

# Fuerzas de Intercambio

1

- ✓ Consideremos un sistema que contiene 2 electrones (como puede ser un átomo de helio que además tiene un núcleo con 2 protones y 2 neutrones) y que por ahora no tomemos en cuenta la interacción coulombiana entre los electrones.
- ✓ La única interacción que se toma en cuenta es la interacción de cada electrón con el núcleo del átomo al que pertenece.
- ✓ La ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para el sistema formado por los dos electrones se escribe

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \Psi_T - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \Psi_T + U_T \Psi_T = E_T \Psi_T \quad (1),$$

donde  $U_T$  es la energía potencial debida a la interacción de los dos electrones con el núcleo del átomo al que pertenece, esto es

$$U_T = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)(-e)}{r_1} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)(-e)}{r_2} = U(r_1) + U(r_2) \quad (2),$$

siendo  $r_1$  y  $r_2$  <sup>respectivamente</sup> las magnitud de <sup>los</sup> vectores posición del electrón 1 y del electrón 2 respecto al núcleo del átomo cuyo número atómico es  $Z$ .

La ecuación (1) se parece a la ecuación (1) del documento titulado "Átomos multielectrónicos", pag. 4.

La ecuación (2) del presente documento tiene la misma forma que la ecuación (2) del documento "Átomos multielectrónicos".

Ambas similitudes se deben a que las dos partículas son independientes.

En este caso, al igual que en el caso expuesto en el documento "Átomos multielectrónicos", la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación (1)), tiene soluciones del tipo

$$\Psi_T(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = \Psi_{n_a l_a m_{l_a}}(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_{n_b l_b m_{l_b}}(r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (3),$$

donde sabemos que al aplicar el método de separación de variables en coordenadas esféricas a la ecuación (1) se obtiene una ecuación diferencial para cada electrón:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \Psi_a^{(1)} + U(r_1) \Psi_a^{(1)} = E_a \Psi_a^{(1)} \quad (4) \quad \text{y}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \Psi_b^{(2)} + U(r_2) \Psi_b^{(2)} = E_b \Psi_b^{(2)} \quad (5),$$

siendo 
$$\psi_a^{(1)} = \psi_{n_a l_a m_{l_a}}(r_1, \theta_1, \phi_1) \quad (6)$$

$$V(r_1) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)e}{r_1} \quad (7)$$

$$E_a = -\frac{m Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n_a^2} \quad (8)$$

$$\psi_b^{(2)} = \psi_{n_b l_b m_{l_b}}(r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (9)$$

$$V(r_2) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)e}{r_2} \quad (10)$$

$$E_b = -\frac{m Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n_b^2} \quad (11)$$

Es importante recordar que una combinación lineal de términos del tipo mostrado en (3) es solución de la ecuación de Schrödinger (ecuación (1)) para el sistema.

En específico, la combinación lineal

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_a(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_b(r_2, \theta_2, \phi_2) + \psi_a(r_2, \theta_2, \phi_2) \psi_b(r_1, \theta_1, \phi_1) \right] \quad (12)$$

es una solución de la ecuación (1) correspondiente a la energía total del sistema

$$E_T = E_a + E_b \quad (13)$$

donde: a representa al conjunto de números cuánticos  $n_a, l_a, m_{l_a}$  y  
 b representa al conjunto de números cuánticos  $n_b, l_b, m_{l_b}$ .

✓ Es apropiado decir que a representa un estado<sup>4</sup> cuántico caracterizado por los 3 números espaciales  $n_a$ ,  $l_a$  y  $m_{l_a}$  que guardan unas relaciones entre ellos estudiados en el Capítulo 7 del Eisberg-Resnick (Átomos de un electrón):

$$n_a = 1, 2, \dots$$

$$l_a = 0, 1, \dots, (n_a - 1)$$

$$m_{l_a} = -l_a, -l_a + 1, \dots, 0, \dots, l_a - 1, l_a \quad (14)$$

✓ Lo mismo se cumple para b.

✓ La ecuación (12) puede escribirse en forma más compacta

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1) \right] \quad (15)$$

$\Psi_A$  es una autofunción simétrica de la parte espacial de la autofunción total del sistema.

✓ ¿Cuál es entonces la autofunción total del sistema?

Hay que recordar que un electrón que pertenece a un sistema (como el átomo de He) está caracterizado por 4 números cuánticos: 3 números

cuánticos que se denominan espaciales porque están asociados a la parte de la autofunción del electrón cuya forma depende de las coordenadas del vector posición del electrón medido con respecto al núcleo del átomo. 5

- Si el electrón está en el estado cuántico a caracterizado por los números cuánticos espaciales  $n_a, l_a$  y  $m_{l_a}$ , entonces la parte espacial de su autofunción se escribe como  $\Psi_a(1) = \Psi_{n_a l_a m_{l_a}}(r_1, \theta_1, \phi_1)$  que depende discretamente de los números cuánticos  $n_a, l_a$  y  $m_{l_a}$ ; y además <sup>depende</sup> continuamente de la localización  $(r_1, \theta_1, \phi_1)$  espacial del electrón, en este caso, el electrón etiquetado o identificado con el número 1.

- La interpretación de las <sup>otras</sup> autofunciones espaciales para un electrón ( $\Psi_b(2), \Psi_a(2)$  y  $\Psi_b(1)$ ) es similar a la hecha anteriormente.

La ecuación (15) es una combinación apropiada de estas autofunciones de electrón que representa la parte espacial de la autofunción del sistema.

- Lo que falta incluir en toda esta explicación para escribir la autofunción total del sistema es el cuarto número cuántico que está asociado

al spin del electrón.

- ✓ Como se explicó en el Cap. 8 del Eisberg-Resnick, el spin del electrón es un "grado de libertad" del electrón independiente de los "grados de libertad" asociados a la parte espacial de la función de onda del electrón, cuando la interacción spin-orbita es nula o despreciable.
- ✓ Para especificar el estado cuántico en que se encuentra un electrón hay que decir cuáles son los números cuánticos asociados a ese estado. Ya sabemos que hay 3 números cuánticos espaciales ( $n$ ,  $l$  y  $m_l$ ). El spin de un electrón o mejor dicho el número cuántico asociado al spin del electrón es  $s = 1/2$ . Por lo aprendido en el Cap. 8 del Eisberg-Resnick, si  $s = 1/2$ , entonces hay 2 posibles valores de la proyección del spin  $\vec{S}$  a lo largo del eje  $Z$  asociados al número cuántico  $m_s$ . Los dos valores son  $+1/2$  y  $-1/2$ . Esto implica que para saber en qué estado cuántico se encuentra un electrón que pertenece a un átomo hay que especificar los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ . En este caso  $L$ ,  $L_z$ ,  $S$  y  $S_z$  son constantes del movimiento. Hay otras condiciones más complejas que no se consideran aquí.

