

Tema 9.- Átomos polieletrónicos

9.1. El átomo de helio

9.2. Espín electrónico

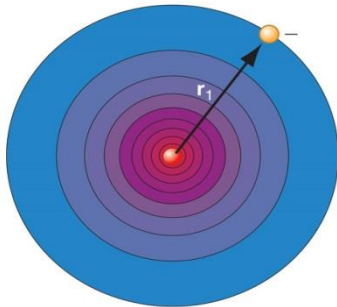
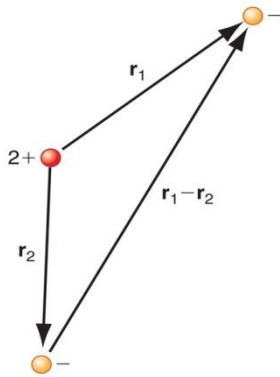
9.3. Principio de antisimetría

9.4. Determinantes de Slater

9.5 Método de variaciones

9.6 El método de Hartree-Fock

El átomo polieletrónico más simple: He



© 2010 Pearson Education, Inc.

Ecuación de Schrödinger para el átomo de Helio

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{e1}} \nabla_{e1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{e2}} \nabla_{e2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Factorización de la función de onda polieletrónica : **Aproximación Orbital**

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n)$$

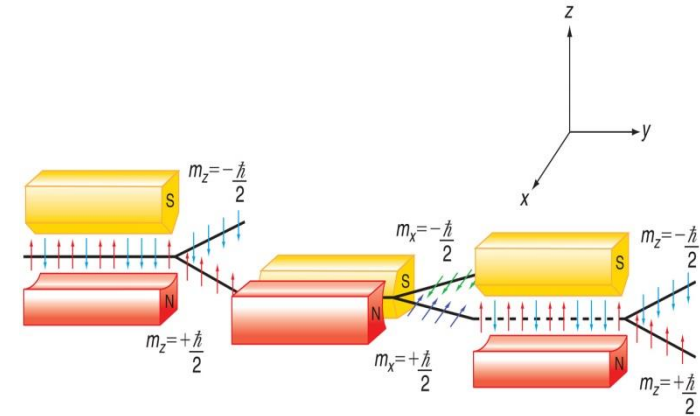
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Una función ***n*-electrónica** se sustituye por el productorio de ***n* funciones mono-electrónicas**

Precio a pagar: la **correlación electrónica** no está descrita

El espín electrónico

El experimento de Stern-Gerlach con átomos de Ag implica que debe haber un momento angular intrínseco, s , que se desdoblará en $2s+1$ componentes al pasar a través de un campo magnético.



© 2010 Pearson Education, Inc.

$$\hat{s}^2\alpha = \hbar^2 s(s+1)\alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \alpha$$

$$\hat{s}^2\beta = \hbar^2 s(s+1)\beta = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \beta$$

$$\hat{s}_z\alpha = m_s\hbar\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha, \quad \hat{s}_z\beta = m_s\hbar\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$$

$$\int \alpha^* \beta d\sigma = \int \beta^* \alpha d\sigma = 0$$

$$\int \alpha^* \alpha d\sigma = \int \beta^* \beta d\sigma = 1$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Función de ondas para el estado fundamental del H (se dobla la degeneración)

$$\psi_{100\frac{1}{2}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \alpha \quad \text{and}$$

$$\psi_{100\frac{1}{2}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \beta$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Las funciones de espín forman una base ortonormal

$$\begin{aligned} & \iiint \psi_{100\frac{1}{2}}^*(r, \sigma) \psi_{100-\frac{1}{2}}(r, \sigma) dx dy dz d\sigma \\ &= \iiint \psi_{100}^*(r) \psi_{100}(r) dx dy dz \int \alpha^* \beta d\sigma = 0 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} & \iiint \psi_{100\frac{1}{2}}^*(r, \sigma) \psi_{100\frac{1}{2}}(r, \sigma) dx dy dz d\sigma \\ &= \iiint \psi_{100}^*(r) \psi_{100}(r) dx dy dz \int \alpha^* \alpha d\sigma = 1 \end{aligned}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Indistinguibilidad en colectivos de partículas microscópicas

Posible funciones electrónicas para el átomo de He

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{symmetric}(1,2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) + \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1) \text{ and} \\ \psi_{antisymmetric}(1,2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1) \end{array} \right.$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

El principio de Pauli

Las funciones de ondas de sistemas polieletrónicos han de ser antisimétricas respecto al intercambio de dos electrones cualquiera

Forma de generar una función polieletrónica antisimétrica: Determinante de Slater

$$\psi(1,2,3, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_m(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_m(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \dots & \phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Descripción de la función de ondas para el átomo de He

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

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Un método aproximado para resolver la ec. de Schrödinger: El Método Variacional

Teorema variacional: *Cualquier función de prueba Φ de un sistema caracterizado por un hamiltoniano \hat{H} proporcionará un valor esperado de la energía mayor que el correspondiente al estado fundamental*

$$E = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \geq E_0$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau}$$

