \left[ \nabla_r^2 - \frac{Z}{r} \right] \varphi_{1s}(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\langle \varphi_{2s}(r) | \hat{H}_h | \varphi_{2s}(r) \rangle = \int \varphi_{2s}(r) \left[ \nabla_r^2 - \frac{Z}{r} \right] \varphi_{2s}(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Hay que notar que en la parte de energía cinética sólo actúa la parte radial del laplaciano.

Así mismo se requiere obtener las integrales:

$$J_{1s1s} = \langle \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) \rangle$$

$$J_{1s2s} = \langle \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_3) | \frac{1}{r_{13}} | \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_3) \rangle$$

Estas últimas integrales son llamadas integrales de Coulomb y están ligadas a la energía de repulsión electrostática entre los electrones. Para resolver estas integrales podemos usar un cálculo electrostático estándar para dos distribuciones de carga esféricamente simétricas interactuantes [5], como en el caso del átomo de Helio y el Ión molecular de Hidrógeno, o bien utilizar el teorema de la adición de armónicos esféricos, que es una herramienta matemática muy útil y en el apéndice B al final de este trabajo se usa con detalle para resolver estas integrales.

Después de resolver las integrales se obtienen:

$$\begin{aligned}\langle \varphi_{1s}(r) | \hat{H}_h | \varphi_{1s}(r) \rangle &= \frac{\alpha^2}{2} - Z\alpha \\ \langle \varphi_{2s}(r) | \hat{H}_h | \varphi_{2s}(r) \rangle &= \frac{\alpha^2}{8} - \frac{Z\alpha}{4} \\ J_{1s1s} &= \frac{5\alpha}{8} \\ J_{1s2s} &= \frac{17\alpha}{81}\end{aligned}$$

y la expresión para el valor esperado del hamiltoniano resulta ser:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E_\alpha = \frac{\alpha}{648} (729\alpha - 1458Z + 677) \quad (2.6)$$

Minimizando la ecuación 2.6 respecto al parámetro  $\alpha$

$$\frac{d}{d\alpha} E_\alpha = \frac{9}{4} (\alpha - Z) - \frac{677}{648} = 0 \quad (2.7)$$

Despejando  $\alpha$  de la ecuación 2.7 y dando el valor de la carga nuclear  $Z = 3$ , en el caso del Litio, obtenemos el valor  $\alpha = 2.53567$ , el cual representa el valor de la carga nuclear efectiva que cada electrón siente debido al apantallamiento de la carga nuclear, este valor minimiza la ecuación 2.6, al sustituirse en dicha expresión se obtiene el valor de -7.2333 hartrees o bien -196.746 eV. El valor experimental reportado para la energía del estado base del

átomo de Litio según el National Bureau of Standards es de  $-203.5$  eV [7]. Comparando ambos resultados se observa que cumple con el principio variacional, puesto que la energía variacional obtenida se encuentra por encima de la energía experimental reportada. El error porcentual es de un  $3.32\%$  para este cálculo.

## 2.2. Cálculo de la energía del estado base del átomo de Litio considerando dos parámetros variacionales

En el cálculo anterior usamos funciones hidrogenoides escaladas de parámetro variacional  $\alpha$ ; ahora utilizaremos dos parámetros variacionales  $\alpha$  y  $\beta$  en las funciones hidrogenoides. Usaremos el parámetro  $\alpha$  como una carga nuclear efectiva en la función hidrogenoide  $\varphi_{1s}$  y el parámetro  $\beta$  en la función  $\varphi_{2s}$ .

A diferencia del cálculo anterior ahora estamos tomando en cuenta el apantallamiento de la carga nuclear debido a que los dos electrones  $1s$  se encuentran apantallando la carga nuclear al electrón que se encuentran más lejos del núcleo, ya que este último siente una fuerza de atracción coulombiana débil, es decir, el electrón  $2s$  siente una carga nuclear distinta y a esa carga se le conoce como carga nuclear efectiva. Debido a este efecto usaremos parámetros diferentes, porque los electrones que se encuentran en el estado  $1s$  sentirán una carga nuclear efectiva distinta al electrón  $2s$ .

Los orbitales hidrogenoides  $\varphi_{1s}$  y  $\varphi_{2s}$  ahora son:

$$\begin{aligned}\varphi_{1s} &= \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r} \\ \varphi_{2s} &= \left(\frac{\beta^3}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (2 - \beta r) e^{-\frac{\beta}{2}r}\end{aligned}$$

Tomamos la función de onda de prueba como un producto de estos orbitales hidrogenoides y calculamos el valor esperado del hamiltoniano, con la diferencia de que ahora tendremos integrales con dos parámetros y minimizaremos respecto a los dos parámetros simultáneamente. El valor esperado del hamiltoniano es

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = 2 \langle \varphi_{1s}(r) | H_h | \varphi_{1s}(r) \rangle + \langle \varphi_{2s}(r) | H_h | \varphi_{2s}(r) \rangle + J_{1s1s} + 2J_{1s2s}$$

En la sección anterior ya fueron calculados el primer y tercer términos para el caso de un parámetro, por lo que sólo tendremos que calcular el segundo y cuarto términos, ya que estos dan información del electrón de valencia que se encuentra en el orbital 2s y de cómo interactúa con los electrones que están en el orbital 1s

Los resultados obtenidos de la integración de estos términos son los siguientes:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2s}(r) | \hat{H}_h | \varphi_{2s}(r) \rangle &= \frac{\beta^2}{8} - \frac{Z\beta}{4} \\ J_{1s2s} &= \frac{\alpha\beta(8\alpha^4 + 20\alpha^3\beta + 12\alpha^2\beta^2 + 10\alpha\beta^3 + \beta^4)}{(2\alpha + \beta)^5} \end{aligned}$$

Por tanto el valor esperado del hamiltoniano queda como

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5\alpha}{8} + \frac{\beta^2}{8} - \frac{Z\beta}{4} + \frac{2\alpha\beta(8\alpha^4 + 20\alpha^3\beta + 12\alpha^2\beta^2 + 10\alpha\beta^3 + \beta^4)}{(2\alpha + \beta)^5} \quad (2.8)$$

La minimización numérica de la ecuación anterior respecto a  $\alpha$  y  $\beta$ , tomando  $Z=3$ , arroja los valores  $\alpha=2.6752$  y  $\beta=1.3682$ . Reinsertando estos valores en la expresión del valor esperado del hamiltoniano, ecuación 2.8, obtenemos el valor de la energía variacional de -7.3909 hartrees o su equivalente -201.03 eV.

Comparado con la energía experimental, se obtiene un error porcentual del 1.21 %, esto nos indica que el error se redujo por un factor de 2 aproximadamente, esta reducción del error es debido al uso de dos cargas nucleares efectivas en lugar de una como en el caso



anterior, ya que el electrón exterior interactúa de manera distinta con el núcleo.

### 2.3. Cálculo de la energía del estado base del átomo de Litio considerando una función de onda antisimétrica y dos parámetros variacionales

Anteriormente usamos funciones formadas por productos de orbitales hidrogenoides, sin tomar en cuenta el intercambio de electrones. Para considerar los efectos de intercambio y tomando en cuenta el principio de Pauli de que dos electrones no tengan los mismos espín orbitales, consideraremos una función de onda antisimétrica mediante el uso del determinante de Slater formado por espín orbitales.

Para el estado base proponemos la función de onda

$$\varphi_{prueba} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(r_1)\alpha(r_1) & \varphi_{1s}(r_1)\beta(r_1) & \varphi_{2s}(r_1)\alpha(r_1) \\ \varphi_{1s}(r_2)\alpha(r_2) & \varphi_{1s}(r_2)\beta(r_2) & \varphi_{2s}(r_2)\alpha(r_2) \\ \varphi_{1s}(r_3)\alpha(r_3) & \varphi_{1s}(r_3)\beta(r_3) & \varphi_{2s}(r_3)\alpha(r_3) \end{vmatrix}$$

Desarrollando el determinante de Slater:

$$\begin{aligned} \varphi_{prueba} = & \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) - \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)]\alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3) \\ & + \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_3) - \varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)]\alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3) \\ & + \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) - \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_3)]\beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3) \end{aligned}$$

Calculamos el valor esperado del hamiltoniano con esta función de onda. Para facilitar la escritura definimos:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) - \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)] \\ B &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_3) - \varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)] \\ C &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) - \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_3)] \end{aligned}$$

El valor esperado del hamiltoniano queda expresado de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle &= \langle A\alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3) | \hat{H} | A\alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3) \rangle + \langle A\alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3) | \hat{H} | B\alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3) \rangle \\ &+ \langle A\alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3) | \hat{H} | C\beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3) \rangle + \langle B\alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3) | \hat{H} | A\alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3) \rangle \\ &+ \langle B\alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3) | \hat{H} | B\alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3) \rangle + \langle B\alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3) | \hat{H} | C\beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3) \rangle \\ &+ \langle C\beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3) | \hat{H} | A\alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3) \rangle + \langle C\beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3) | \hat{H} | B\alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3) \rangle \\ &+ \langle C\beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3) | \hat{H} | C\beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3) \rangle \end{aligned}$$

Debido a la ortogonalidad de las funciones de espín, solamente sobreviven los términos

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle A | \hat{H} | A \rangle + \langle B | \hat{H} | B \rangle + \langle C | \hat{H} | C \rangle$$

El siguiente paso es calcular los términos anteriores para determinar la energía variacional.