✓ Siendo  $\Psi_{n\ell m\ell m\ell}(r, \theta, \phi)$  la parte espacial de la autofunción de un electrón y  $\chi_{s, m_s}$  (con  $s = 1/2$ ) su parte de spin, entonces el producto  $\Psi_{n\ell m\ell m\ell}(r, \theta, \phi) \chi_{1/2, m_s}$  pareciera ser una opción razonable que represente la autofunción del electrón.

✓ Extendiendo esta idea a un sistema de dos electrones independientes, la autofunción representativa del sistema sería

$$\Psi_T = \Psi_{n_1 \ell_1 m_{\ell_1} m_{s_1}}(r_1, \theta_1, \phi_1) \chi_{1/2, m_{s_1}}^{(1)} \Psi_{n_2 \ell_2 m_{\ell_2} m_{s_2}}(r_2, \theta_2, \phi_2) \chi_{1/2, m_{s_2}}^{(2)} \quad (16)$$

✓ Note que al intentar escribir la autofunción del sistema hay que etiquetar a sus electrones con los números 1 y 2. Además, la parte de spin  $\chi_{s, m_s}$  de la autofunción asociada a cada electrón solamente depende de variables discretas, esto es,  $(s, m_s) = (1/2, \pm 1/2)$  y por supuesto de la etiqueta que identifica al electrón que corresponde; mientras tanto la parte espacial de la autofunción de cada electrón  $\Psi_{n\ell m\ell}(r, \theta, \phi)$  depende de variables discretas, los números cuánticos  $n, \ell$  y  $m_\ell$ , y variables continuas, la posición del electrón determinada por  $(r, \theta, \phi)$ .

✓ La ecuación (16) puede re-escribir y re-ordenar:

$$\Psi_T = \underbrace{\Psi_{n_a l_a m_{l_a}}^{(1)} \Psi_{n_b l_b m_{l_b}}^{(2)}}_{\text{parte espacial de } \Psi_T} \underbrace{\chi_{1/2, m_{s_1}}^{(1)} \chi_{1/2, m_{s_2}}^{(2)}}_{\text{parte de spin de } \Psi_T} \quad (17)$$

✓ Por el Principio de Exclusión de Pauli, la autofunción total que describe un sistema de fermiones como lo es un sistema de dos electrones debe ser antisimétrica.

✓ Para que  $\Psi_T$  sea antisimétrica existen dos posibilidades: que la parte espacial de  $\Psi_T$  sea antisimétrica y simultáneamente la parte de spin sea simétrica o que la parte espacial sea simétrica y la de spin sea antisimétrica.

✓ Note que si  $m_{s_1} = m_{s_2}$ , entonces un intercambio de partículas (intercambio de etiquetas 1 y 2) en (17), manifiesta la naturaleza simétrica de la parte de spin de  $\Psi_T$ .

• Note también <sup>que</sup> no hay manifestación de naturaleza simétrica ni antisimétrica de la parte espacial de  $\Psi_T$  ante un intercambio de partículas, razón por la que debe buscarse otra fama matemática para esta parte de  $\Psi_T$ .



- ✓ Tomando en consideración que  $\Psi_T$  debe ser antisimétrica ante el intercambio de partículas, una autofunción  $\Psi_T$  apropiada es

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \underbrace{\Psi_{n_a l_a m_{l_a}}^{(1)} \Psi_{n_b l_b m_{l_b}}^{(2)} - \Psi_{n_a l_a m_{l_a}}^{(2)} \Psi_{n_b l_b m_{l_b}}^{(1)}}_{\text{Parte espacial de } \Psi_T} \right] \underbrace{\chi_{1/2, m_s}^{(1)} \chi_{1/2, m_s}^{(2)}}_{\substack{\text{parte de spin} \\ (18)}}$$

Con  $m_s = 1/2$  ó  $-1/2$ .

- ✓ La parte espacial de  $\Psi_T$  es antisimétrica ante el intercambio de partículas y la parte de spin es simétrica ante dicho intercambio, dando como resultado una autofunción total del sistema  $\Psi_T$  antisimétrica ante el intercambio de etiquetas como demanda el Principio de Exclusión de Pauli (stronger condition)

- ✓ La ecuación (18) implica dos autofunciones  $\Psi_T$ , una cuando  $m_s = 1/2$  y otra cuando  $m_s = -1/2$ . Podemos re-escribir la ecuación (18) en sus dos posibilidades como sigue:

$$\Psi_T = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)} - \Psi_a^{(2)} \Psi_b^{(1)} \right] \chi_{1/2, 1/2}^{(1)} \chi_{1/2, 1/2}^{(2)} \quad (19) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)} - \Psi_a^{(2)} \Psi_b^{(1)} \right] \chi_{1/2, -1/2}^{(1)} \chi_{1/2, -1/2}^{(2)} \quad (20) \end{array} \right.$$

donde  $a$  y  $b$  representan los conjuntos de números cuánticos espaciales  $\{n_a, l_a, m_{l_a}\}$  y  $\{n_b, l_b, m_{l_b}\}$  respectivamente asociados al estado cuántico espacial  $\underline{a}$  y al estado cuántico espacial  $\underline{b}$ .

- ✓ Una tercera alternativa en la que la parte de spin de  $\Psi_T$  es simétrica ante el intercambio de partículas es

$$\Psi_T = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{a(1)} \Psi_{b(2)} - \Psi_{a(2)} \Psi_{b(1)}]}_{\text{Parte espacial de } \Psi_T} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2, 1/2}^{(1)} \chi_{1/2, -1/2}^{(2)} + \chi_{1/2, 1/2}^{(2)} \chi_{1/2, -1/2}^{(1)}]}_{\text{Parte de spin de } \Psi_T} \quad (21)$$

Esto se puede comprobar fácilmente.

