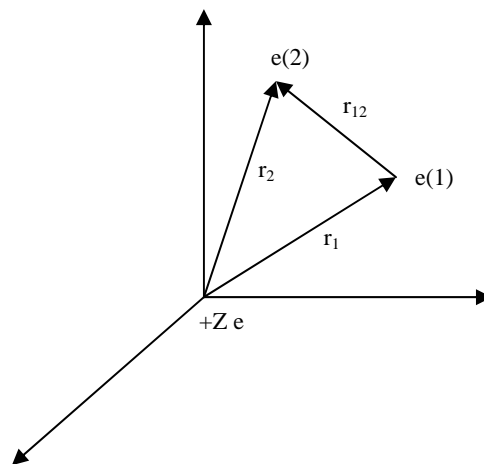


Práctica 7

Ecuaciones SFC-LCAO para el átomo de helio

1. Introducción

La geometría para el átomo de helio es:



Centrándonos en el movimiento interno y sin tener en cuenta efectos relativistas, vamos a escribir el hamiltoniano para este sistema en unidades atómicas:

$$\text{Energía} = E_c[e(1)] + E_c[e(2)] + V_{\text{núcleo}-e(1)} + V_{\text{núcleo}-e(2)} + V_{12}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

La función de onda para este sistema la podemos escribir como el producto de la función de onda del electrón 1 por la del e 2, usando un determinante de Slater para obtener de esta forma una función antisimetrizada que cumpla el principio de indistinguibilidad.

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(1)\beta(1) \\ \phi(2)\alpha(2) & \phi(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(1)\alpha(1)\phi(2)\beta(2) - \phi(2)\alpha(2)\phi(1)\beta(1)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(1)\phi(2) (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \end{aligned}$$

Como el hamiltoniano no contiene términos de espín, la energía queda inalterada por la inclusión del espín en la función de onda. Vamos a demostrar esto:

$$\begin{aligned} \int \psi \hat{H} \psi d\tau &= \iint \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(1)\phi(2) (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(1)\phi(2) (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \frac{1}{2} \iint \phi(1)\phi(2) (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \hat{H} \phi(1)\phi(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \frac{1}{2} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))^2 \iint \phi(1)\phi(2) \hat{H} \phi(1)\phi(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Además como la función de espín esta normalizada la expresión anterior se reduce a:

$$\int \psi \hat{H} \psi d\tau = \iint \phi(1)\phi(2) \hat{H} \phi(1)\phi(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Es decir vamos a trabajar con la función de onda $\phi(1)\phi(2)$ para nuestro sistema, aunque tendremos en cuenta que la función de onda es la función antisimetrizada. Podemos asumir que la función de onda para cada electrón, $\phi(i)$, la podemos escribir como combinación lineal de unas funciones de base, en este caso usaremos orbitales tipo Slater (χ_i). A esta aproximación se le llama CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos). En nuestros cálculos vamos a usar una base formada por dos STO.

$$\phi = \sum_{p=1}^m c_p \chi_p \quad (1)$$

Donde los coeficientes c_p se tienen que determinar de forma que la energía del sistema sea mínima.

Teniendo todo nuestro sistema definido podemos comenzar a operar. La energía la calculamos como valor promedio es decir:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \phi(1)\phi(2) | \hat{H} | \phi(1)\phi(2) \rangle}{\langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle} = \frac{\langle \phi(1)\phi(2) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} | \phi(1)\phi(2) \rangle}{\langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle}$$

Desarrollando

$$E = \frac{\langle \phi(1)\phi(2) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} | \phi(1)\phi(2) \rangle}{\langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle} + \frac{\langle \phi(1)\phi(2) | -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} | \phi(1)\phi(2) \rangle}{\langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle} + \frac{\langle \phi(1)\phi(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi(1)\phi(2) \rangle}{\langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle}$$

Teniendo en cuenta que el primer y el segundo factor son iguales:

$$E = \frac{2 \langle \phi(1)\phi(2) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} | \phi(1)\phi(2) \rangle}{\langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle} + \frac{\langle \phi(1)\phi(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi(1)\phi(2) \rangle}{\langle \phi(1)\phi(2) | \phi(1)\phi(2) \rangle}$$

Si definimos:

$$g = \frac{\langle \phi(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi(2) \rangle}{\langle \phi(2) | \phi(2) \rangle} \quad (2)$$

$$h = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}$$

Entonces,

$$E = \frac{2\langle\phi|h|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} + \frac{\langle\phi|g|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \quad (3)$$

Como nuestra función de onda esta normalizada,

$$\langle\phi|\phi\rangle = 1$$

Entonces,

$$E = 2\langle\phi|h|\phi\rangle + \langle\phi|g|\phi\rangle \quad (4)$$

Si sustituimos la ecuación (1) y (2) en (3) tenemos:

$$E = \frac{\sum c_p c_q (2h_{pq} + g_{pq})}{\sum c_p c_q \Delta_{pq}} \quad (5)$$

La ecuación 5 nos da la energía en función de las constantes c_p y c_q , para encontrar el mínimo de energía basta con derivar parcialmente E con respecto a c_p y c_q , e igualar a 0 para exigir que la energía sea mínima (un cálculo detallado esta en el citado artículo). El resultado obtenido es:

$$\sum c_q (h_{iq} + g_{iq} - \varepsilon \Delta_{iq}) = 0 \quad (6)$$

En donde,

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left(E + \frac{\sum c_p c_q g_{pq}}{\sum c_p c_q \Delta_{pq}} \right) = \frac{\langle\phi|h|\phi\rangle + \langle\phi|g|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \quad (7)$$

Esta energía, ε , se conoce como energía orbital.