Calculemos el término  $\langle A | \hat{H} | A \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle A | \hat{H} | A \rangle &= \frac{1}{6} \langle \varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) | \hat{H} | \varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) \rangle \\ &- \frac{1}{6} \langle \varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) | \hat{H} | \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) \rangle \\ &- \frac{1}{6} \langle \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) | \hat{H} | \varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) \rangle \\ &+ \frac{1}{6} \langle \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) | \hat{H} | \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle &= \frac{1}{6\langle \Psi | \Psi \rangle} [12\langle \varphi_{1s}(r) | \hat{H}_H | \varphi_{1s}(r) \rangle S_{1s1s} S_{2s2s} + 6\langle \varphi_{2s}(r) | \hat{H}_H | \varphi_{2s}(r) \rangle S_{1s1s}^2 \\ &- 6\langle \varphi_{1s}(r) | \hat{H}_H | \varphi_{1s}(r) \rangle S_{1s2s}^2 - 12\langle \varphi_{1s}(r) | \hat{H}_H | \varphi_{2s}(r) \rangle S_{1s2s}^2 + 6J_{1s1s} S_{2s2s} \\ &+ 12J_{1s2s} S_{1s1s} - 6K_{1s2s} S_{1s1s} - 12M_{1s2s} S_{1s2s}] \end{aligned}$$

Al aplicar el hamiltoniano sobre los orbitales espaciales para cada electrón y agrupando términos semejantes resultan integrales de Coulomb, integrales de intercambio, integrales de solapamiento y los términos de energía cinética y energía potencial, obteniéndose así la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
\langle A|\hat{H}|A\rangle &= 4\langle\varphi_{1s}(r)|\hat{H}_H|\varphi_{1s}(r)\rangle\langle\varphi_{1s}(r)|\varphi_{1s}(r)\rangle\langle\varphi_{2s}(r)|\varphi_{2s}(r)\rangle \\
&+ 2\langle\varphi_{2s}(r)|\hat{H}_H|\varphi_{2s}(r)\rangle\langle\varphi_{1s}(r)|\varphi_{1s}(r)\rangle^2 - 2\langle\varphi_{1s}(r)|\hat{H}_H|\varphi_{1s}(r)\rangle\langle\varphi_{1s}(r)|\varphi_{1s}(r)\rangle^2 \\
&- 4\langle\varphi_{1s}(r)|\hat{H}_H|\varphi_{2s}(r)\rangle\langle\varphi_{1s}(r)|\varphi_{1s}(r)\rangle\langle\varphi_{2s}(r)|\varphi_{1s}(r)\rangle + 4J_{1s2s} + 2J_{1s1s} \\
&- 2K_{1s2s} - 4\langle\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)|\frac{1}{r_{23}}|\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)\rangle\langle\varphi_{2s}(r)|\varphi_{1s}(r)\rangle
\end{aligned}$$

donde  $K_{1s2s}$  tiene la forma:

$$K_{1s2s} = \langle\varphi_{1s}(r_i)\varphi_{2s}(r_j)|\frac{1}{r_{ij}}|\varphi_{2s}(r_i)\varphi_{1s}(r_j)\rangle \quad (2.9)$$

escribimos las integrales de solapamiento como:

$$S_{1s1s} = \langle\varphi_{1s}(r)|\varphi_{1s}(r)\rangle$$

$$S_{1s2s} = \langle\varphi_{1s}(r)|\varphi_{2s}(r)\rangle$$

$$S_{2s2s} = \langle\varphi_{2s}(r)|\varphi_{2s}(r)\rangle$$

De una manera similar calculamos los términos  $\langle B|\hat{H}|B\rangle$  y  $\langle C|\hat{H}|C\rangle$  y los sumamos para obtener una forma funcional del valor esperado del hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle &= \frac{1}{6\langle\Psi|\Psi\rangle} [12\langle\varphi_{1s}(r)|\hat{H}_H|\varphi_{1s}(r)\rangle S_{1s1s} S_{2s2s} + 6\langle\varphi_{2s}(r)|\hat{H}_H|\varphi_{2s}(r)\rangle S_{1s1s}^2 \\
&- 6\langle\varphi_{1s}(r)|\hat{H}_H|\varphi_{1s}(r)\rangle S_{1s2s}^2 - 12\langle\varphi_{1s}(r)|\hat{H}_H|\varphi_{2s}(r)\rangle S_{1s2s}^2 + 6J_{1s1s} S_{2s2s} \\
&+ 12J_{1s2s} S_{1s1s} - 6K_{1s2s} S_{1s1s} - 12M_{1s2s} S_{1s2s}]
\end{aligned}$$

donde las integrales  $M_{1s2s}$  tienen la siguiente forma:

$$M_{1s2s} = \langle \varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) | \frac{1}{r_{23}} | \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) \rangle$$

Se incluye en el denominador la normalización de  $\Psi$ , ya que el uso de cargas nucleares efectivas diferentes para los orbitales  $\varphi_{1s}$  y  $\varphi_{2s}$  destruyen su ortogonalidad. Minimizando numéricamente la ecuación algebraica resultante encontramos los valores óptimos de los parámetros en los cuales se encuentra la energía del estado base, con  $Z=3$ . Los valores obtenidos para los parámetros variacionales son  $\alpha = 2.6797$  y  $\beta = 1.8683$  que corresponden a una energía variacional de  $-7.3936$  hartrees o su equivalente que es aproximadamente  $-201.106$  eV; como puede verse este valor mejora el resultado del caso anterior pues el error se redujo de un  $1.21\%$  a un  $1.12\%$ .

## 2.4. Cálculo de la energía del estado excitado $1s^22p_z$ del átomo de Litio considerando dos parámetros variacionales

Ahora toca el turno de estudiar un estado excitado del átomo de Litio. Recordemos que el método variacional se puede usar para estados excitados siempre y cuando aseguremos que la función de onda de prueba esté normalizada y sea ortogonal a la función de onda del estado base[3].

Dado que el orbital  $2p$  tiene tres proyecciones  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , consideraremos la que se encuentra en la dirección  $z$  por tener una forma mas simple.

Proponemos la función de onda como el producto de orbitales hidrogenoides, es decir:

$$\varphi = \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p_z}(r_3)$$



donde

$$\varphi_{2p_z}(r) = \left( \frac{\beta^5}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} r e^{-\frac{\beta}{2}r} \cos \theta$$

De acuerdo a la condición 1.14 podemos proceder a realizar el cálculo de la energía del primer estado excitado ya que nuestra función de prueba es ortogonal a la función del estado base, esto se debe a que las funciones hidrogenoides  $\varphi_{2s}$  y  $\varphi_{2p_z}$  son ortogonales.

De igual manera que en casos anteriores calculamos el valor esperado del hamiltoniano:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2p_z}(r_3) | \hat{H} | \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2p_z}(r_3) \rangle$$

Al aplicar el Hamiltoniano sobre cada uno de los orbitales y agrupando términos semejantes obtenemos la siguiente expresión:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = 2 \langle \varphi_{1s} | \hat{H} | \varphi_{1s} \rangle + \langle \varphi_{2p_z} | \hat{H} | \varphi_{2p_z} \rangle + J_{1s1s} + 2J_{1s2p}$$

De los términos que aparecen en la expresión para el valor esperado del hamiltoniano sólo tenemos que calcular el término de energía cinética y potencial del electrón en el orbital  $2p_z$  y la integral de interacción Coulombiana entre el electrón  $1s$  y el  $2p_z$ , los otros dos términos ya fueron calculados para el caso del estado base. Hay que notar que en los casos anteriores no había dependencia angular en la función de onda porque teníamos orbitales que sólo dependían de la coordenada radial; debido a esto, el operador laplaciano que actuaba sobre la función dependía exclusivamente de la parte radial; en cambio ahora tenemos el orbital  $2p_z$  que tiene dependencia radial y angular, por lo que debemos tener cuidado al momento de calcular el término de energía cinética para no cometer errores matemáticos que puedan alterar nuestro resultado.

Tomando esto en cuenta calculamos el término  $\langle \varphi_{2p_z} | \hat{H}_H | \varphi_{2p_z} \rangle$  para obtener

$$\langle \varphi_{2p_z} | \hat{H} | \varphi_{2p_z} \rangle = \frac{(\beta^2 + 3)}{12} - \frac{Z\beta}{4}$$

El término  $J_{1s2p}$  se obtiene usando el teorema de la adición de armónicos esféricos, ver apéndice B, obteniéndose el siguiente resultado:

$$J_{1s2p} = \frac{\beta^5}{4} \left( \frac{1}{\beta^4} - \frac{6\alpha + \beta}{(2\alpha + \beta)^5} \right)$$

Ahora podemos escribir la expresión del valor esperado del hamiltoniano como:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \alpha^2 - \frac{Z\alpha}{2} + \frac{(\beta^2 + 3)}{12} - \frac{Z\beta}{4} + \frac{5}{8}\alpha + \frac{\beta}{2} - \frac{\beta^5(6\alpha + \beta)}{2(2\alpha + \beta)^5} \quad (2.10)$$

Minimizando numéricamente la expresión anterior para encontrar los valores de los parámetros variacionales y dando el valor de la carga nuclear  $Z=3$ , obtenemos  $\alpha=2.68454$  y  $\beta=1.58077$ . Al sustituir estos valores en la ecuación 2.10 se obtiene el valor de  $-7.1649$  hartrees o su equivalente  $-194.885$  eV.