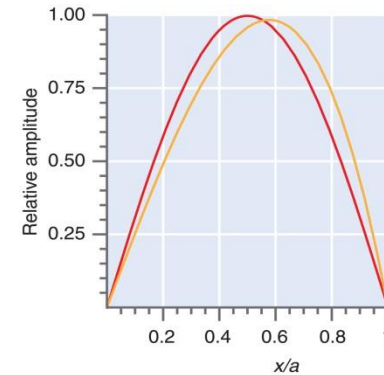
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Función de prueba para la partícula en una caja

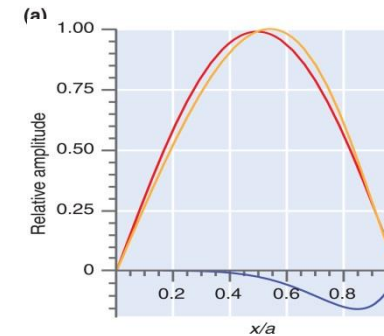
$$\Phi(x) = \left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3} \right) + \alpha \left(\frac{x^5}{a^5} - \frac{1}{2} \left(\frac{x^7}{a^7} + \frac{x^9}{a^9} \right) \right), \quad 0 < x < a$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

E (h ² /ma ²)	}	0.133 (α=0)
		0.127 (α=-0.345)
		0.125 (exacta)



α = 0



α = -0.345

(b)

© 2010 Pearson Education, Inc.

Una extensión del Método Variacional: El método de variaciones lineales

La función de prueba es una combinación lineal de funciones conocidas, f_i

$$\phi = \sum_{i=1}^n c_i f_i$$

Aplicando el principio variacional hemos de encontrar el conjunto de coeficientes c_i que den la mejor aproximación a la energía

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}}$$

La forma de encontrar los mejores “ c_i ” es derivando la integral variacional:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Esto da lugar a un conjunto de ecuaciones seculares que adquieren forma matricial:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - S_{11}W & \cdots & H_{1n} - S_{1n}W \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & \cdots & H_{nn} - S_{nn}W \end{bmatrix} = 0$$

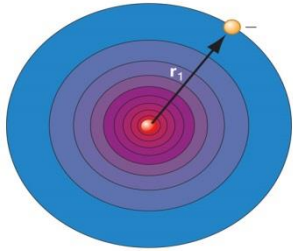
De aquí se obtienen las primeras aproximaciones a las energías de los primeros n estados más bajos de energía: $W_1 < W_2 < \dots < W_n$ verificando que $W_i > E_i$

El método Hartree-Fock

Función de ondas aproximada

$$\psi(1,2,3, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_m(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_m(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \dots & \phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.

Ecuaciones Hartree-Fock

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i^{eff}(\mathbf{r}_i) \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, \dots, n$$

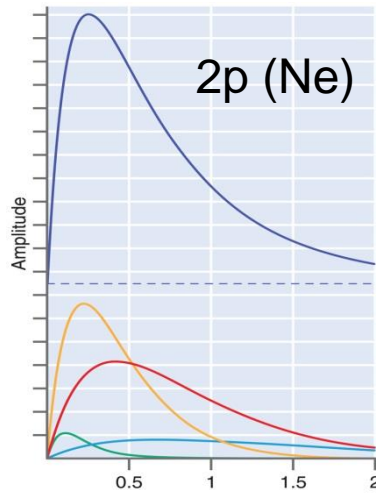
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Funciones de base

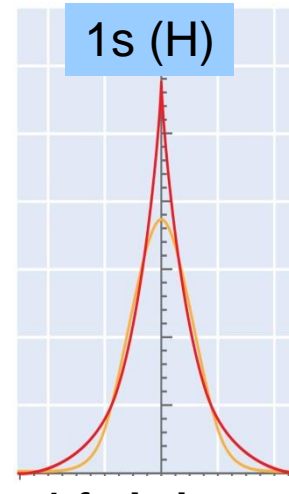
$$\phi_j(r) = \sum_{i=1}^m c_i f_i(r)$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

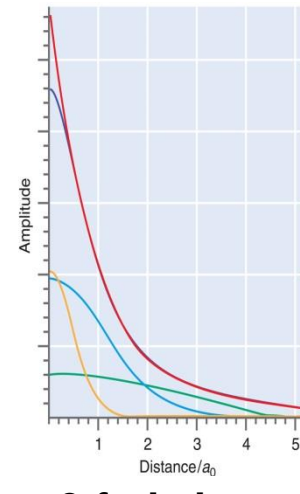
La nomenclatura s, p, d, \dots de los orbitales derivada del átomo H permanece intacta para los orbitales monoeléctricos de todos los átomos, ya que la parte angular de las funciones monoeléctricas son iguales a las del átomo de H por la naturaleza esférica del potencial efectivo



4 f. de base



1 f. de base gaussiana



3 f. de base gaussiana

earson Education