La ecuación (6) se puede simplificar si definimos:

$$F_{iq} = h_{iq} + g_{iq}$$

Entonces

$$\sum c_q (F_{iq} - \varepsilon \Delta_{iq}) = 0 \quad t=1, 2, \dots, m \quad (8)$$

La solución de la ecuación (8) nos va a dar los valores de ε y una vez conocido se puede calcular los c_q usando la condición de normalización.

La energía total la podemos calcular a partir de la ecuación (4):

$$E = 2\langle\phi|h|\phi\rangle + \langle\phi|g|\phi\rangle = 2c_1^2 h_{11} + 2c_2^2 h_{22} + 4c_1 c_2 h_{12} + c_1^2 g_{11} + c_2^2 g_{22} + 2c_1 c_2 g_{12} \quad (9)$$

En la ecuación (9) no se hace uso de la energía orbital para calcular E (En la tabla es a este método lo definimos como método 2). Pero podemos usar la ecuación (4) y la ecuación (7) para obtener:

$$E = 2\varepsilon - \langle\phi|g|\phi\rangle$$

$$E = 2\varepsilon - (c_1^2 g_{11} + c_2^2 g_{22} + 2c_1 c_2 g_{12}) \quad (10)$$

A esta forma de calcular la energía la denominamos método 1.

Se puede comprobar que en las primeras iteraciones las energías calculadas con la ecuaciones (9) y (10) difieren un poco, pero cuando el método convergen el resultado es el mismo como era de esperar ya que las dos ecuaciones en un principio son equivalentes.

Una vez calculada la energía se calculan los nuevos c_1 y c_2 .

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - 2 \frac{F_{12} - \varepsilon \Delta_{12}}{F_{11} - \varepsilon} \Delta_{12} + \left(\frac{F_{12} - \varepsilon \Delta_{12}}{F_{11} - \varepsilon} \right)^2}} \quad (11)$$

$$c_1 = -1 \frac{F_{12} - \varepsilon \Delta_{12}}{F_{11} - \varepsilon} c_2 \quad (12)$$

Con estos nuevos coeficientes se calcula la energía y así de forma iterativa hasta que la energía no varíe, es decir, se alcance la autoconsistencia.

2. Procedimiento

Se escriben las ecuaciones que hay en el artículo de Snow y Bills en una hoja excel. Primero se definen las constantes, las integrales de solapamiento y las energías que no varían.

La nomenclatura usada comparándola con la que se usa en las ecuaciones del artículo de Snow y Bills:

$$\begin{aligned} \zeta_i &= S_i \\ \langle \chi_a \chi_b | \chi_c \chi_d \rangle &= X_{abcd} \\ h_{ij} &= H_{ij} \\ g_{ij} &= G_{ij} \\ f_{ij} &= F_{ij} \\ \Delta_{ij} &= D_{ij} \\ \tau &= T, \quad \tau' = T1, \quad \tau'' = T2 \\ \varepsilon &= E_{orb} \end{aligned}$$

Z =	2
C1 =	1
C2 =	0
S1 =	1,45
S2 =	2,9
T =	-0,333333333
T1 =	-0,2
T2 =	-0,142857143
X1111 =	0,90625
X2222 =	1,8125
X1122 =	1,181481481
X1212 =	0,95473251
X1112 =	0,904091017
X1222 =	1,29666021
H11 =	-1,84875
H22 =	-1,595
H12 =	-1,883522952
D11 =	1
D22 =	1
D12 =	0,838052481

Tabla 1. Hoja de cálculo.

A continuación, se procede al proceso iterativo para calcular la energía y los nuevos coeficientes c_1 y c_2 . En esta proceso iterativo se parte de unos valores de c_1 y c_2 iniciales, a partir de estos valores se calculan los valores de las integrales g_{ij} , f_{ij} , ϵ y la energía total usando la ecuación (9) y (10). A partir del valor de ϵ se calculan los nuevos valores de c_1 y c_2 que se vuelven a usar para calcular de las integrales g_{ij} , f_{ij} , ϵ y la energía total y así sucesivamente.

It.	C1	C2	G11	G22	G12	F11	F22	F12
0	1	0	0,90625	1,181481481	0,904091017	-0,9425	-0,413518519	-0,979431935
1	0,809248811	0,219059538	0,970727213	1,320436908	0,992795228	-0,878022787	-0,274563092	-0,890727724
2	0,847034051	0,176951646	0,958216275	1,293123808	0,975454445	-0,890533725	-0,301876192	-0,908068507
3	0,839638097	0,185240989	0,960677043	1,298482789	0,978860334	-0,888072957	-0,296517211	-0,904662618
4	0,841090777	0,183614668	0,960194155	1,297430662	0,978191794	-0,888555845	-0,297569338	-0,905331158
5	0,84080563	0,18393397	0,960288958	1,297637202	0,978323038	-0,888461042	-0,297362798	-0,905199914
6	0,840861609	0,183871289	0,960270348	1,297596656	0,978297274	-0,888479652	-0,297403344	-0,905225678
7	0,84085062	0,183883594	0,960274001	1,297604615	0,978302331	-0,888475999	-0,297395385	-0,90522062
8	0,840852777	0,183881178	0,960273284	1,297603053	0,978301339	-0,888476716	-0,297396947	-0,905221613
9	0,840852353	0,183881652	0,960273425	1,29760336	0,978301533	-0,888476575	-0,29739664	-0,905221418
10	0,840852437	0,183881559	0,960273397	1,297603299	0,978301495	-0,888476603	-0,297396701	-0,905221457
11	0,84085242	0,183881578	0,960273403	1,297603311	0,978301503	-0,888476597	-0,297396689	-0,905221449
12	0,840852423	0,183881574	0,960273401	1,297603309	0,978301501	-0,888476599	-0,297396691	-0,905221451
13	0,840852423	0,183881575	0,960273402	1,297603309	0,978301502	-0,888476598	-0,297396691	-0,90522145
14	0,840852423	0,183881575	0,960273402	1,297603309	0,978301501	-0,888476598	-0,297396691	-0,90522145
15	0,840852423	0,183881575	0,960273402	1,297603309	0,978301502	-0,888476598	-0,297396691	-0,90522145
16	0,840852423	0,183881575	0,960273402	1,297603309	0,978301502	-0,888476598	-0,297396691	-0,90522145

Tabla 2. Hoja de cálculo.