## 2.5. Cálculo de la energía del estado $1s^2 2p_z$ del átomo de Litio considerando una función antisimétrica

En la sección anterior utilizamos una función de prueba formada por el producto de los orbitales hidrogenoides  $1s$  y  $2p_z$  y se obtuvo una aproximación muy cercana a la energía del primer estado excitado. Sin embargo, podemos mejorar un poco más esta aproximación si ahora tomamos una función que sea antisimétrica respecto al intercambio de los electrones, tal como se hizo para el cálculo de la energía del estado base para el Litio anteriormente.

Escribimos la función antisimétrica formada por los espines orbitales en forma de determinante de Slater:

$$\Psi_{prueba} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(r_1)\alpha(r_1) & \varphi_{1s}(r_1)\beta(r_1) & \varphi_{2p}(r_1)\alpha(r_1) \\ \varphi_{1s}(r_2)\alpha(r_2) & \varphi_{1s}(r_2)\beta(r_2) & \varphi_{2p}(r_2)\alpha(r_2) \\ \varphi_{1s}(r_3)\alpha(r_3) & \varphi_{1s}(r_3)\beta(r_3) & \varphi_{2p}(r_3)\alpha(r_3) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Desarrollando el determinante de Slater tenemos:

$$\begin{aligned} \Psi_{prueba} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{2p}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) - \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)]\alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3) \\ &+ \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_3) - \varphi_{2p}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)]\alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3) \\ &+ \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2p}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) - \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2p}(r_3)]\beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3) \end{aligned}$$

Recordemos que para aplicar el método variacional a estados excitados es necesario asegurar la ortogonalidad con el estado base y la función de prueba mediante las condiciones:

$$\begin{aligned} \int \varphi_0^* \varphi_1 d\tau &= 0 \\ \int \varphi_1^* \varphi_1 d\tau &= 1 \end{aligned}$$

Para este caso la función de onda de prueba sí cumple con estas dos condiciones, debido a que los orbitales hidrogenoides son ortogonales y estamos usando orbitales 1s y 2s normalizados escalados con parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. Una vez verificado esto procedemos con el método calculando el valor esperado del hamiltoniano para nuestra función de onda prueba, similarmente a lo que se hizo para el estado base.

Escribimos la parte espacial de la función con las letras A, B, C respectivamente:

$$A = \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) - \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)]$$

$$B = \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_3) - \varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3)]$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2)\varphi_{1s}(r_3) - \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_3)]$$

y las funciones de espín de la siguiente manera:

$$\chi_1 = \alpha(r_1)\alpha(r_2)\beta(r_3)$$

$$\chi_2 = \alpha(r_1)\beta(r_2)\alpha(r_3)$$

$$\chi_3 = \beta(r_1)\alpha(r_2)\alpha(r_3)$$

Ahora nuestra función de prueba queda expresada de la siguiente forma:

$$\varphi = A\chi_1 + B\chi_2 + C\chi_3$$

Calculamos el valor esperado del hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle &= \langle A | \hat{H} | A \rangle \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle + \langle A | \hat{H} | B \rangle \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle + \langle A | \hat{H} | C \rangle \langle \chi_1 | \chi_3 \rangle \\ &+ \langle B | \hat{H} | A \rangle \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle + \langle B | \hat{H} | B \rangle \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle + \langle B | \hat{H} | C \rangle \langle \chi_2 | \chi_3 \rangle \\ &+ \langle C | \hat{H} | A \rangle \langle \chi_3 | \chi_1 \rangle + \langle C | \hat{H} | B \rangle \langle \chi_3 | \chi_2 \rangle + \langle C | \hat{H} | C \rangle \langle \chi_3 | \chi_3 \rangle \end{aligned}$$

Las funciones de espín son ortonormales por lo que la expresión anterior se simplifica:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle A | \hat{H} | A \rangle + \langle B | \hat{H} | B \rangle + \langle C | \hat{H} | C \rangle$$

Ahora necesitamos calcular los tres términos anteriores para así obtener una expresión

para la energía. El desarrollo del término  $\langle A | \hat{H} | A \rangle$  resulta ser:

$$\langle A | \hat{H} | A \rangle = \frac{1}{6} [2 \langle 2p | \hat{H}_h | 2p \rangle S_{1s1s}^2 + 4 \langle 1s | \hat{H}_h | 1s \rangle S_{1s1s} S_{2p2p} + 4 J_{1s2p} S_{1s1s} + 2 J_{1s1s} S_{2p2p} - 2 K_{1s2p} S_{1s1s}]$$



donde  $S_{1s1s} = 1$  y  $S_{2p2p} = 1$  son las integrales de solapamiento; el término  $S_{1s2p} = 0$  porque los orbitales  $1s$  y  $2p_z$  son ortogonales. Los términos  $\langle B|\hat{H}|B\rangle$  y  $\langle C|\hat{H}|C\rangle$  se calculan de manera similar y resulta el mismo número de términos como en el caso anterior.

Sumamos términos iguales y obtenemos:

$$\langle \varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = \langle 2p|\hat{H}_h|2p\rangle + 2\langle 1s|\hat{H}_h|1s\rangle + J_{1s1s} + 2J_{1s2p} - 2K_{1s2p}$$

Entonces la energía variacional que se obtiene es:

$$E_{var} = \langle 2p|\hat{H}_h|2p\rangle + 2\langle 1s|\hat{H}_h|1s\rangle + J_{1s1s} + 2J_{1s2p} - K_{1s2p}$$

Ahora necesitamos calcular cada uno de los términos que aparecen en la expresión para la energía, los cuales son las integrales de interacción Coulombiana  $J_{1s1s}$ ,  $J_{1s2p}$ , la integral de intercambio electrónico  $K_{1s2p}$  y los términos de energía cinética y potencial debida al núcleo para cada electrón.

En la sección anterior obtuvimos cuatro términos que aparecen de nuevo en este cálculo y son:  $\langle 1s|\hat{H}_h|1s\rangle$ ,  $\langle 2p|\hat{H}_h|2p\rangle$ ,  $J_{1s1s}$  y  $J_{1s2p}$ , así que el único término que necesitamos calcular es  $K_{1s2p}$ .

Los resultados de las integrales se muestran a continuación:

$$\begin{aligned}\langle 1s|\hat{H}_h|1s\rangle &= \frac{\alpha^2}{2} - Z\alpha \\ \langle 2p|\hat{H}_h|2p\rangle &= \frac{(\beta^2 + 3)}{12} - \frac{Z\beta}{4} \\ J_{1s1s} &= \frac{5}{8}\alpha \\ J_{1s2p_z} &= \frac{\beta}{4} - \frac{\beta^5(6\alpha + \beta)}{4(2\alpha + \beta)^5} \\ K_{1s2p_z} &= \frac{112}{3} \frac{\alpha^3\beta^5}{(2\alpha + \beta)^7}\end{aligned}$$

La expresión de la energía variacional en términos de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  y la carga nuclear  $Z$  queda como:

$$E_{var} = \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{\beta^2}{12} - \frac{Z\beta}{4} + \frac{5}{8}\alpha + \frac{\beta}{2} - \frac{\beta^5(6\alpha + \beta)}{2(2\alpha + \beta)^5} + \frac{112}{3} \frac{\alpha^3\beta^5}{(2\alpha + \beta)^7} + \frac{1}{4}$$

El siguiente paso es dar el valor de la carga nuclear del átomo de estudio (en nuestro caso, Litio,  $Z=3$ ) y minimizar la expresión respecto a los dos parámetros para encontrar los valores que minimicen la energía variacional para el estado excitado. Realizando el cálculo numérico se encuentra los valores  $\alpha= 2.6885$  y  $\beta=1.4650$ , con un valor para la energía variacional de  $-7.1709$  hartrees o su equivalente de  $-195.051$  eV.

# Capítulo 3

## Método de Hartree-Fock

### 3.1. Introducción

Del estudio de la Mecánica Cuántica es bien conocida la función de onda exacta para el átomo de Hidrógeno; sin embargo, conforme aumentamos el número de electrones en el átomo el problema se vuelve más complicado y no podemos resolverlo de manera analítica. Debido a esto se recurre al uso de métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger. Esta complicación es debida a los términos de interacción interelectrónica que no permiten separar la ecuación de Schrödinger. En este capítulo estudiaremos el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock que es uno de los métodos que se utiliza para tratar sistemas multielectrónicos (átomos y moléculas). En este trabajo nos centraremos en el estudio de sistemas atómicos de tres electrones y compararemos los resultados obtenidos con ayuda de un programa realizado por Steven Koonin [8] que sirve para calcular la energía de pequeños sistemas atómicos en la aproximación de Hartree-Fock, y también

compararemos con resultados obtenidos mediante un programa de carácter comercial (Gaussian).

Daremos una breve explicación del método sin entrar mucho en los aspectos de programación.

El procedimiento para calcular estas funciones de onda fue introducido en 1928 por Douglas Rayner Hartree y se conoce como método de campo autoconsistente de Hartree y se basa en la idea de que para un sistema atómico de  $N$  electrones, el movimiento de cada electrón está inmerso en un campo efectivo de los  $N-1$  electrones restantes y está gobernado por una ecuación de Schrödinger, esto da como resultado un conjunto de  $N$  ecuaciones integrodiferenciales acopladas conocidas como ecuaciones de Hartree para un sistema de  $N$  electrones. Dos años después Slater y Fock, usando un formalismo más matemático, representaron la función de onda atómica por medio de un determinante formado por espín-orbitales y que además fuera consistente con el principio de Pauli, introduciendo el principio variacional al determinante de Slater, lo que les permitió encontrar un conjunto de  $N$  ecuaciones acopladas, conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock, muy similares a las ecuaciones de Hartree pero con un término extra llamado interacción de intercambio que no tiene análogo clásico.