- ✓ Las expresiones matemáticas (19), (20) y (21) tienen en común que la parte de spin de ellas es simétrica ante el intercambio de etiquetas y la parte espacial es antisimétrica.
- ✓ Existe una última posible expresión matemática para  $\Psi_T$  antisimétrica (como debe ser de acuerdo al principio de exclusión en el caso de un sistema de dos fermiones) que viene dada por

$$\Psi_T = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)]}_{\text{Parte espacial de } \Psi_T} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2,1/2}^{(1)} \chi_{1/2,-1/2}^{(2)} - \chi_{1/2,1/2}^{(2)} \chi_{1/2,-1/2}^{(1)}]}_{\text{Parte de spin de } \Psi_T} \quad (22)$$

✓ En este caso, la parte de spin es antisimétrica ante el intercambio de partículas y la parte espacial es simétrica.

✓ Escribamos todas las posibles formas de  $\Psi_T$  para un sistema de dos fermiones (en este caso dos electrones) independientes (que no interactúan entre ellos pero que cada uno de ellos interactúa con un agente externo común)

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \chi_{1/2,1/2}^{(1)} \chi_{1/2,1/2}^{(2)} \quad (23)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2,1/2}^{(1)} \chi_{1/2,-1/2}^{(2)} + \chi_{1/2,1/2}^{(2)} \chi_{1/2,-1/2}^{(1)}] \quad (24)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \chi_{1/2,-1/2}^{(1)} \chi_{1/2,-1/2}^{(2)} \quad (25)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2,1/2}^{(1)} \chi_{1/2,-1/2}^{(2)} - \chi_{1/2,1/2}^{(2)} \chi_{1/2,-1/2}^{(1)}] \quad (26)$$

## Interpretación de las ecuaciones (23), (24), (25) y (26)

✓ Si el electrón 1 tiene un spin  $\vec{S}_1$  y el electrón 2 tiene un spin  $\vec{S}_2$ , el spin total del sistema está dado por

$$\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad (27).$$

✓ La componente z del spin total será entonces

$$S'_z = S_{1z} + S_{2z} \quad (28), \quad \text{ó}$$

$$S'_z = \hbar m_{s1} + \hbar m_{s2} \quad (29),$$

donde  $m_{s1}$  y  $m_{s2}$  pueden ser  $+1/2$  ó  $-1/2$ .

✓ Para las ecuaciones (23), (24) y (25):

$$(23) \Rightarrow m_{s1} = m_{s2} = 1/2 \Rightarrow S'_z = \hbar \Rightarrow m_{s'} = 1 \quad *$$
 (30)

$$(24) \Rightarrow m_{s1} = -m_{s2} = 1/2 \Rightarrow S'_z = 0 \Rightarrow m_{s'} = 0 \quad (31)$$

$$(25) \Rightarrow m_{s1} = m_{s2} = -1/2 \Rightarrow S'_z = -\hbar \Rightarrow m_{s'} = -1 \quad (32)$$

✓ Recordando que cuando uno tiene un número cuántico  $j$  asociado a un momento angular, los valores del número cuántico asociado a la componente z del momento angular van desde  $-j$  hasta  $j$  en pasos de 1, esto es,  $-j, -j+1, \dots, j-1, j$ ; entonces  $\xrightarrow{\text{sigue}}$

$$(* \quad S'_z = m_{s'} \hbar = m_{s1} \hbar + m_{s2} \hbar)$$

- si tenemos un conjunto de tres valores de componente  $Z$  de un momento angular, siendo estos valores los dados en (30), (31), (32), es decir:

$$S_Z = \{-1\hbar, 0\hbar, 1\hbar\} \quad (33),$$

se concluye que estos tres valores corresponden a un momento angular cuyo número cuántico  $s'$  es igual a 1.

- Si  $s' = 1$ , los posibles números cuánticos asociados a la componente  $Z$  del momento angular correspondiente son  $m_{s'} = -1, 0, 1$ , en conformidad con las ecuaciones (30), (31) y (32).

- Se debe recordar que si  $s' = 1$  y  $m_{s'} = -1, 0, 1$ , entonces  $\vec{S}'$ , es decir: el momento angular de spin asociado a un sistema de dos electrones independientes, tiene una magnitud

$$S' = \sqrt{s'(s'+1)} \hbar \quad (34)$$

y una componente  $Z$

$$S'_Z = m_{s'} \hbar \quad (35)$$

ambas constantes.

✓ Los estados del sistema asociados a las ecuaciones (23), (24) y (25) corresponden a un acoplamiento entre los spines  $\vec{S}_1$  y  $\vec{S}_2$  de los electrones 1 y 2 en el que el vector spin resultante tiene una magnitud

$$S'_{\text{triplet}} = \sqrt{1(1+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar \quad (36)$$

y componentes z

$$S'_{z, \text{triplet}} = \hbar \quad (37),$$

(ecuación (23))

$$S'_{z, \text{triplet}} = 0 \quad (38) \quad y$$

(ecuación 24)

$$S'_{z, \text{triplet}} = -\hbar \quad (39).$$

(ecuación (25))

A este grupo de 3 estados se le denomina en inglés "triplet".

✓ El estado del sistema asociado a la ecuación (26) se denomina en inglés "singlet" por razones obvias y corresponde a un número cuántico de spin  $S' = 0$  para el que solo existe un único valor  $M_{S'} = 0$ .