It.	Eorb	E (método 1)	E (método 2)
0	-0,984326366	-2,874902731	-2,79125
1	-0,905560976	-2,862192145	-2,859036965
2	-0,9206515	-2,86169156	-2,861569752
3	-0,917675663	-2,861672364	-2,861667672
4	-0,91825933	-2,861671624	-2,861671443
5	-0,91814473	-2,861671595	-2,861671588
6	-0,918167226	-2,861671594	-2,861671594
7	-0,91816281	-2,861671594	-2,861671594
8	-0,918163677	-2,861671594	-2,861671594
9	-0,918163507	-2,861671594	-2,861671594
10	-0,91816354	-2,861671594	-2,861671594
11	-0,918163534	-2,861671594	-2,861671594
12	-0,918163535	-2,861671594	-2,861671594
13	-0,918163535	-2,861671594	-2,861671594
14	-0,918163535	-2,861671594	-2,861671594
15	-0,918163535	-2,861671594	-2,861671594

16	-0,918163535	-2,861671594	-2,861671594
----	--------------	--------------	--------------

Tabla 3. Hoja de cálculo.

En la tabla 3 se aprecia que la energía orbital converge a partir de la 9 iteración si solo tenemos en cuenta hasta el 5° decimal.

Nota: la energía por el método 1 se ha calculado usando (10) y la energía por el método 2 usando (9).

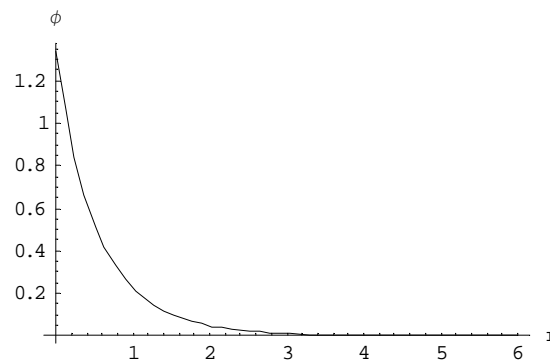
3. Cálculos

Los resultados obtenidos están en la tabla 2 y 3. A partir de los datos

Por tanto la función de onda es para cada uno de los dos electrones es :

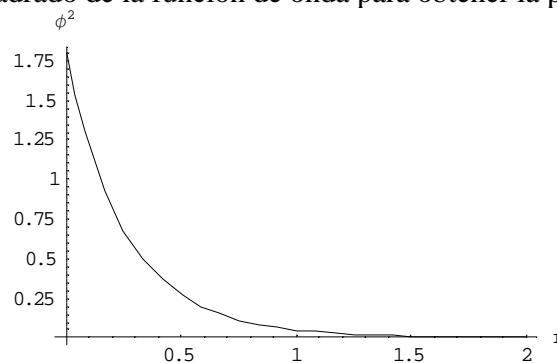
$$\phi = 0.840853 \cdot \left(\frac{1.45^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot e^{-1.45r} + 0.183881 \cdot \left(\frac{2.90^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot e^{-2.90r}$$

La representación gráfica de esta función es:



Gráfica 1. Representación de ϕ frente a r en u.a.

Y representando el cuadrado de la función de onda para obtener la probabilidad:



Gráfica 2. Representación de ϕ^2 frente a r en u.a.

Esta gráfica podría hacer pensar que la máxima probabilidad de encontrar al electrón está en el núcleo, pero la función de distribución radial solo nos da la probabilidad de encontrar el electrón en un punto del espacio a una distancia r del núcleo.

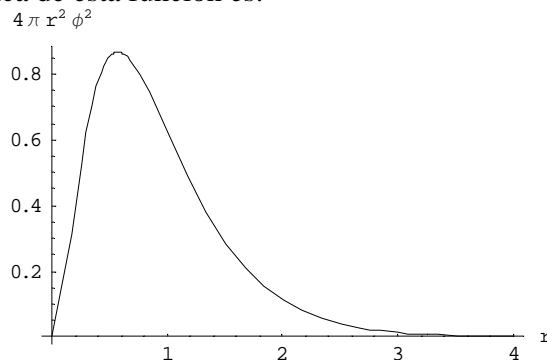
También podemos representar la función de distribución radial (nos da la probabilidad de encontrar al electrón en una corona esférica de grosor dr a una distancia r) para el átomo de helio. Para ello tenemos que integrar la función de onda para todo el espacio (en coordenadas polares, debido a la simetría esférica que simplifica las integrales):

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \psi^* \psi r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

Como en nuestro caso la función ψ no depende ni de θ ni de ϕ tenemos que la función de distribución radial es:

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \psi^* \psi r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = |\psi|^2 r^2 dr \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta = |\psi|^2 r^2 dr 2\pi 2 = 4\pi |\psi|^2 r^2 dr$$

La representación grafica de esta función es:



Gráfica 3. Representación de $4 \pi r^2 \phi^2$ frente a r en u.a.