### 3.2. Ecuaciones de Hartree y Hartree-Fock

Consideremos el operador hamiltoniano para un átomo de  $N$  electrones, despreciando la interacción espín-orbita:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_{i=1} \sum_{j>i} \hat{V}_{ij} \quad (3.1)$$

donde  $\hat{H}_i$  es el hamiltoniano del  $i$ -ésimo electrón inmerso en el campo de un núcleo de carga  $Ne$ , mientras que  $\hat{V}_{ij}$  es el operador de interacción de dos electrones. Podemos aplicar el principio variacional al valor esperado del Hamiltoniano para obtener el mejor conjunto posible de funciones de  $N$  electrones, para lo cual proponemos una función de onda prueba dada por el producto de funciones de onda de un electrón:

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2), \dots, \varphi_N(r_n) \quad (3.2)$$

Hay que observar que en la función de prueba no se ha tenido en cuenta la correlación en el movimiento de los electrones causada por el efecto de simetría.

Escribimos el valor esperado del hamiltoniano como:

$$J = \sum_i \int \varphi_i^* \hat{H}_i \varphi_i d\tau_i + \sum_{i=1} \sum_{j>i} \int \varphi_i^* \varphi_j^* \hat{V}_{ij} \varphi_i \varphi_j d\tau_i d\tau_j \quad (3.3)$$

Si hacemos que la función para el  $i$ -ésimo electrón varíe en una cantidad arbitrariamente pequeña  $\delta\varphi$ , y aplicamos la condición estacionaria, entonces tenemos que:

$$\delta J = \sum_i \int \delta\varphi_i^* [\hat{H}_i \varphi_i d\tau_i + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* \hat{V}_{ij} \varphi_j d\tau_j] \varphi_i d\tau_i = 0 \quad (3.4)$$

de la condición de normalización  $\int \varphi_i^* \varphi_i d\tau_i = 1$ , se sigue que la variación satisface la condición:

$$\int \delta\varphi_i^* \varphi_i d\tau_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Aplicamos el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange a la condición anterior; multiplicando por  $\epsilon_i$  y sumando todos los productos de la variación obtenemos:

$$\delta J = \sum_i \int \delta\varphi_i^* [\hat{H}_i \varphi_i d\tau_i + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* \hat{V}_{ij} \varphi_j d\tau_j - \epsilon_i] \varphi_i d\tau_i = 0 \quad (3.5)$$



Como las variaciones en  $\varphi_i$  son independientes, la identidad anterior se satisface si se cumple:

$$[\hat{H}_i + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* \hat{V}_{ij} \varphi_j d\tau_j - \epsilon_i] \varphi_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.6)$$

Este es un sistema de ecuaciones integrodiferenciales no lineales en las funciones unielec-trónicas desconocidas  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ , a estas ecuaciones se les conoce como ecuaciones de Hartree, las cuales son difíciles de resolver directamente, por lo que se recurre al método de aproximaciones sucesivas que consiste en utilizar funciones hidrogenoides conocidas, y calcular el término:

$$V_j^0(r_j) = \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^{0*} \hat{V}_{ij} \varphi_j^0 d\tau_j$$

que representa la energía promedio de interacción del  $j$ -ésimo electrón interactuando con los demás electrones, que están descritos por funciones hidrogenoides  $\varphi_i^0$ ; una vez calculado el término anterior se sustituye en las ecuaciones de Hartree, para obtener un sistema de ecuaciones de electrones independientes, a partir de las cuales podemos determinar las funciones  $\varphi_m^1$  a primera aproximación:

$$[\hat{H}_j + V_j^0 - \epsilon_i^0] \varphi_j^1 = 0 \quad (3.7)$$

Una vez resuelto este sistema de ecuaciones, se evalúa una nueva energía potencial

$$V_j^1(r_j) = \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^{1*} \hat{V}_{ij} \varphi_j^1 d\tau_j \quad (3.8)$$

para calcular la función  $\varphi_i^2$  a segunda aproximación. Podemos seguir así sucesivamente este proceso de ir buscando nuevas funciones. Si este proceso converge podemos continuar y obtener una energía potencial:

$$V_j(r_j) = \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^* \hat{V}_{ij} \varphi_j d\tau_j \quad (3.9)$$

para la cual, en el sistema de ecuaciones

$$[\hat{H}_j + V_j(r_j) - \epsilon_j]\varphi_j(r_j) = 0 \quad (3.10)$$

se obtenga como resultado la misma función  $\varphi_j$  que se obtuvo en la aproximación anterior. A la energía potencial efectiva obtenida de esta forma se le conoce como Campo Autoconsistente de Hartree. Puede hacerse otra aproximación de este potencial si promediamos sobre las coordenadas angulares y así obtener un potencial efectivo que sólo dependa de la coordenada radial, es decir, la energía potencial efectiva obtenida de esta manera tiene simetría esférica y esto hace posible una solución  $\varphi_j$  como producto de armónicos esféricos y funciones que dependen sólo de  $r$ .

Una ventaja de introducir el campo autoconsistente es que el problema de muchos electrones se reduce a un problema monoeléctrico que es solución a la ecuación de Schrödinger 3.10 que contiene únicamente las coordenadas de un solo electrón, debido a esto el estado del átomo se considera como una combinación de los estados monoeléctricos.

Una desventaja es que para dar una descripción correcta de un estado atómico es necesario utilizar una función de onda antisimétrica; recordemos que la función de onda debe ser antisimétrica si intercambiamos cualquier par de electrones, y una función de onda escrita como un producto de los estados monoeléctricos para el átomo no es una buena descripción ya que no respeta el requerimiento de antisimetría de la función de onda. Otra desventaja es que el método toma en cuenta solamente la parte principal de la interacción entre los electrones y no la interacción total.

La energía total de los electrones que se encuentran en el átomo estaría determinada por la ecuación 3.10; si sustituimos en la integral las funciones de onda correspondientes a la

solución del sistema de ecuaciones 3.6 obtenemos:

$$\epsilon_j = \int \varphi_j^* \hat{H}_j \varphi_j d\tau_j + \sum_{i \neq j} \int \int \varphi_j^* \varphi_i^* \hat{V}_{ij} \varphi_i \varphi_j d\tau_i d\tau_j \quad (3.11)$$

Parecería natural que la energía total del átomo sea la suma de las energías de cada electrón, pero esto es incorrecto ya que al calcular la suma de la energía orbital para cada electrón estamos contando cada interacción interelectrónica dos veces, por lo que la energía total del átomo debe escribirse como

$$E_{\text{atomo}} = \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \int \varphi_j^* \varphi_i^* \hat{V}_{ij} \varphi_i \varphi_j d\tau_i d\tau_j \quad (3.12)$$

Una función de onda escrita en forma de producto no es suficientemente correcta, “ya que cualquier aproximación a la función de onda correcta debe incluir explícitamente al espín, y debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de electrones” [3]. Este problema se corrige utilizando espines orbitales en lugar de los orbitales espaciales, y escribiendo la función de onda como una combinación lineal antisimétrica de espines orbitales. “Esto fue indicado por Vladimir Aleksandrovich Fock y John C. Slater en el año de 1930” [3], por lo que al método de campo autoconsistente que usa espín orbitales antisimetrizados se le conoce como cálculo de Hartree-Fock. Si bien el problema de antisimetría se corrige de esta manera, aún queda pendiente el problema de considerar la correlación electrónica, aspecto que no discutiremos en este trabajo.

Los primeros cálculos atómicos de Hartree-Fock eran realizados usando métodos numéricos para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock; años después Roothan [3] propuso representar a los orbitales de Hartree-Fock como combinaciones lineales de un conjunto completo, llamadas funciones base las cuales son una descripción matemática de los orbitales.



Una base muy utilizada en los cálculos atómicos de Hartree-Fock son los llamados orbitales de tipo Slater (STO), que tienen la siguiente forma:

$$\frac{\left(\frac{2\zeta}{a_0}\right)^{\frac{n+1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} \exp\left(-\frac{\zeta r}{a_0}\right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.13)$$

donde  $\zeta$  es un parámetro llamado exponente orbital. El conjunto de todas estas funciones con  $n, l$ , y  $m$  enteros forma un conjunto completo.

Para poder hacer una comparación entre los valores de las energías del Método Variacional con el método de Hartree-Fock se recurrió a un programa que se puede encontrar en el libro "Computational Physics" de Steven Koonin. También se utilizó el programa Gaussian O3W el cual es un programa mucho más complejo y completo que el primero y tiene la capacidad de realizar cálculos atómicos y moleculares de mayor complejidad. La comparación de estos resultados se muestran en el siguiente capítulo.

# Capítulo 4

## Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante el uso del cálculo variacional comparada con los valores experimentales reportados para el átomo de Litio y algunos iones de tres electrones que se pueden encontrar en la referencia [7]. También se efectúa la comparación con los resultados obtenidos mediante el método de Hartree Fock.