Para el estado singlet, la magnitud del spin resultante es

$$S'_{\text{singlet}} = \sqrt{0(0+1)} \hbar = 0 \quad (40)$$

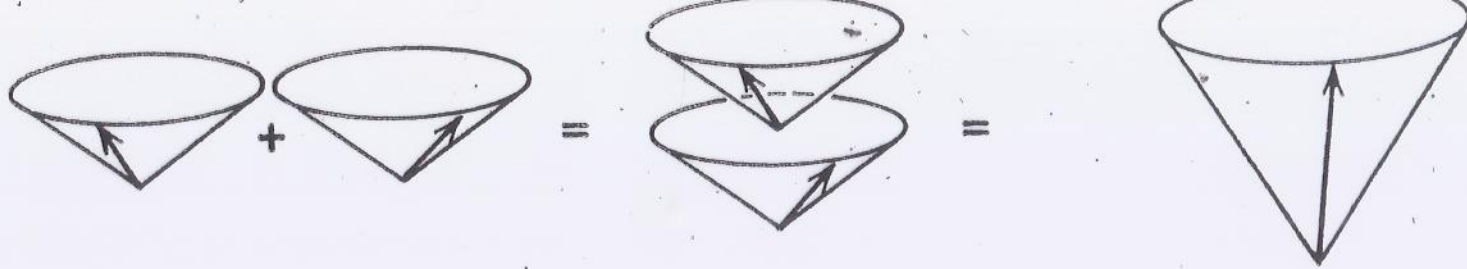
y obviamente la componente  $Z$  es

$$S'_{z,\text{singlet}} = 0 \quad (41).$$

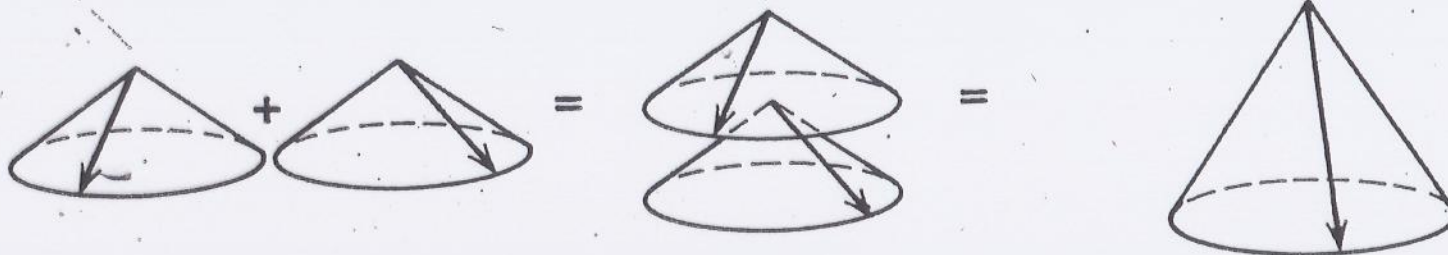
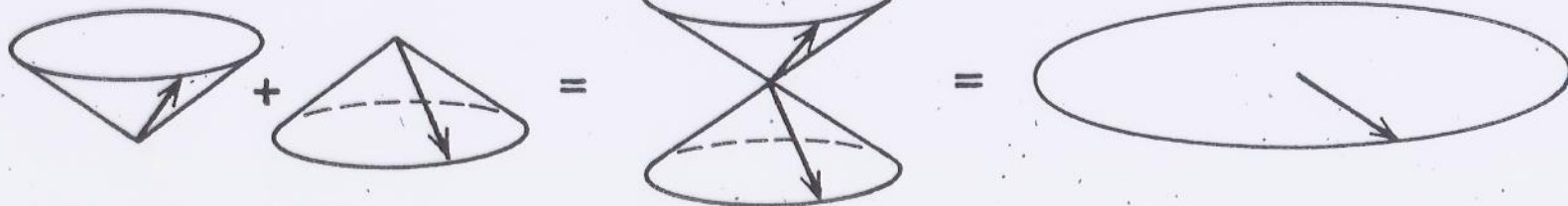
- ✓ La Fig. 9-3 (pag. 313) permite comprender un poco más el significado de los estados triplet y singlet mediante la visualización del movimiento de los vectores  $\vec{S}_1$ ,  $\vec{S}_2$  y  $\vec{S}'$ .
- Se recomienda leer detenidamente la información extensa contenida en la leyenda de la Figura.

A partir de la Figura 9-3 y su leyenda se puede decir que en el estado singlet, los electrones orientan en promedio sus spines en sentidos contrarios haciendo que el spin total del sistema  $\vec{S}' = 0$ . Se dice que en el estado singlet, los spines de los electrones son "anti-paralelos".

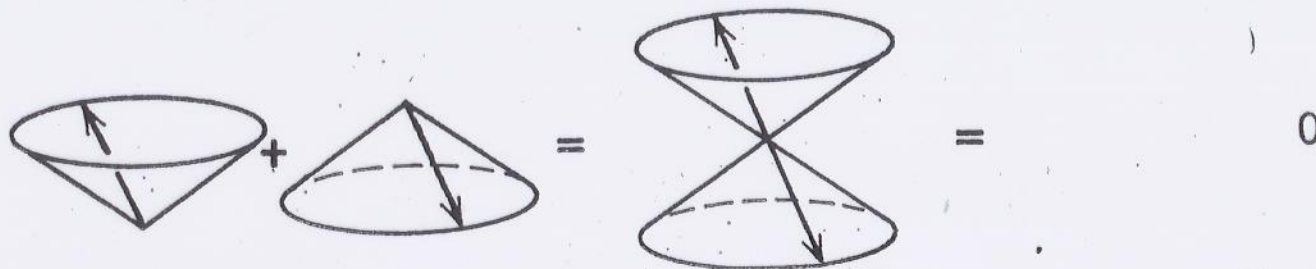
En los estados triplet, los electrones orientan en promedio sus spines  $\vec{S}_1$  y  $\vec{S}_2$  aproximadamente en direcciones similares y a pesar de que  $\vec{S}_1$  y  $\vec{S}_2$  no son (necesariamente) exactamente



Triplet state



Singlet state

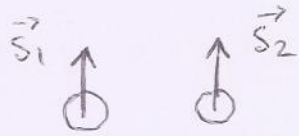


0

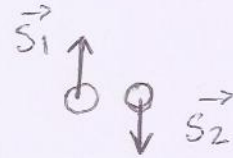


paralelos, se dice que en los estados triplet los spines de los electrones son paralelos.

Se acostumbra a representar a dos electrones de un sistema como sigue



Estado Triplete



Estado Singlete

✓ Fuerza de Intercambio (Exchange force) :

- Ahora que hemos comprendido lo que son los estados singlete y triplete de un sistema formado por dos electrones independientes, podemos hablar de la fuerza de intercambio que existe entre ellos que es realmente un efecto mecánico cuántico que se debe a la condición de los electrones de ser partículas idénticas.

✓ ¿Cuál es la densidad de probabilidad cuando los dos electrones del sistema estando en el estado triplete, se encuentran muy cerca el uno del otro?

En este caso, las coordenadas espaciales del electrón 1 son muy cercanas a las del electrón 2.

Podemos escribir

$$(r_1, \theta_1, \phi_1) \approx (r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (42)$$

En el estado triplet, la parte espacial de la autofunción total del sistema es

$$\Psi_{\text{triplet, espacial}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_b(r_2, \theta_2, \phi_2) - \Psi_a(r_2, \theta_2, \phi_2) \Psi_b(r_1, \theta_1, \phi_1) \right] \quad (43)$$

Al sustituir (42) en (43) se obtiene

$$\Psi_{\text{triplet, espacial}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a(r_2, \theta_2, \phi_1) \Psi_b(r_2, \theta_2, \phi_2) - \Psi_a(r_2, \theta_2, \phi_2) \Psi_b(r_2, \theta_2, \phi_2) \right]$$

$$\Rightarrow \Psi_{\text{triplet, espacial}} \approx 0$$

$\Rightarrow$  La densidad de probabilidad del estado triplet cuando los electrones están cerca el uno del otro es

$$|\Psi_{\text{triplet, espacial}}| \approx 0$$

$\Rightarrow$  Ya que hay una casi nula probabilidad de encontrar a los electrones "juntos", los electrones en el estado triplete se comportan como si se repelieran.