Finalmente, la función de onda para el átomo de helio teniendo en cuenta el espín es:

$$\psi = \phi(1)\phi(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

Siendo:

$$\phi(1) = 0.840853 \cdot \left(\frac{1.45^3}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-1.45r} + 0.183881 \cdot \left(\frac{2.90^3}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-2.90r}$$

$$\phi(2) = 0.840853 \cdot \left(\frac{1.45^3}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-1.45r} + 0.183881 \cdot \left(\frac{2.90^3}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-2.90r}$$

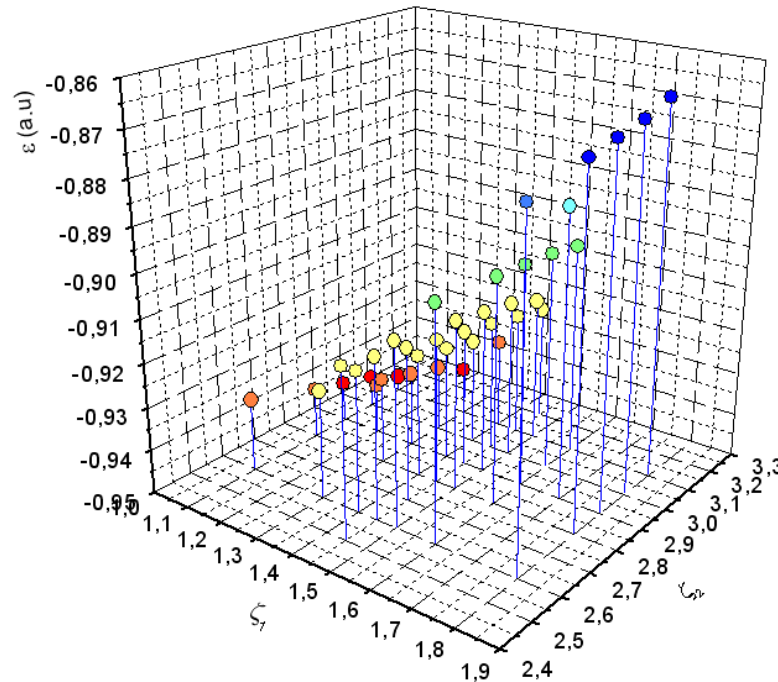
Ya que los dos electrones están ocupando el mismo orbital pero con espín diferente.

Podemos repetir el cálculo cambiando en la hoja de cálculo los valores iniciales de ζ_1 y ζ_2 y comprobar la energía obtenida. (También se podría haber comparado el nº de iteraciones, pero este dato es menos interesante que la energía debido a que el nº iteraciones esta comprendido siempre entre 6 y 10).

ζ_1	ζ_2	ϵ u.a.						
1,45	2,9	-0,91816353	1,5	2,9	-0,9122841	1,45	2,6	-0,91302331
1,4	2,9	-0,92352845	1,6	2,9	-0,89920275	1,45	2,5	-0,91131231
1,3	2,9	-0,93245281	1,7	2,9	-0,88467144	1,45	3	-0,91983742
1,2	2,9	-0,93844905	1,8	2,9	-0,86900274	1,45	3,1	-0,92147535
1,1	2,9	-0,9407437	1,45	2,8	-0,91646251	1,45	3,2	-0,9230701
			1,45	2,7	-0,91474493	1,1	2,6	-0,93317474

1,3	2,6	-0,92508271	1,5	2,8	-0,91091446	1,8	3	-0,86763059
1,4	2,6	-0,91747881	1,6	2,8	-0,89863165	1,1	3,1	-0,94659533
1,5	2,6	-0,90820154	1,8	2,8	-0,87048066	1,3	3,1	-0,93896095
1,6	2,6	-0,89763341	1,1	3	-0,9428978	1,4	3,1	-0,92914059
1,8	2,6	-0,8737733	1,3	3	-0,93473101	1,5	3,1	-0,91632951
1,1	2,8	-0,93839566	1,4	3	-0,9254605	1,6	3,1	-0,90110262
1,3	2,8	-0,93007695	1,5	3	-0,91364865	1,8	3,1	-0,86518266
1,4	2,8	-0,92154638	1,6	3	-0,89981002			

Tabla 4. Valores de ε para distintos ζ_1 y ζ_2 .



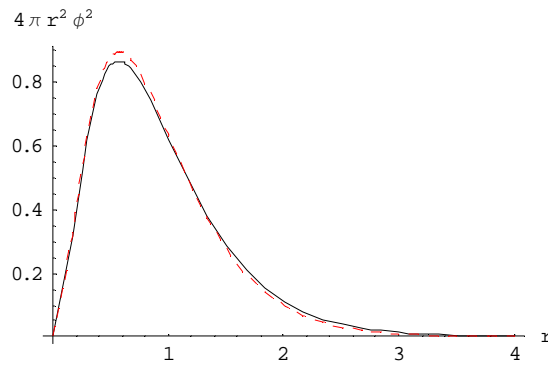
Gráfica 4. Representación de ε frente a ζ_1 y ζ_2 .

De la gráfica anterior se deduce que para obtener un buen resultado, es decir, que la energía experimental de ionización se ajuste a la energía orbital (recordar que según el teorema de Koopmans la energía de ionización es la energía orbital ε cambiada de signo) el valor los valores de ζ_1 y ζ_2 deben estar próximos a 1.6 y 3.2 respectivamente. Además se observa que en algunos casos la energía calculada es superior a la energía teórica y en otros casos es menor.

Los mejores valores de ζ_1 y ζ_2 se pueden calcular fácilmente usando el comando solver de Excel. Para ello, imponer que la energía orbital calculada con nuestro método iterativo sea igual a -0.904 variando los valores de ζ_1 y ζ_2 . Los resultados obtenidos después de alcanzar la autoconsistencia en 9 iteraciones son:

$$\begin{aligned}\zeta_1 &= 1,582461016 \\ \zeta_2 &= 3,20930291 \\ \varepsilon &= -0,90400002 \\ E_{\text{total}} &= -2,858830779 \\ c_1 &= 0,922592689 \\ c_2 &= 0,09147041\end{aligned}$$

Podemos ver las diferencias entre las dos funciones, la que se ajusta mejor a la energía exacta (rojo y discontinua) y la que habíamos calculado primero (línea negra):



Gráfica 5. Representación de ϵ frente a la función de distribución radial.