### 4.1. Resultados con un parámetro variacional

En la tabla 4.1 se muestran las energías obtenidas por el método variacional mediante el uso de un solo parámetro, considerando a la función de onda prueba como el producto de tres orbitales hidrogenoides. También se incluye una columna con los datos experimentales. Como puede apreciarse para el caso del Litio el error es un poco mayor que el caso de los iones aunque no es muy grande. Así mismo se observa que la energía calculada para estos casos cumple con el principio variacional, es decir los valores están por encima de los valores experimentales.

Tabla 4.1: Resultados del cálculo variacional con un parámetro

Ión	Z	$\alpha$	Energía variacional (eV)	Energía Experimental (eV)	%Error
<i>Li</i>	3	2.5356	-196.7974	-203.48	3.28
<i>Be<sup>+</sup></i>	4	3.5356	-382.6006	-389.82	1.85
<i>B<sup>++</sup></i>	5	4.5356	-629.6038	-637.51	1.24
<i>C<sup>+++</sup></i>	6	5.5356	-937.8070	-946.55	0.92

Las figura 4.1 muestra las gráficas de las densidades de probabilidad radial para los orbitales 1s y 2s para el átomo de Litio con el valor de  $\alpha$  calculado.

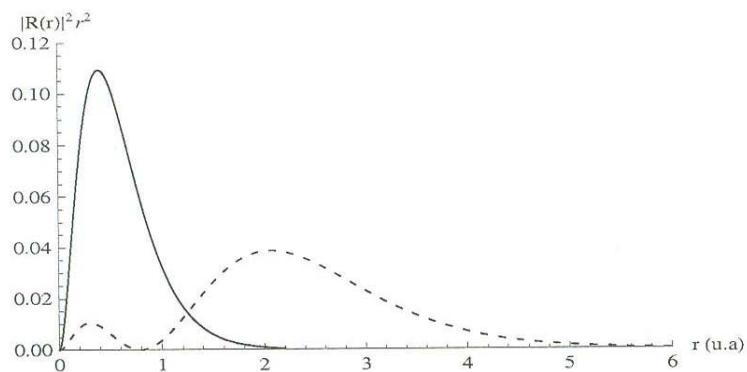


Figura 4.1: Densidad de probabilidad radial de los orbitales 1s y 2s obtenidas con un parámetro variacional

La densidad de probabilidad radial total se muestra en la figura 4.2.

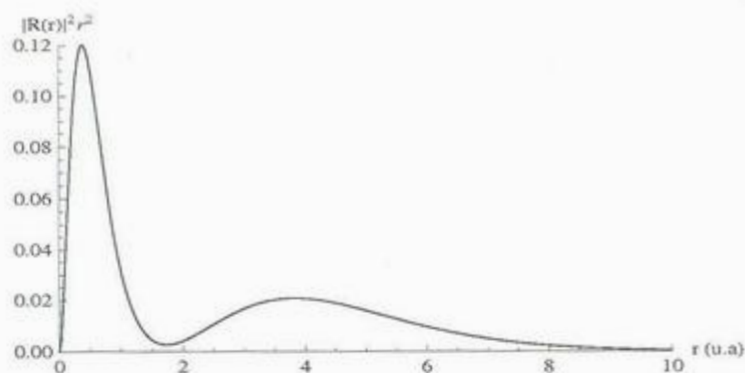


Figura 4.2: Densidad de probabilidad radial total obtenida con un parámetro variacional

## 4.2. Resultados con dos parámetros variacionales

En la tabla 4.2 se muestran los resultados que se obtuvieron con el método variacional utilizando dos parámetros variacionales diferentes para los orbitales hidrogenoides. Como se puede apreciar el resultado es mucho mejor que el cálculo con un parámetro y coincide con el cálculo realizado por Rioux[6].

Tabla 4.2: Resultados obtenidos con dos parámetros variacionales y una función no simetrizada

átomo o ión	Z	$\alpha$	$\beta$	Energía Var (eV)	Energía Exp (eV)	% Error
<i>Li</i>	3	2.6752	1.3682	-201.0325	-203.48	1.21
<i>Be<sup>+</sup></i>	4	3.6697	2.4440	-386.6045	-389.82	0.82
<i>B<sup>++</sup></i>	5	4.6703	3.4743	-633.4907	-637.51	0.63
<i>C<sup>+++</sup></i>	6	5.6654	4.4909	-941.6178	-946.55	0.52

Como se mencionó en la sección 2.3 el cálculo se puede mejorar utilizando una función antisimétrica; los resultados correspondientes se muestran en la tabla 4.3, donde se observa mejoría en los resultados aunque de manera poco apreciable, sin embargo el trabajo analítico y numérico requerido para obtener estos resultados es más complicado.

Tabla 4.3: Resultados obtenidos con dos parámetros variacionales y una función antisimétrica

átomo o Ión	Z	$\alpha$	$\beta$	Energía Var (eV)	Energía Exp (eV)	%Error
<i>Li</i>	3	2.6797	1.8683	-201.106	203.48	1.12
<i>Be<sup>+</sup></i>	4	3.6848	2.9213	-387.336	-389.82	0.63
<i>B<sup>++</sup></i>	5	4.6871	3.9451	-634.837	-637.51	0.42
<i>C<sup>+++</sup></i>	6	5.6893	4.9590	-934.568	-946.55	0.31

Las densidades de probabilidad radial para los orbitales 1s y 2s con los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  para el caso del Litio utilizando una función no simetrizada, se muestran en la figura 4.3.

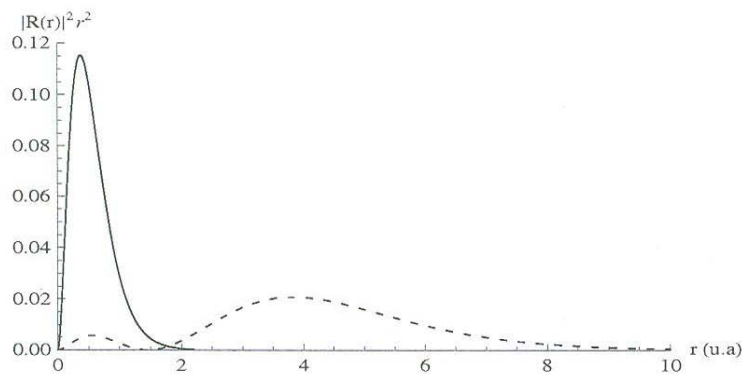


Figura 4.3: Densidades de probabilidad radial de los orbitales 1s y 2s obtenidas con el uso de dos parámetros variacionales diferentes y una función no simetrizada



La figura 4.4 muestra las densidades de probabilidad radial de los orbitales usando una función antisimétrica.

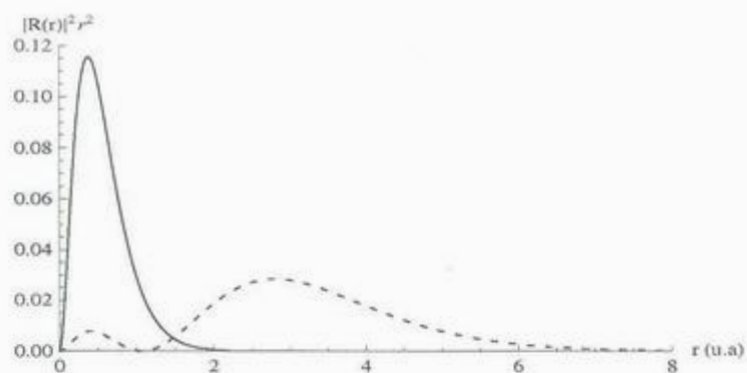


Figura 4.4: Densidades de probabilidad radial de los orbitales 1s y 2s obtenidas con el uso de dos parámetros variacionales y una función antisimétrica

La figura 4.5 muestra una comparación entre las distribuciones de probabilidad radial total para los cálculos realizados para el estado base.

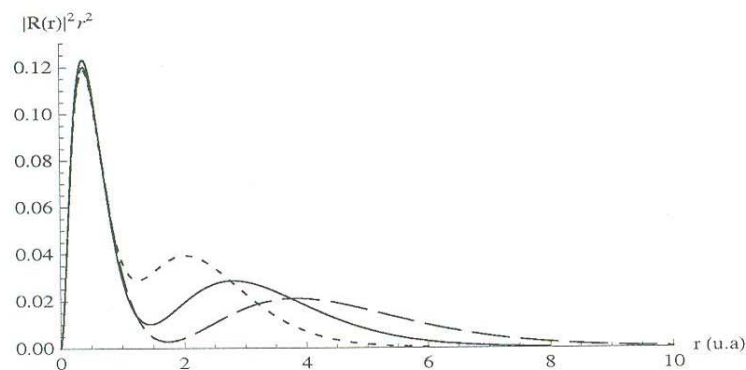


Figura 4.5: Comparación entre las distribuciones de probabilidad radial total. La línea punteada corresponde al cálculo con sólo un parámetro, la línea con guiones corresponde al cálculo con dos parámetros pero sin simetrizar la función, y la línea continua es para el cálculo con dos parámetros y una función antisimétrica

A diferencia de lo que ocurre con los valores de la energía, las gráficas de la distribución de probabilidad radial son notoriamente diferentes.

La tabla 4.4 presenta los resultados obtenidos del cálculo variacional para el estado base. Se puede apreciar una mejor aproximación si se usan dos parámetros variacionales diferentes, también se observa que una función no simetrizada proporciona una buena aproximación a la energía del estado base; sin embargo, no respeta el requerimiento de antisimetría de la función de onda. El uso de una función antisimétrica proporciona un valor más aproximado de la energía del estado base, pero el cálculo se vuelve más complicado.