• ¿Qué pasa en el estado singlete?

En este estado, la parte espacial de la autofunción total del sistema es simétrica y está dada por

$$\Psi_{\text{singlet, espacial}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_b(r_2, \theta_2, \phi_2) + \Psi_a(r_2, \theta_2, \phi_2) \Psi_b(r_1, \theta_1, \phi_1) \right] \quad (44)$$

Cuando los electrones están muy cerca

$$(r_2, \theta_2, \phi_2) \approx (r_1, \theta_1, \phi_1) \quad (45)$$

(45) y (44)  $\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{singlet, espacial}} &\approx \sqrt{2} \Psi_a(r_2, \theta_2, \phi_2) \Psi_b(r_2, \theta_2, \phi_2) \quad \text{o} \\ &\approx \sqrt{2} \Psi_a(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_b(r_2, \theta_2, \phi_2) \\ &\approx \sqrt{2} \Psi_a(1) \Psi_b(2) \\ &\approx \sqrt{2} \Psi_a(2) \Psi_b(1) \end{aligned} \quad (46)$$

La densidad de probabilidad del estado singlet cuando los electrones están "juntos" es

$$|\Psi_{\text{singlet, espacial}}|_{j_0}^2 \approx 2 \Psi_b^*(1) \Psi_a^*(2) \Psi_b(1) \Psi_a(2) \quad (47)$$

$$\approx 2 |\Psi_b(1)|_{j_0}^2 |\Psi_a(2)|_{j_0}^2 \quad (48)$$

donde el subíndice  $j_0$  sirve para recordar que en este cálculo los electrones están "juntos".

En general, la densidad de probabilidad en cualquier caso para el estado singlet viene dada por

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{singlet, espacial}}|^2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a^*(1) \Psi_b^*(2) + \Psi_a^*(2) \Psi_b^*(1) \right] \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ |\Psi_a(1)|^2 |\Psi_b(2)|^2 + |\Psi_b(1)|^2 |\Psi_a(2)|^2 + \Psi_a^*(1) \Psi_b(1) \Psi_b^*(2) \Psi_a(2) \right. \\ &\quad \left. + \Psi_a^*(2) \Psi_b(2) \Psi_b^*(1) \Psi_a(1) \right] \quad (49) \end{aligned}$$

✓ La normalización de la autofunción implica que la integral de (49) en todo el espacio es 1

$$\Rightarrow \int |\Psi_{\text{singlet, espacial}}|^2 d\text{Vol} = 1 \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{1}{2} \left( \int |\Psi_{a(1)}|^2 |\Psi_{b(2)}|^2 d\text{Vol}_1 + \int |\Psi_{b(1)}|^2 |\Psi_{a(2)}|^2 d\text{Vol}_1 d\text{Vol}_2 \right. \\ \left. + \left( \int \Psi_{a(1)}^* \Psi_{b(1)} d\text{Vol}_1 \right) \left( \int \Psi_{b(2)}^* \Psi_{a(2)} d\text{Vol}_2 \right) \right. \\ \left. + \left( \int \Psi_{a(2)}^* \Psi_{b(2)} d\text{Vol}_2 \right) \left( \int \Psi_{b(1)}^* \Psi_{a(1)} d\text{Vol}_1 \right) \right) = 1 \quad (51) \end{aligned}$$

✓ Por las mismas razones basadas en la propiedad de ortogonalidad mencionada en el ejemplo 9-1 (pag. 306-307), cada una de las 4 integrales contenidas en los dos últimos términos del lado izquierdo de la ecuación (51) es cero.

$$\frac{1}{2} \int |\Psi_{a(1)}|^2 |\Psi_{b(2)}|^2 d\text{Vol} + \frac{1}{2} \int |\Psi_{b(1)}|^2 |\Psi_{a(2)}|^2 d\text{Vol} = 1 \quad (52)$$

Ya que las autofunciones de electrón  $\Psi_a$  y  $\Psi_b$  se supone que están cada una normalizada, se cumple que

$$\int |\Psi_{a(1)}|^2 |\Psi_{b(2)}|^2 d\text{Vol} = \left( \int |\Psi_{a(1)}|^2 d\text{Vol}_1 \right) \left( \int |\Psi_{b(2)}|^2 d\text{Vol}_2 \right) = 1 \quad (53)$$

$$\int |\Psi_{b(1)}|^2 |\Psi_{a(2)}|^2 d\text{Vol} = \left( \int |\Psi_{b(1)}|^2 d\text{Vol}_1 \right) \left( \int |\Psi_{a(2)}|^2 d\text{Vol}_2 \right) = 1 \quad (54)$$

✓ De la ecuación (54) se tiene que

$$\int |\Psi_b(1)|^2 |\Psi_a(2)|^2 dVol = 1 \quad (55)$$

✓ Por el teorema del valor medio, la densidad de probabilidad promedio en el espacio viene dada por

$$\overline{|\Psi_b(1)|^2 |\Psi_a(2)|^2} = \frac{1}{Vol} \quad (56)$$

✓ De acuerdo a (48), esto es

$$|\Psi_{\text{singlet, espacial}}|_{j_u}^2 \approx 2 |\Psi_b(1)|_{j_u}^2 |\Psi_a(2)|_{j_u}^2 \quad (57),$$

si  $|\Psi_b(1)|_{j_u}^2 |\Psi_a(2)|_{j_u}^2$  se hace igual al valor promedio dado en (56), entonces podemos escribir a (57) como

$$|\Psi_{\text{singlet, espacial}}|_{j_u}^2 \approx 2 \overline{|\Psi_b(1)|^2 |\Psi_a(2)|^2} \quad (58)$$

La ecuación (58) significa que la densidad de probabilidad del estado singlet (es decir, el estado cuando los dos electrones del sistema están "juntos" con sus spines "apuntando" en sentidos opuestos) es muy alta ya que es aproximadamente el doble de la densidad de probabilidad espacial promedio.