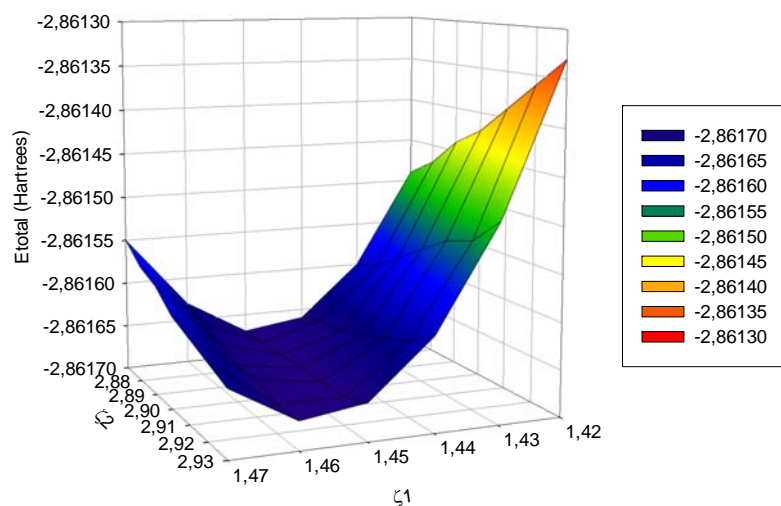
Repetiendo el cálculo para diferentes valores de ζ_1 y ζ_2 tenemos obtenemos el valor de la energía total en función de estos parámetros:

ζ_1 / ζ_2	2,60	2,80	2,90	3,00	3,20
1,40	-2,8615233957	-2,8613710057	-2,8609937291	-2,8604409041	-2,8588793106
1,45	-2,8610216932	-2,8616125363	-2,8616715940	-2,8615897393	-2,8610513402
1,50	-2,8597414176	-2,8607859812	-2,8611317117	-2,8613695755	-2,8615513347
1,60	-2,8551496904	-2,856329188	-2,8568471178	-2,8573176707	-2,8581203873
1,80	-2,8395862815	-2,8385026658	-2,8380393671	-2,8376237333	-2,8369216363
2,00	-2,8180603478	-2,8121644600	-2,8093699379	-2,8066806745	-2,8016192534

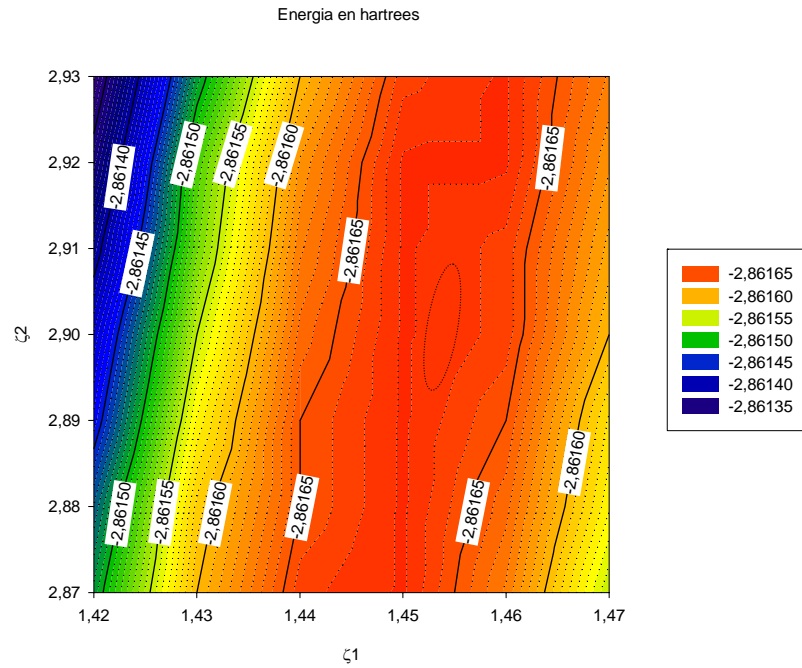
Tabla 5. Energía total para diferentes valores de ζ_1 y ζ_2

A partir de la tabla se observa que el mínimo de energía total se obtiene para $\zeta_1 = 1.45$ y $\zeta_2 = 2.9$. En la tabla se observa que la energía varía en la 2 cifra decimal al variar ζ_1 manteniendo ζ_2 constante, es decir en una columna. Mientras que la energía varía en la 3 cifra decimal al variar ζ_2 manteniendo ζ_1 constante, es decir en una fila de la tabla 5. Esta tendencia se observa muy bien en la gráfica 7

Para ver la tendencia de forma gráfica hemos hecho del programa heli_2.exe programado en C++ que se muestra en el anexo I.



Gráfica 6. Energía total para diferentes valores de ζ_1 y ζ_2



Gráfica 7. Energía total para diferentes valores de ζ_1 y ζ_2 , líneas de contorno.