El uso de dos parámetros variacionales hace evidente el efecto de apantallamiento de la carga nuclear, este efecto se nota en los valores de los parámetros variacionales donde se observa que los electrones  $1s$  sienten más carga nuclear que el electrón  $2s$ .

Tabla 4.4: Resultados obtenidos del cálculo variacional para el estado base

Tipo de Función	$\alpha$	$\beta$	Energía variacional	%Error
No simetrizada con un parámetro	2.5356	-	-196.7974	3.28
No simetrizada con dos parámetros	2.6752	1.3682	-201.0325	1.21
Antisimétrica con dos parámetros	2.6797	1.8683	-201.106	1.12

### 4.3. Resultados del cálculo variacional para el estado excitado $1s2p_z$ del átomo de Litio

El valor experimental de la energía del primer estado excitado del átomo de Litio es de -201.629 eV [10], la tabla 4.5 muestra los resultados obtenidos usando dos parámetros.

Tabla 4.5: Resultados para el estado excitado  $1s^22p_z$  del Litio

Tipo de función	$\alpha$	$\beta$	Energía eV	%Error
no simetrizada	2.68454	1.58077	-194.888	3.34
Antisimétrica	2.68853	1.46506	-195.051	3.26

como puede observarse, las energías variacionales obtenidas para los cálculos del estado  $1s2p_z$  están un poco alejadas del valor experimental, la diferencia de error entre ambos cálculos es muy cercano y difieren de un 0.08 %, se puede observar por el valor de los parámetros variacionales, que el electrón en el orbital  $2p$  se encuentra más apantallado del núcleo que los electrones que se encuentran en los orbitales  $1s$ , entonces se puede decir

que la energía del electrón en el orbital  $2p$  es menor que la del electrón  $1s$ . Las figuras 4.6 y 4.7 muestran las gráficas de la distribución radial de probabilidad para los orbitales  $1s$  y  $2p_z$  usando una función no simetrizada y una función antisimétrica; la línea sólida representa la densidad de probabilidad para el orbital  $1s$  y la línea punteada representa la densidad de probabilidad para el orbital  $2p_z$ .

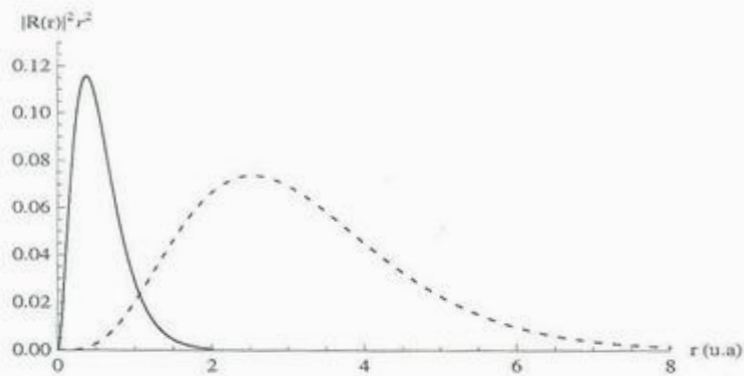


Figura 4.6: Densidades de probabilidad radial con función no simetrizada

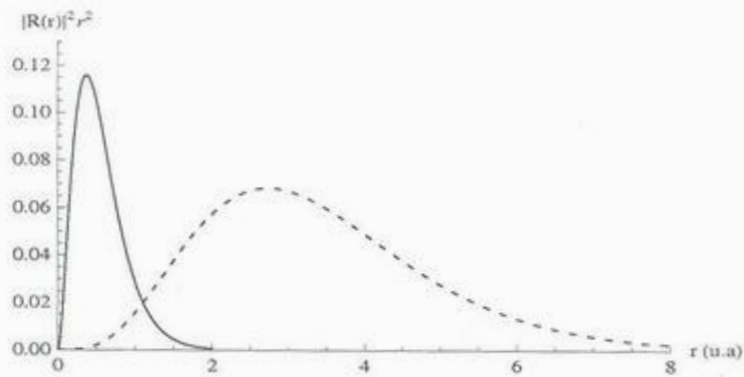


Figura 4.7: Densidades de probabilidad radial con función antisimétrica

Las densidades de probabilidad anteriores a simple vista parecen iguales, la figura 4.8 muestra las densidades anteriores puestas en una sola gráfica; aquí se puede apreciar la notoria diferencia.

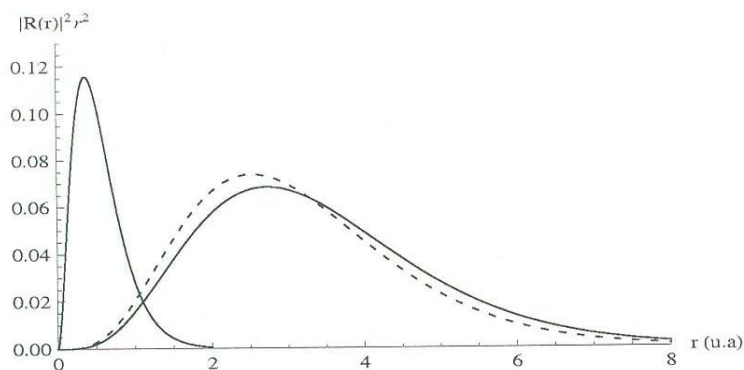


Figura 4.8: Comparación entre las densidades de probabilidad radial

Se puede apreciar de la figura 4.8 que las densidades de probabilidad radial para el orbital  $1s$  no cambió mucho pues el valor del parámetro es muy parecido y las densidades parecen empalmarse; sin embargo, en las densidades de probabilidad radial para el orbital  $2p_z$  hay una notable diferencia.



Las densidades de probabilidad radial total para ambos cálculos se muestran en la figura 4.9, la línea punteada representa la densidad de probabilidad radial total para el cálculo con una función no simetrizada y la línea sólida representa la distribución de probabilidad radial en el caso de una función antisimétrica.

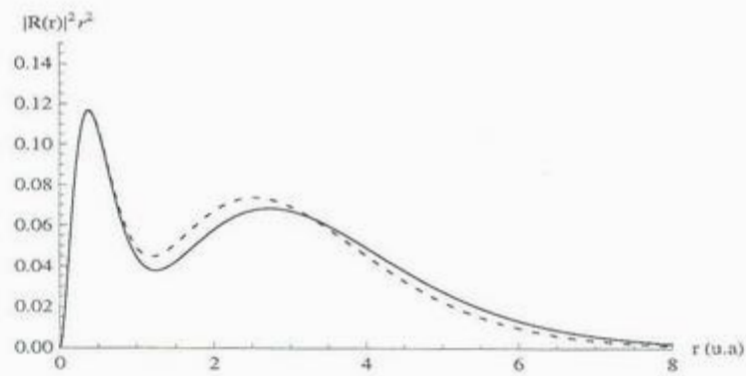


Figura 4.9: Distribuciones de probabilidad radial total para el estado  $1s2p_z$

## 4.4. Resultados obtenidos con el Método de Hartree-Fock

Hicimos varios cálculos de Hartree-Fock usando diferentes tipos de base, entre ellas están las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G(d) y la 6-311+G(d) para hacer la comparación con los resultados obtenidos variacionalmente, se encontró que el uso de una función antisimétrica con dos parámetros variacionales es buena si se compara con las bases STO-3G (6 funciones base) y la 3-21G (11 funciones base), sin embargo, se tiene un mejor resultado en el Hartree-Fock con funciones 6-31G(d) y 6-311+G(d) ya que tienen 17 y 21 funciones bases respectivamente. La tabla 4.6 presenta los valores de la energía de Hartree-Fock obtenidas con Gaussian y la energía variacional obtenida en este trabajo. Con el programa de Koonin se obtuvo una aproximación de -195.089 eV para la energía del estado base, si comparamos con la base STO-3G utilizada en Gaussian es muy cercana. Si hacemos una comparación entre los resultados obtenidos con el método variacional y el método de Hartree-Fock, vemos que la energía variacional obtenida con una función no simetrizada de un parámetro es mejor que el resultado obtenido mediante el programa de Koonin, pero no mejor que los obtenidos con Gaussian; sin embargo, si usamos una función no simetrizada con parámetros variacionales diferentes el resultado es mejor que los obtenidos con las bases STO-3G y 3-21G aunque no mejor que las bases 6-31G(d) y 6-311+G(d).

Tabla 4.6: Comparación de resultados para el estado base del Litio.

Tipo de Función	Energía HF (eV)	%Error
Hartree-Fock (base hidrogenoide - Koonin)	-195.089	4.12
Hartree-Fock (base STO-3G - Gaussian)	-198.98	2.21
Hartree-Fock (base 3-21G - Gaussian)	-200.77	1.33
Hartree-Fock (base 6-31G(d) - Gaussian)	-202.13	0.66
Hartree-Fock (base 6-311+G(d)- Gaussian)	-202.14	0.65
Variacional (función no simetrizada con un parámetro)	-196.7974	3.28
Variacional (función no simetrizada con dos parámetros)	-201.0325	1.21
Variacional (función antisimétrica con dos parámetros)	-201.106	1.12

# Capítulo 5

## Conclusiones

El método variacional en la Mecánica Cuántica es un método aproximado que se utiliza para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. En este trabajo se ejemplificó la aplicación del método variacional en sistemas atómicos pequeños.