- ✓ Este importante resultado nos hace concluir que en el estado singlete los electrones se comportan como que se atraerán.
- ✓ El requerimiento de que una descripción exacta del sistema solo se logra usando una autofunción total antisimétrica ante el intercambio de sus etiquetas (intercambio de partículas) conduce (teóricamente) a un acoplamiento entre las variables de spin y las variables espaciales de los electrones. Estos se comportan como si se movieran bajo la acción de una fuerza cuyo signo depende de la orientación relativa de los spins de los electrones. Esta fuerza se denomina Fuerza de intercambio (Exchange force). Es un efecto puramente mecánico-cuántico que no tiene análogo clásico.



Triplete

Repulsión



Singlete

Atracción

- ✓ Las fuerzas de intercambio ocurren entre dos electrones que pertenecen al mismo átomo, o entre dos neutrones o dos protones que están en el mismo núcleo atómico.

## Los dos electrones del átomo de Helio

22

- ✓ Un átomo de Helio (He) contiene un núcleo (con 2 protones y 2 neutrones) y además dos electrones.
- ✓ Sobre cada electrón actúa la fuerza coulombiana del núcleo, la fuerza coulombiana del otro electrón y la fuerza de intercambio que hemos explicado en páginas previas.
- ✓ En una primera aproximación podemos solamente considerar el efecto de la fuerza coulombiana del núcleo sobre cada electrón. En este caso, la energía que puede tener <sup>el electrón</sup> está dada por la expresión

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (59),$$

donde  $n = 1, 2, \dots$ . Una fórmula alternativa es

$$E_n = -\frac{Z^2 \times 13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (60).$$

Para el átomo de Helio,  $Z = 2$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{54.4 \text{ eV}}{n^2} \quad (61).$$

- ✓ Bajo esta aproximación (y sin considerar el Principio de Exclusión de Pauli para los momentos), la energía del estado base del átomo de He corresponde a tener a los dos electrones en el nivel  $n=1$ , es decir,  $n_1=1$  y  $n_2=1$ , siendo la energía del átomo

$$E_{\text{He}} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{54.4 \text{ eV}}{n_1^2} - \frac{54.4 \text{ eV}}{n_2^2} \quad (62).$$

- ✓ Para  $n_1 = n_2 = 1$ , la energía del estado base del He es

$$E_{\text{He, estado base}} = -2 \times 54.4 \text{ eV} = -109 \text{ eV} \quad (63)$$

- ✓ La energía del primer estado del He corresponde a tener un electrón en el nivel  $n_1=1$  y el otro electrón en el nivel  $n_2=2$ . En este caso, la energía del He es

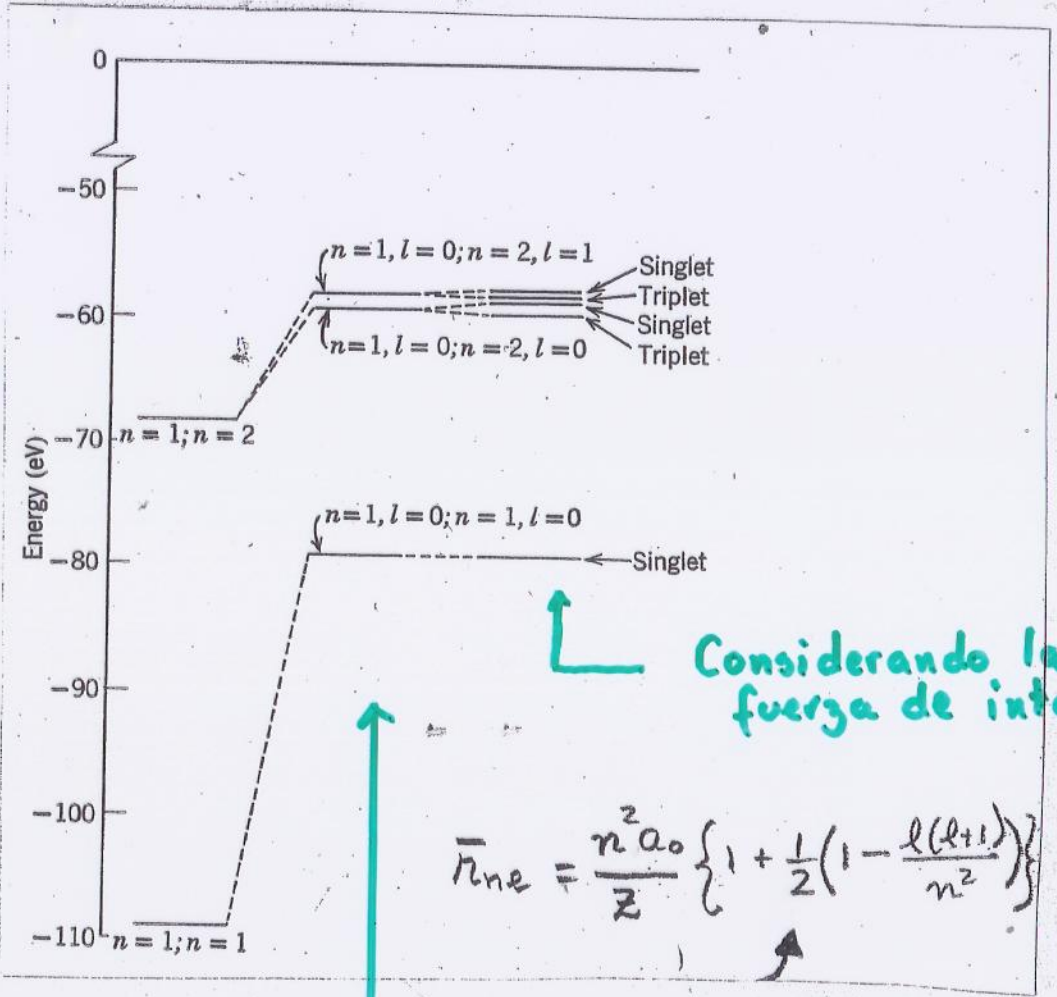
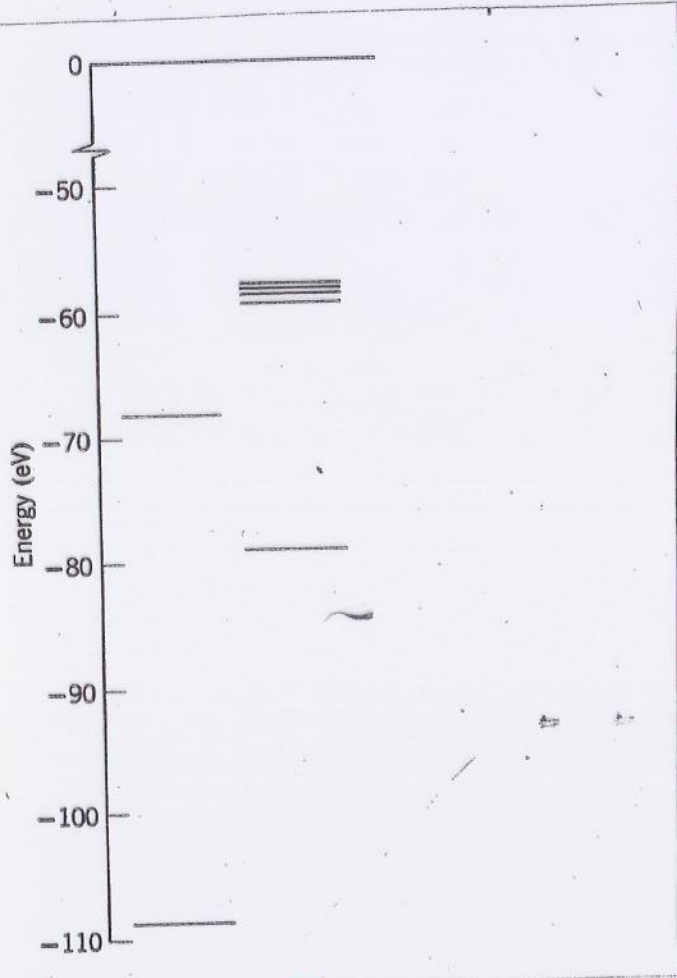
$$E_{\text{He, primer estado excitado}} = -\frac{54.4 \text{ eV}}{1^2} - \frac{54.4 \text{ eV}}{2^2} = -68 \text{ eV} \quad (64)$$