Para encontrar los valores de ζ_1 y ζ_2 que dan el mínimo de energía total se usa el comando solver de Excel. Para ello, imponer que la energía orbital calculada con nuestro método iterativo sea mínima variando los valores de ζ_1 y ζ_2 . Estos valores són:

$$\zeta_1 = 1,452961871$$

$$\zeta_2 = 2,906238481$$

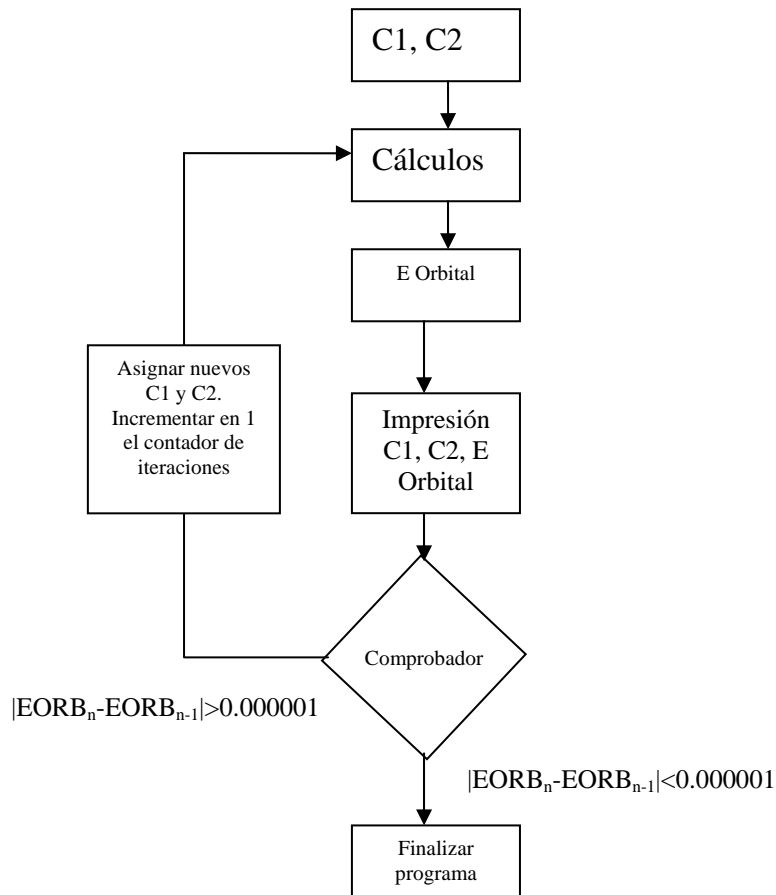
$$\varepsilon = -0,917933222$$

$$E_{\text{total}} = -2,861672626$$

$$c_1 = 0,842908277$$

$$c_2 = 0,181586481$$

Para finalizar, vamos a hacer de de una forma más fácil el cálculo de la energía y los mejores valores de c_1 y c_2 escribiendo un programa iterativo en Basic, la estructura de este programa es:



```

10 'Pràctia 7 IA28
20 'Càlcul de l'energia per al'àtom d'heli
30 'Vicente Martí
40 'Canvia el valor de C1 i C2 per a començar la iteració
50 CLS
60 PRINT "Càlcul de l'energia per a l'àtom d'heli"
70 PRINT
80 PRINT " iteracio", " c1", " c2", "E.orbital", "E.atòmica"
90 PRINT "-----"
100 TEMPS1=TIMER
110 C1=1
120 C2=0
130 Z=2
140 S1=1.45
150 S2=2.9
160 T=(S1-S2)/(S1+S2)
170 T1=(S1-S2)/(3*S1+S2)
180 T2=(S1-S2)/(S1+3*S2)
190 X1111=(5/8)*S1
200 X2222=(5/8)*S2
210 X1122=(1/16)*(1-T^2)*(5-T^2)*(S1+S2)
220 X1212=(5/16)*(1-T^2)^3*(S1+S2)
230 X1112=(1/32)*(1-T^2)^(3/2)*(1-T1^2)*(5-T1^2)*(3*S1+S2)
240 X1222=(1/32)*(1-T^2)^(3/2)*(1-T2^2)*(5-T2^2)*(S1+3*S2)
250 H11=(1/2)*S1^2-Z*S1
260 H22=(1/2)*S2^2-Z*S2
  
```

```

270 H12=(1/2)*(S1+S2)*(1-T^2)^(3/2)*((1/4)*(S1+S2)*(1-T^2)-Z)
280 D11=1
290 D22=1
300 D12=(1-T^2)^(3/2)
310 G11=C1^2*X1111+2*C1*C2*X1112+C2^2*X1122
320 G22=C1^2*X1122+2*C1*C2*X1222+C2^2*X2222
330 G12=C1^2*X1112+2*C1*C2*X1212+C2^2*X1222
340 F11=H11+G11
350 F22=H22+G22
360 F12=H12+G12
370 EO1=-1*(2*F12*D12-(F11+F22))/(2*(1-D12^2))
380 EO2=((2*F12*D12-(F11+F22))^2-4*(1-D12^2)*(F11*F22-F12^2))^(1/2)/(2-2*D12^2)
390 EORB=EO1-EO2
400 E=2*EORB-C1^2*G11-C2^2*G22-C1*C2*G12*2
410 PRINT IT,C1,C2,EORB,E
420 IF ABS(EORBA-EORB)<.000001 THEN GOTO 480
430 EORBA=EORB
440 C2=((F12-EORB*D12)/(F11-EORB))^2-2*D12*(F12-EORB*D12)/(F11-EORB+1)^(-1/2)
450 C1=-1*(F12-EORB*D12)/(F11-EORB)*C2
460 IT=IT+1
470 GOTO 130
480 PRINT "-----"
490 PRINT
500 TEMPS2=TIMER
510 PRINT "Temps usat en el càlcul= ";TEMPS2-TEMPS1;" segons"
520 END

```

Ejecutando este programa el resultado es:

Càlcul de l'energia per a l'àtom d'heli

iteració	c1	c2	E.orbital	E.atòmica
0	1	0	-.9843263	-2.874903
1	.8092493	.2190592	-.9055608	-2.862192
2	.8470349	.1769506	-.9206519	-2.861692
3	.8396384	.185241	-.917675	-2.861672
4	.8410915	.1836139	-.9182594	-2.861672
5	.8408061	.1839334	-.9181448	-2.861672
6	.8408621	.1838708	-.9181676	-2.861672
7	.8408501	.1838842	-.9181624	-2.861672
8	.8408528	.1838812	-.9181636	-2.861672
9	.8408524	.1838814	-.9181638	-2.861672