El sistema de estudio en este trabajo fue el átomo de Litio y se logró aproximar la energía del estado base y de un estado excitado usando como funciones de prueba los orbitales hidrogenoides usando la aproximación Born-Oppenheimer y despreciando la interacción espín-orbita.

Los cálculos realizados en este trabajo fueron comparados con los resultados obtenidos por Saleh-Jahromi and Williams Moebis en su artículo “Energy Levels of the Lithium atom” [5], también se comparó con el artículo publicado por Frank Rioux, “A comment on the energy levels of the lithium atom” [6], dando una buena aproximación al estado base. El éxito de obtener una buena aproximación de la energía variacional depende del tipo de función de prueba que se elija, en principio se puede proponer cualquier función de prueba pero lo adecuado es tomar aquellas funciones que representen mejor el sistema

cuántico de estudio, en este caso se escogió trabajar con orbitales hidrogenoides logrando una muy buena aproximación. El empleo de dos parámetros variacionales diferentes en las funciones hidrogenoides proporciona mejores resultados que los obtenidos con un solo parámetro en los cálculos de la energía.

Los resultados obtenidos de la energía variacional para el estado base fueron mejores en iones de tres electrones que en el Litio, lo cual puede deberse a que al aumentar la carga nuclear el efecto de apantallamiento para el electrón más externo se vuelve menos importante.

El uso de una función de prueba antisimétrica formada con espines orbitales proporciona una buena descripción del átomo y una buena aproximación a la energía del estado base del Litio y de su primer estado excitado; sin embargo el método de Hartree-Fock comparado con el método variacional es mejor debido a que en un cálculo de Hartree-Fock se usan diferentes tipos de funciones bases, incluso pueden ser combinaciones lineales de orbitales atómicos; puede observarse también que un buen cálculo de Hartree-Fock depende mucho del número de funciones base que se utilicen.



# Apéndice A

## Teorema Variacional

Para demostrar el teorema variacional desarrollemos  $\varphi$  en términos del conjunto de funciones propias ortonormales y completas del hamiltoniano  $\hat{H}$ , en otras palabras, en términos de las funciones propias estacionarias  $\psi_k$ : [3].

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (\text{A1})$$

que cumple con la ecuación de eigenvalores:

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (\text{A2})$$

Usando la ecuación A1 para calcular el valor esperado del hamiltoniano tenemos:

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_m a_m \psi_m d\tau \\ &= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_m a_m \hat{H} \psi_m d\tau \end{aligned}$$

luego, usando la ecuación A2 nos queda:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_k \sum_m a_k^* a_m E_m \delta_{km} \quad (\text{A3})$$

sumando sobre  $m$  nos queda:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k \quad (\text{A4})$$

Como  $E_0$  es el valor más bajo de la energía del hamiltoniano, entonces  $E_k \geq E_0$ , además la cantidad  $|a_k|^2$  es positiva, entonces  $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_0$  y por lo tanto  $\sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_0$ .

Así la ecuación A4 nos queda queda:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_0 = E_0 \sum_k |a_k|^2 \quad (\text{A5})$$

Ahora, debido a que  $\varphi$  está normalizada, usando A1 nos queda:

$$1 = \int \varphi^* \varphi d\tau = \sum_k \sum_m a_k^* a_m \int \psi_k^* \psi_m d\tau = \sum_k |a_k|^2 \quad (\text{A6})$$

Sustituyendo este resultado en A5 obtenemos finalmente el teorema variacional:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (\text{A7})$$

# Apéndice B

## Cálculo de Integrales de Coulomb y de Intercambio

En el cálculo variacional para el estado excitado  $1s^22s$  del átomo de Litio, resultaron integrales de interacción coulombiana y de intercambio, en esta sección realizaremos el cálculo de algunas de estas integrales.

### B.1. Cálculo de $J_{1s1s}$

Consideremos la integral de Coulomb:

$$J_{1s1s} = \langle \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{1s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2) \rangle$$

o bien en su forma integral:

$$J_{1s1s} = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2$$

(B1)

Usando el teorema de adición de armónicos esféricos, podemos expresar el término  $\frac{1}{r_{12}}$  como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \quad (\text{B2})$$

Sustituyendo el desarrollo de la ecuación B2 en B1, multiplicando y dividiendo por  $Y_0^0[Y_0^0]^* = \frac{1}{4\pi}$  y separando la parte radial de la parte angular tenemos:

$$\begin{aligned} J_{1s1s} &= \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &\times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_0^0(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\pi_1 \\ &\times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_0^0(\theta_2, \phi_2)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\pi_2 \end{aligned}$$

Aplicando la ortogonalidad de los armónicos esféricos, tenemos:

$$\begin{aligned} J_{1s1s} &= \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &\times \delta_{l,0} \delta_{m,0} \delta_{l,0} \delta_{m,0} \end{aligned}$$

Sumando sobre  $m$  y  $l$ , solo sobreviven los términos con  $m=0$  y  $l=0$ , al desarrollar nos queda:

$$J_{1s1s} = 16\alpha^6 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_1} e^{-2\alpha r_2} \frac{1}{r_{>}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

Para resolver esta integral podemos partir el intervalo de integración, de la siguiente manera, primero integramos sobre  $r_1$ , entonces en el intervalo  $0 \leq r_1 \leq r_2$  se tiene que  $r_{>} = r_2$ , y para el intervalo  $r_2 \leq r_1 \leq \infty$  tenemos  $r_{>} = r_1$ , entonces tenemos:

$$J_{1s1s} = 16\alpha^6 \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_2} r_2^2 \left( \int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1} \frac{r_1^2}{r_2} dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} e^{-2\alpha r_1} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \right) dr_2$$

Estas integrales son fáciles de resolver analíticamente, el resultado de la integración es:

$$J_{1s1s} = \frac{5\alpha}{8}$$

Se procede de la misma manera para las integrales  $J_{1s2s}$ ,  $K_{1s2s}$  y  $M_{1s2s}$

## B.2. Cálculo de $J_{1s2p_z}$

En el cálculo variacional para el estado excitado  $1s^2 2p_z$  del átomo de Litio, resultaron integrales de interacción coulombiana y de intercambio, en esta sección realizaremos el cálculo de estas integrales.

Consideremos la integral:

$$J_{1s2p_z} = \langle \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{2p_z}(r_3) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{2p_z}(r_3) \rangle$$

que en su forma integral es:

$$J_{1s2p_z} = \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-2\alpha r_1} e^{-\beta r_3} \cos^2 \theta \frac{1}{r_{13}} r_1^2 r_3^4 \sin \theta_1 \sin \theta_3 \\ \times dr_1 d\theta_1 d\phi_1 dr_3 d\theta_3 d\phi_3$$

Sustituyendo el desarrollo en serie del término  $\frac{1}{r_{13}}$ , podemos separar la parte radial de la parte angular de la siguiente forma:

$$J_{1s2p_z} = \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2\alpha r_1} e^{-\beta r_3} r_1^2 r_3^4 \frac{r_1^l}{r_3^{l+1}} dr_1 dr_3 \times \\ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_l^m(\theta_3, \phi_3) \cos^2 \theta_3 \sin \theta_1 \sin \theta_3 d\theta_1 d\theta_3 d\phi_1 d\phi_3$$



Centremos nuestra atención en la parte angular; llamándola  $\omega$ , y escribiendo los diferenciales de la parte angular como  $d\Omega$ , entonces tenemos:

$$\omega = \int_{\Omega_1} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \int_{\Omega_3} Y_l^m(\theta_3, \phi_3) \cos^2 \theta_3 d\Omega_3$$

Podemos expresar el  $\cos^2 \theta_3$  como :

$$\cos^2 \theta_3 = \frac{4\pi}{3} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_1^0(\theta_3, \phi_3)$$

Sustituyendo en  $\omega$  tenemos:

$$\omega = \int_{\Omega_1} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \times \frac{4\pi}{3} \int_{\Omega_3} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_l^m(\theta_3, \phi_3) Y_1^0(\theta_3, \phi_3) d\Omega_3$$

Ahora regresamos a la integral de  $J_{1s2p}$  y sustituimos este resultado:

$$J_{1s2p} = \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_1} e^{-\beta r_3} r_1^2 r_3^4 \frac{r_1^l}{r_3^{l+1}} dr_1 dr_3 \times \int_{\Omega_1} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \times \frac{4\pi}{3} \int_{\Omega_3} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_l^m(\theta_3, \phi_3) Y_1^0(\theta_3, \phi_3) d\Omega_3$$

Sumamos sobre  $l$  y  $m$ , recordando que  $l$  solo puede tomar valores de  $l=0,1$  entonces tenemos los siguientes términos:

con  $l = 0, m = 0$  y con  $l = 1$  tenemos tres valores de  $m$ , es decir  $m = -1, 0, 1$

$$J_{1s2p} = \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \frac{16\pi^2}{3} R_1(r_1, r_3) \int_{\Omega_1} [Y_0^0(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \int_{\Omega_3} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_0^0(\theta_3, \phi_3) Y_1^0(\theta_3, \phi_3) d\Omega_3 + \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \frac{16\pi^2}{9} R_2(r_1, r_3) \left\{ \int_{\Omega_1} [Y_1^{-1}(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \int_{\Omega_3} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_1^{-1}(\theta_3, \phi_3) Y_1^0(\theta_3, \phi_3) d\Omega_3 + \int_{\Omega_1} [Y_1^0(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \int_{\Omega_3} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_1^0(\theta_3, \phi_3) Y_1^0(\theta_3, \phi_3) d\Omega_3 + \int_{\Omega_1} [Y_1^1(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \int_{\Omega_3} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_1^1(\theta_3, \phi_3) Y_1^0(\theta_3, \phi_3) d\Omega_3 \right\}$$

donde:

$$R_1(r_1, r_3) = 4\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r_1} e^{-\beta r_3} r_1^2 r_3^4 \frac{1}{r_3} dr_1 dr_3$$

$$R_2(r_1, r_3) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2\alpha r_1} e^{-\beta r_3} r_1^2 r_3^4 \frac{r_<}{r_>} dr_1 dr_3$$