- ✓ (Ver Fig. 9-6 (E-R) pag. 317)

En esta figura se muestran los niveles de energía (ecuaciones (63) y (64)) que se obtienen asumiendo que los dos electrones del átomo de He son independientes (no actúan entre ellos pero cada uno de ellos interactúa con un agente externo común que es el núcleo del átomo)



# El átomo de helio (He)



Considerando la fuerza de intercambio.

$$\bar{r}_{ne} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\}$$

niveles reales

Sin considerar repulsión coulombiana entre los dos e<sup>-</sup> y fuerza de intercambio

$$E_{Bohr} = -4 \left( \frac{13.6}{n^2} \right) eV$$

considerando la repulsión coulombiana entre electrones

$$\bar{r}_{20} > \bar{r}_{21}$$

$$\bar{r}_{20} - \bar{r}_{10} > \bar{r}_{21} - \bar{r}_{10}$$

Comentario: Si hubiese tripleto de spin en el estado base  $\Rightarrow \psi_A^{ESP} = 0 \Rightarrow \cancel{\text{tripleto}}$

En la misma figura también se muestran los primeros estados (en orden creciente de energía) del He determinados experimentalmente.

✓ (Ver Fig. 9-7 (E-R) pag. 318)

En esta figura se comparan los niveles de energía del He que existirían si no hubiese interacción coulombiana entre los electrones ni fuerza de intercambio entre ellos (parte izquierda de la Figura), con los niveles de energía <sup>que existirían</sup> si se toma en cuenta la repulsión coulombiana entre los electrones (parte central de la figura)

y

con los niveles de energía que existen cuando se toma en cuenta tanto la repulsión coulombiana entre los electrones como la fuerza de intercambio. (parte derecha de la figura).

✓ • Con respecto a la diferencia que se muestra en la figura entre los niveles de energía del lado izquierdo y los niveles de energía de la parte central de la figura, esta diferencia se produce por la repulsión coulombiana entre los electrones que se toma en cuenta para obtener

los niveles de la parte central de la figura.

- Hay que notar que de acuerdo a la figura, los electrones se repelen más cuando ambos tienen los números cuánticos  $n_1=1, l_1=0$  y  $n_2=1, l_2=0$  que cuando uno de los electrones tiene los números cuánticos  $n_1=1, l_1=0$  y el otro electrón tiene los números cuánticos  $n_2=2, l_2=1$  ó  $n_2=2, l_2=0$

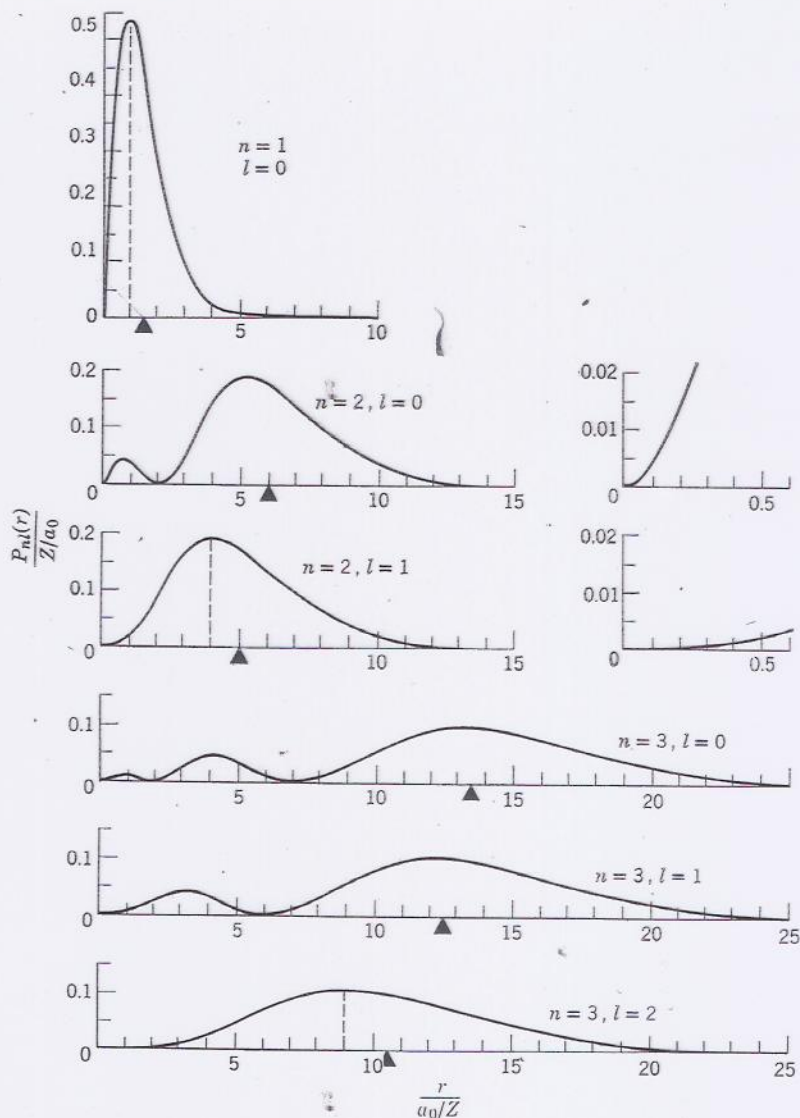
• ¿Cómo se explica esto?