Temps usat en el càlcul= 0 segons

Ok

El resultado se podría mejorar usando una base más amplia, esto es usar más orbitales atómicos tipo Slater (χ_i). En nuestro caso solo hemos usado dos, pero se podría usar un número mayor para obtener un resultado más preciso.

$$\phi = \sum_{p=1}^m c_p \chi_p$$

Aunque otra posibilidad más sencilla es la que hemos hecho anteriormente. Esta posibilidad de mejorar el método consiste en buscar los mejores valores de ζ_1 y ζ_2 imponiendo que la

energía orbital calculada con nuestro método iterativo sea igual a -0.904 que es el valor experimental variando los valores de ζ_1 y ζ_2 . Como hemos comprobado los valores de ζ_1 y ζ_2 que hacen mínimo valor de energía total no coincide con los valores de ζ_1 y ζ_2 que hacen que la energía orbital (ϵ) sea igual a la energía experimental.

4. Conclusiones

En esta práctica hemos visto que con un método relativamente sencillo que se puede programar fácilmente en una hoja de cálculo o en un programa Basic, se puede calcular con mucha exactitud el valor de la energía orbital en el átomo de Helio.

Combinando las ecuaciones podemos calcular la energía (E) de dos formas distintas (ecuaciones 9 y 10) que en las primeras etapas de la iteración difieren significativamente, pero que cuando las iteraciones convergen hacia un mismo valor de ϵ , E también converge a un mismo valor que es el mismo tanto calculándolo con las ecuaciones 9 y 10 como era de esperar.

Se ha estudiado el comportamiento de la energía orbital al variar los coeficientes ζ_1 y ζ_2 y se ha representado gráficamente en 3 dimensiones para ver el comportamiento y se ha deducido que los mejores valores de ζ_1 y ζ_2 difieren un poco de los que hay en dicho artículo con respecto al ajuste de la energía orbital a la energía experimental.

Finalmente para encontrar los mejores coeficientes ζ_1 y ζ_2 se ha hecho uso del comando Solver (usa un método iterativo) en Excel partiendo de los valores que en la grafica daban una energía más próxima a la experimental ($\zeta_1 = 1.6$ y $\zeta_2 = 3.2$), para poder encontrar los mejores valores para que la energía se ajuste mejor al valor experimental.

5. Bibliografía

“A simple Illustration of the SFC-LCAO-MO method” Snow y Bills, Journal of Chemical Education, Volumen 52, número 8, agosto de 1975, paginas 506 – 509.

“Química Cuántica”, Ira N. Levine. Prentice Hall

“Química Cuántica”, J. Bertran, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe, Ed. Síntesis

“Fisicoquímica Vol 2” Ira N. Levine. Mc Graw Hill

*Laboratorio Químico IV
Grupo LA1*

Vicente Martí Centelles
Pau Rodenas Motos

6. Anexo I

Código fuente del programa heli. Este programa tiene la ventaja sobre la hoja Excel que nos permite realizar el cálculo de la energía orbital y de la energía total de forma automatizada e imprime los resultados en un archivo de texto bien organizados. Esto permite poder copiar los datos y hacer gráficas de forma sencilla. Además el programa tiene un criterio de convergencia de 0.000001 Hartrees lo que hace que haga las mínimas iteraciones, estas iteraciones están en la primera columna del output. El funcionamiento es idéntico al programa de Basic. El compilador usado es Dev-C++.

```
#include<iostream.h>
#include<fstream.h>
#include<math.h>

#define TAM 150

//definició de les constants
double s1, s2, s10, s20, s1f, s2f, ds1, ds2;
double c1, c2;
double z, t, t1, t2;
double x1111, x2222, x1122, x1212, x1112, x1222;
double h11, h22, h12, d11, d22, d12, g11, g22, g12;
double f11, f22, f12, eorb, eatom;
int it;
double eorba[TAM];

int main()
{
    //Impressió en la pantalla d'algunes dades dels calculs
    cout << "#####" << endl;
    cout << "#                #" << endl;
    cout << "#   Progama de l'atom d'heli   #" << endl;
    cout << "#   Vicente Marti Centelles   #" << endl;
    cout << "#                #" << endl;
    cout << "#   Data: 02 abril 2006      #" << endl;
    cout << "#   Versio programa 0.2      #" << endl;
    cout << "#                #" << endl;
    cout << "#####" << endl;
    cout << endl;
    cout << endl;
    cout << endl;
    cout << endl << "Es creara un fitxer d'output en totes les dades calculades" << endl;
    cout << endl << "Introdueix el valor de s1 inicial [1.3]: ";
    cin >> s1;
    cout << endl << "Introdueix el valor de s1 final [2.0]: ";
    cin >> s1f;
    cout << endl << "Introdueix el increment entre dos valors per a s1 [0.1]: ";
    cin >> ds1;
    cout << endl << "Introdueix el valor de s2 inicial [2.4]: ";
    cin >> s2;
    cout << endl << "Introdueix el valor de s2 final [3.3]: ";
    cin >> s2f;
    cout << endl << "Introdueix el increment entre dos valors per a s2 [0.1]: ";
    cin >> ds2;

    ////////////////////////////////////////////////////////////////////

    //Impressió de resultats en el fitxer d'eixida.

    ofstream f; //fichero de salida

    f.open("output.txt"); //apertura del fichero o creación si no existe
    if(!f)
        cout << "Error obrint el fitxer" << endl;
    else
    { //operacions en el fitxer
        f << "   #####" << endl;
        f << "   #                #" << endl;
        f << "   #   Progama de l'atom d'heli   #" << endl;
        f << "   #   Vicente Marti Centelles   #" << endl;
        f << "   #                #" << endl;
        f << "   #   Versió del programa 0.2   #" << endl;
        f << "   #                #" << endl;
        f << "   #   Data: 02 abril 2006      #" << endl;
        f << "   #                #" << endl;
        f << "   #####" << endl;
        f << endl;
        f << endl;
        f << "   Valors dels exponents de les integrals: s1 i s2 " << endl;
        f << endl;
    }
}
```