Pero debido a la ortogonalidad de los armónicos esféricos el único término que sobrevive es  $l = 0, m = 0$ , por lo todo se reduce a resolver la siguiente integral:

$$J_{1s2p} = \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \frac{16\pi^2}{3} R_1(r_1, r_3) \int_{\Omega_1} [Y_0^0(\theta_1, \phi_1)]^* d\Omega_1 \int_{\Omega_3} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_0^0(\theta_3, \phi_3) Y_1^0(\theta_3, \phi_3) d\Omega_3$$

Después de integrar la parte angular se obtiene la siguiente expresión:

$$J_{1s2p} = \frac{3\alpha^3 \beta^5}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2\alpha r_1} e^{-\beta r_3} r_1^2 r_3^4 \frac{1}{r_>} dr_1 dr_3$$

Integrando primeramente sobre  $r_1$  entonces en el intervalo  $0 \leq r_1 \leq r_3$  tenemos que  $r_> = r_3$ , y en el intervalo  $r_3 \leq r_1 \leq \infty$  tenemos que  $r_> = r_1$ , entonces escribimos la integral como:

$$J_{1s2p} = \frac{3\alpha^3 \beta^5}{2} \int_0^\infty e^{-\beta r_3} r_3^4 \left( \int_0^{r_3} e^{-2\alpha r_1} \frac{r_1^2}{r_3} dr_1 + \int_{r_3}^\infty e^{-2\alpha r_1} r_1 dr_1 \right) dr_3$$

Integrando obtenemos el siguiente resultado:

$$J_{1s2p} = \frac{\beta^5}{4} \left( \frac{1}{\beta^4} - \frac{6\alpha + \beta}{(2\alpha + \beta)^5} \right)$$

## Cálculo de $K_{1s2p}$

Calculemos la integral  $K_{1s2p}$ :

$$K_{1s2p} = \langle \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2p_z}(r_3) | \frac{1}{r_{23}} | \varphi_{2p_z}(r_2) \varphi_{1s}(r_3) \rangle$$

o bien:

$$K_{1s2p} = \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_2} r_3 \cos \theta_2 e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_3} r_3 \cos \theta_3 \frac{1}{r_{23}} d\tau_2 d\tau_3$$

donde:

$$d\tau_2 = r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2$$

$$d\tau_3 = r_3^2 \sin \theta_3 dr_3 d\theta_3 d\phi_3$$

Separando la parte radial de la parte angular tenemos:

$$K_{1s2p} = \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_2} \frac{1}{r_{23}} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_3} r_2^3 r_3^3 dr_2 dr_3 \\ \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos \theta_2 \cos \theta_3 d\Omega_2 d\Omega_3$$

Usando el teorema de adición de armónicos esféricos, podemos expresar el término  $\frac{1}{r_{23}}$  como:

$$\frac{1}{r_{23}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} [Y_l^m(\theta_2, \phi_2)]^* Y_l^m(\theta_3, \phi_3) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}}$$

Sustituyendo este desarrollo en serie en la integral y reacomodando obtenemos:

$$K_{1s2p} = \frac{\alpha^3 \beta^5}{32\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_2} \frac{1}{r_{23}} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_3} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r_2^3 r_3^3 dr_2 dr_3 \\ \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [Y_l^m(\theta_2, \phi_2)]^* \cos \theta_2 d\Omega_2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^m(\theta_3, \phi_3) \cos \theta_3 d\Omega_3$$

Podemos expresar  $\cos\theta_2$  y  $\cos\theta_3$  en términos de los armónicos esféricos  $Y_1^0(\theta_2, \phi_2)$  y

$[Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^*$  es decir:

$$\cos\theta_2 = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} Y_1^0(\theta_2, \phi_2)$$

$$\cos\theta_3 = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^*$$

para tener:

$$\begin{aligned} K_{1s2p} &= \frac{\alpha^3\beta^5}{32\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_2} \frac{1}{r_{23}} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_3} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r_2^3 r_3^3 dr_2 dr_3 \\ &\quad \times \frac{4\pi}{3} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} [Y_l^m(\theta_2, \phi_2)]^* Y_1^0(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} [Y_1^0(\theta_3, \phi_3)]^* Y_l^m(\theta_3, \phi_3) d\Omega_3 \end{aligned}$$

Aplicando la ortogonalidad de los armónicos esféricos:

$$\begin{aligned} K_{1s2p} &= \frac{\alpha^3\beta^5}{32\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_2} \frac{1}{r_{23}} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_3} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r_2^3 r_3^3 dr_2 dr_3 \\ &\quad \times \frac{4\pi}{3} \delta_{l,0} \delta_{m,0} \times \delta_{0,l} \delta_{0,m} \end{aligned}$$

sumando sobre  $l$  y  $m$  sólo sobreviven términos con  $m = 0$  y  $l = 1$

$$K_{1s2p} = \frac{\alpha^3\beta^5}{32\pi^2} \frac{(4\pi)^2}{9} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_2} \frac{1}{r_{23}} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_3} \frac{r_{<}^1}{r_{>}^2} r_2^3 r_3^3 dr_2 dr_3$$

Integrando primero sobre  $r_2$  en el intervalo  $0 \leq r_2 \leq r_3$ , tenemos que  $r_{>} = r_3$  y  $r_{<} = r_2$ ,

y en el intervalo  $r_3 \leq r_2 \leq \infty$ , tenemos que  $r_{>} = r_2$  y  $r_{<} = r_3$ , entonces podemos separar

la parte espacial en dos regiones de la siguiente manera:

$$K_{1s2p} = \frac{\alpha^3\beta^5}{18} \int_0^{\infty} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_3} r_3^3 \left( \int_0^{r_3} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_2} \frac{r_2^4}{r_3^2} dr_2 + \int_{r_3}^{\infty} e^{-(\alpha+\frac{\beta}{2})r_2} r_2^2 dr_2 \right) dr_3$$

Una vez integrado se obtiene el valor:

$$K_{1s2p} = \frac{112}{3} \frac{\alpha^3\beta^5}{(2\alpha + \beta)^7}$$

## Resultados de las integrales de Coulomb y de Intercambio para el estado base

$$J_{1s1s} = \frac{5\alpha}{8}$$

$$J_{1s2s} = \frac{\alpha\beta(8\alpha^4 + 20\alpha^3\beta + 12\alpha^2\beta^2 + 10\alpha\beta^3 + \beta^4)}{(2\alpha + \beta)^5}$$

$$K_{1s2s} = \frac{16\alpha^3\beta^3(20\alpha^2 - 30\alpha\beta + 13\beta^2)}{(2\alpha + \beta)^7}$$

$$M_{1s2s} = \frac{-32\sqrt{2}(\alpha^3)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\beta^3}(-264\alpha^4 + 28\alpha^3\beta + 86\alpha^2\beta^2 + 21\alpha\beta^3 + \beta^4)}{\alpha^2(2\alpha + \beta)^3(6\alpha + \beta)^4}$$

## Resultados de las integrales de Coulomb y de Intercambio para el estado excitado

$$J_{1s1s} = \frac{5\alpha}{8}$$

$$J_{1s2p_z} = \frac{\beta}{4} - \frac{\beta^5(6\alpha + \beta)}{4(2\alpha + \beta)^5}$$

$$K_{1s2p_z} = \frac{112}{3} \frac{\alpha^3\beta^5}{(2\alpha + \beta)^7}$$



# Bibliografía

- [1] The Theory of Atomic Structure and Spectra  
Cowan, R.D.  
University of California Press Berkeley and Los Angeles, 1919
- [2] Introduction to Advanced Electronic Structure Theory  
Szabo, Ostlund  
McGraw-Hill, Dover, 1996
- [3] Química Cuántica  
Levine, I.N.  
5ª Edición, Prentice Hall, 2001
- [4] Elementos de Mecánica Cuántica  
Saxon, S.D.  
Editorial EASO,S.A MEXICO, 1968, pp 196
- [5] Energy Levels of the Lithium atom  
Saleh-Jahromi,A., Moebs,W.  
European Journal of Physics **19**, 1998, 355-360

- [6] A comment on the energy levels of the lithium atom  
Rioux, F.  
European Journal of Physics **20**, 1999
- [7] Ionization Potentials and Ionization limits derived from the Analysis of Optical Spectra  
Moore, C.E.  
National Bureau of Standards **34**, 1970
- [8] Computational Physics  
Koonin, S.  
The Benjamin Cumming Publishing Company, 1986
- [9] Data Nucl, Data Tables  
Clementi, E., Roetti, C.  
**14**, 177, 1974
- [10] Atomic Spectra  
Chandler, C.  
2ª Edición (Princeton, NJ: Van Nostrand), 1964, pp 19