✓ La respuesta a esta pregunta puede obtenerse observando la Fig. 7-5 (E-R) pag. 245.

✓ En esta figura, los triángulos negros indican el valor esperado de la coordenada radial  $r$  de cada electrón en un átomo hidrogenoide.

✓ En el caso de electrones independientes, cada electrón del He puede ser pensado o considerado como un electrón perteneciente a un átomo de tipo hidrogenoide.

Esto implica que los resultados mostrados en la Fig. 7-5 son aplicables al caso que aquí discutimos.

**FIGURE 7-5**

The radial probability density for the electron in a one-electron atom for  $n = 1, 2, 3$  and the values of  $l$  shown. The triangle on each abscissa indicates the value of  $\overline{r}_{nl}$  as given by (7-31). For  $n = 2$  the plots are redrawn with abscissa and ordinate scales expanded by a factor of 10 to show the behavior of  $P_{nl}(r)$  near the origin. Note that in the three cases for which  $l = l_{\max} = n - 1$  the maximum of  $P_{nl}(r)$  occurs at  $r_{\text{Bohr}} = n^2 a_0 / Z$ , which is indicated by the location of the dashed line.

- ✓ De la figura se desprende que dos electrones que tienen el mismo conjunto de números cuánticos  $n=1, l=0$  están más cerca el uno del otro que dos electrones que tienen distintos conjuntos de números cuánticos, esto es, que un electrón tenga números cuánticos  $n_1=1, l_1=0$  y el otro electrón tenga números cuánticos  $n_2=2, l_2=0$  ó que un electrón tenga números cuánticos  $n_1=1, l_1=0$  y el otro tenga números cuánticos  $n_2=2, l_1=1$ .

Al estar dos electrones más cerca el uno del otro la repulsión es mayor que al estar más separados.\*

- ✓ Con respecto a la diferencia que se muestra en la Fig 9-7 (pag. 318, Eisberg - Resnick) entre los niveles de energía de la parte central y el lado derecho de la figura, esta diferencia se debe a la nueva fuerza que se ha introducido en el presente documento: Fuerza de Intercambio. → Ver parte central de la Fig. 9-7

- \* Note que la repulsión entre un electrón con  $n_1=1, l_1=0$  y otro electrón con  $n_2=2, l_2=1$  es mayor que la repulsión entre un electrón con  $n_1=1, l_1=0$  y otro electrón con  $n_2=2, l_2=0$  porque, de acuerdo a la Fig. 7-5, la distancia entre un electrón  $n_1=1, l_1=0$  y otro  $n_2=2, l_2=1$  es menor que la distancia <sup>entre</sup> un electrón  $n_1=1, l_1=0$  y otro  $n_2=2, l_2=0$ . (Ver triángulos negros de la figura)

✓ Note que tanto el estado del He, caracterizado por los números cuánticos  $n_1=1, l_1=0; n_2=2, l_2=0$  como el estado del He caracterizado por  $n_1=1, l_1=0; n_2=2, l_2=1$  es "desdoblado" por la fuerza de intercambio en un estado singlet y un estado triplet.

- Note también que en cada "desdoblamiento" el estado Singlet está por arriba (en energía) del estado Triplet.

- ¿Por qué?

Porque en el estado singlet, los electrones están más cercanos el uno al otro que en el estado triplet.

⇒ En el estado singlet la repulsión coulombiana entre los electrones es mayor que en el estado triplet, razón por la que el estado singlet tiene una energía menos negativa (o más positiva) que la energía del estado triplet.

- Se pueden calcular las energías del He añadiendo a los resultados obtenidos en las ecuaciones (63) y (64) los valores esperados de las contribuciones energéticas debidas a la repulsión coulombiana que existe entre los

electrones. Para ello se usan autofunciones totales antisimétricas formadas a partir de autofunciones "tipo átomo de un electrón" para  $Z=2$  en el caso del átomo de Helio.

- ¿ Por qué el estado base del He no tiene un estado triplete ?

- En el estado base del He, los dos electrones tienen <sup>los mismos</sup> números cuánticos espaciales  $n=1$   $l=0$   $m_l=0$ . Esto quiere decir que <sup>en</sup> la parte espacial de la autofunción total para el estado triplete

$$\Psi_{\text{triplet, espacial}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \Psi_b(1) \right] \quad (65),$$

$$a = b \Rightarrow \Psi_{\text{triplet, espacial}} = 0 \quad (66).$$

$\Rightarrow$  La probabilidad de encontrar al sistema en este estado (triplet) es cero = el estado triplete no existe.

- El estado base del He es de tipo singlet. En este estado, a pesar de que los electrones tienen los mismos números cuánticos espaciales ( $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m_l=0$ ) sus spines son "antiparalelos" y eso significa que no hay más de un electrón en un estado cuántico, en conformidad con el Principio de Exclusión de Pauli (weaker condition).

electrones. Para ello se usan autofunciones totales antisimétricas formadas a partir de autofunciones "tipo átomo de un electrón" para  $Z=2$  en el caso del átomo de Helio.

- ¿ Por qué el estado base del He no tiene un estado triplete ?
- En el estado base del He, los dos electrones tienen <sup>los mismos</sup> números cuánticos espaciales  $n=1$   $l=0$   $m_l=0$ . Esto quiere decir que <sup>en</sup> la parte espacial de la autofunción total para el estado triplete

$$\Psi_{\text{triplet, espacial}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \Psi_b(1) \right] \quad (65),$$

si  $a = b \Rightarrow \Psi_{\text{triplet, espacial}} = 0 \quad (66).$

$\Rightarrow$  La probabilidad de encontrar al sistema en este estado (triplet) es cero = el estado triplete no existe.

- El estado base del He es de tipo singlet. En este estado, a pesar de que los electrones tienen los mismos números cuánticos espaciales ( $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m_l=0$ ) sus spines son "antiparalelos" y eso significa que no hay más de un electrón en un estado cuántico, en conformidad con el Principio de Exclusión de Pauli (weaker condition).