it	s1	s2	c1	c2	Energia orbital	Energia total de l'atom
10	1.3	2.4	0.662491	0.368679	-0.919883	-2.86101
9	1.3	2.5	0.693857	0.339961	-0.9225	-2.86062
9	1.3	2.6	0.720967	0.31518	-0.925084	-2.85983
9	1.3	2.7	0.744661	0.293516	-0.927616	-2.85869
9	1.3	2.8	0.765562	0.274368	-0.930078	-2.85722
9	1.3	2.9	0.78414	0.257286	-0.932453	-2.85546
9	1.3	3	0.800761	0.241923	-0.934731	-2.85346
8	1.3	3.1	0.815712	0.228011	-0.936901	-2.85124
8	1.3	3.2	0.829221	0.21534	-0.93896	-2.84884
9	1.4	2.4	0.716317	0.305794	-0.913377	-2.86074
9	1.4	2.5	0.743772	0.280316	-0.915423	-2.86126
9	1.4	2.6	0.767139	0.258708	-0.917479	-2.86152
9	1.4	2.7	0.787307	0.240094	-0.919526	-2.86155
8	1.4	2.8	0.804919	0.223847	-0.921545	-2.86137
8	1.4	2.9	0.820442	0.20951	-0.923527	-2.86099
8	1.4	3	0.834235	0.196738	-0.92546	-2.86044
8	1.4	3.1	0.846574	0.185267	-0.927333	-2.85973
8	1.4	3.2	0.857674	0.174893	-0.92914	-2.85888
8	1.5	2.4	0.782501	0.231686	-0.905608	-2.85818
8	1.5	2.5	0.804208	0.211354	-0.906882	-2.85903
8	1.5	2.6	0.822382	0.194426	-0.9082	-2.85974
8	1.5	2.7	0.83787	0.180061	-0.909549	-2.86032
8	1.5	2.8	0.851259	0.167677	-0.910914	-2.86079
8	1.5	2.9	0.86297	0.15686	-0.912284	-2.86113
8	1.5	3	0.873315	0.147306	-0.913648	-2.86137
7	1.5	3.1	0.882528	0.138786	-0.915001	-2.86151
7	1.5	3.2	0.89079	0.131125	-0.916331	-2.86155
8	1.6	2.4	0.865692	0.14156	-0.896894	-2.85378
8	1.6	2.5	0.878663	0.129424	-0.897226	-2.85449
8	1.6	2.6	0.889384	0.119483	-0.897633	-2.85515
7	1.6	2.7	0.898447	0.111147	-0.898107	-2.85576
7	1.6	2.8	0.906249	0.104018	-0.898633	-2.85633
7	1.6	2.9	0.913062	0.0978236	-0.899204	-2.85685
7	1.6	3	0.919083	0.0923695	-0.899811	-2.85732
7	1.6	3.1	0.924456	0.0875126	-0.900446	-2.85774
7	1.6	3.2	0.92929	0.0831461	-0.901103	-2.85812
7	1.7	2.4	0.973185	0.0279971	-0.887475	-2.84792
7	1.7	2.5	0.972373	0.0291541	-0.886725	-2.84809
6	1.7	2.6	0.97202	0.0298642	-0.886075	-2.84829
6	1.7	2.7	0.97198	0.0302669	-0.885522	-2.84849
6	1.7	2.8	0.972162	0.0304471	-0.885056	-2.84871
6	1.7	2.9	0.972504	0.0304633	-0.88467	-2.84893
6	1.7	3	0.972962	0.0303561	-0.884358	-2.84916
6	1.7	3.1	0.973504	0.0301547	-0.884112	-2.84939
6	1.7	3.2	0.974105	0.0298808	-0.883926	-2.84962
7	1.8	2.4	-1.11711	0.121246	-0.877541	-2.8409
7	1.8	2.5	-1.09355	0.0977833	-0.875596	-2.84021
7	1.8	2.6	-1.07609	0.0803511	-0.873773	-2.83959
7	1.8	2.7	-1.06271	0.0669392	-0.872069	-2.83902
7	1.8	2.8	-1.05218	0.0563411	-0.87048	-2.8385
6	1.8	2.9	-1.04374	0.0477876	-0.869004	-2.83804
6	1.8	3	-1.03686	0.0407682	-0.867631	-2.83762
6	1.8	3.1	-1.03118	0.0349265	-0.86636	-2.83725
6	1.8	3.2	-1.02645	0.0300087	-0.865183	-2.83692
7	1.9	2.4	-1.3193	0.328089	-0.867248	-2.83297
7	1.9	2.5	-1.25588	0.265168	-0.864013	-2.83115
7	1.9	2.6	-1.21071	0.220388	-0.860915	-2.82941
7	1.9	2.7	-1.17699	0.186947	-0.857956	-2.82776
7	1.9	2.8	-1.15091	0.161065	-0.855135	-2.82619
7	1.9	2.9	-1.1302	0.140475	-0.852451	-2.8247
7	1.9	3	-1.1134	0.123734	-0.8499	-2.8233
7	1.9	3.1	-1.09954	0.109877	-0.847479	-2.82197
6	1.9	3.2	-1.08794	0.0982384	-0.845186	-2.82072

@@

Fí del calcul realitzat pel programa heli

Vicente Martí Centelles