

# Tema 9.- Átomos polieletrónicos

9.1. El átomo de helio

9.2. Espín electrónico

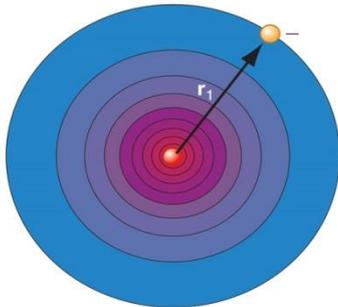
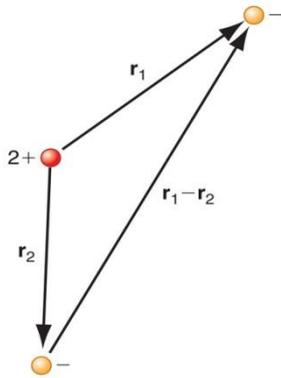
9.3. Principio de antisimetría

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**

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

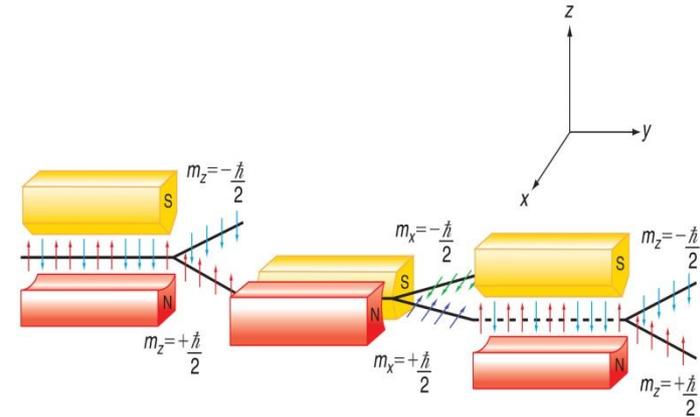
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

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  $\Phi$  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.

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

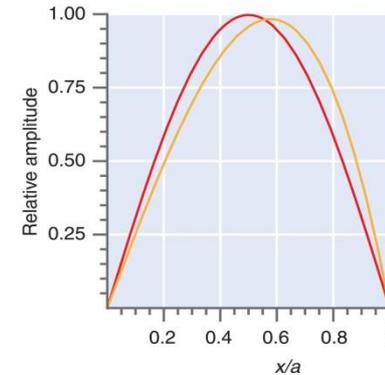
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Función de prueba para la partícula en una caja

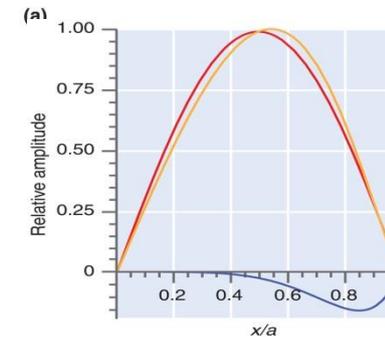
$$\Phi(x) = \left( \frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3} \right) + \alpha \left( \frac{x^5}{a^5} - \frac{1}{2} \left( \frac{x^7}{a^7} + \frac{x^9}{a^9} \right) \right), \quad 0 < x < a$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

E (h <sup>2</sup> /ma <sup>2</sup> )	}	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:

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

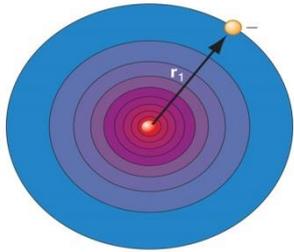
De aquí se obtienen las primeras aproximaciones a las energías de los primeros  $n$  estados más bajos de energía:  $W_1 < W_2 < \dots < W_n$  verificando que  $W_i > E_i$

# 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

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

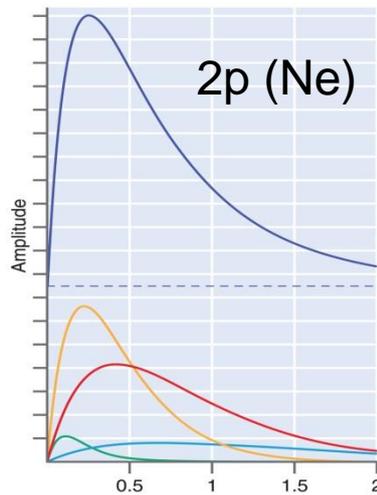
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Funciones de base

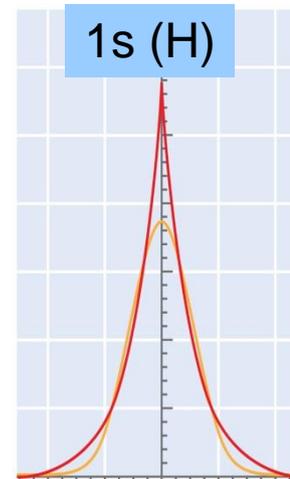
$$\phi_j(r) = \sum_{i=1}^m c_i f_i(r)$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

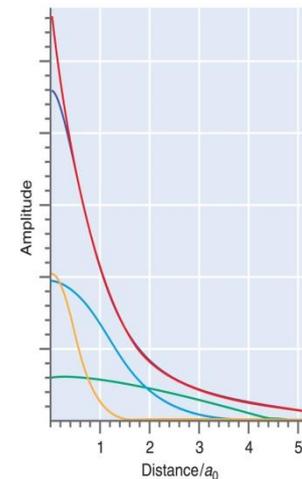
La nomenclatura  $s, p, d, \dots$  de los orbitales derivada del átomo H permanece intacta para los orbitales monoeléctricos de todos los átomos, ya que la parte angular de las funciones monoeléctricas son iguales a las del átomo de H por la naturaleza esférica del potencial efectivo



4 f. de base



1 f. de base gaussiana



3 f. de base gaussiana

earson Education