

# 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

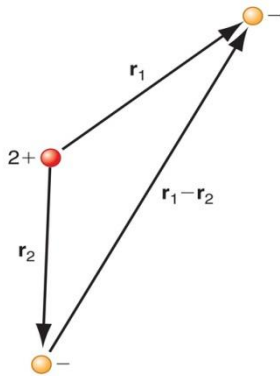
The logo for Cartagena99 features the text 'Cartagena99' in a stylized, teal-colored font. The '99' is significantly larger and more prominent than the 'Cartagena' part. The text is set against a light blue background with a white swoosh underneath, all contained within a yellow rectangular box.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

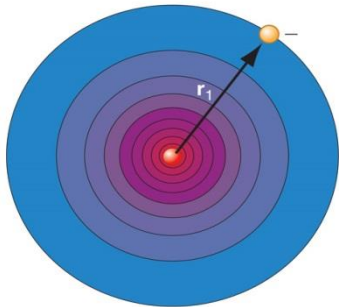
# El átomo polieletrónico más simple: He



## 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.



© 2010 Pearson Education, Inc.

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

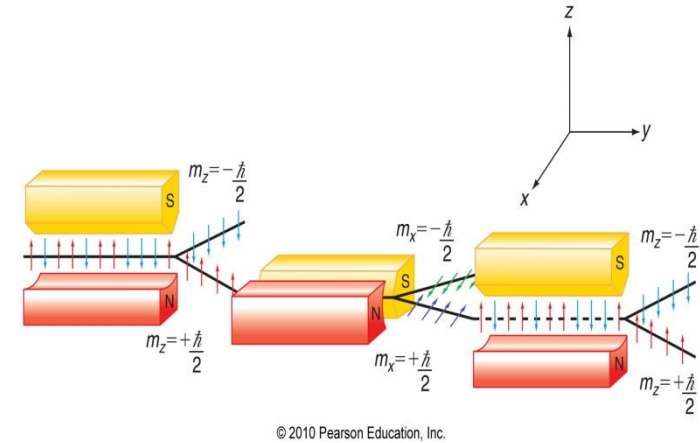
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

**Prescindir de 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.



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

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

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

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

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

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

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

1 / 1 \ 3/2

Las funciones de espín forman una

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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.



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# 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.

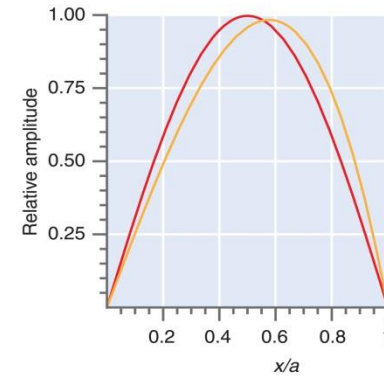
$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

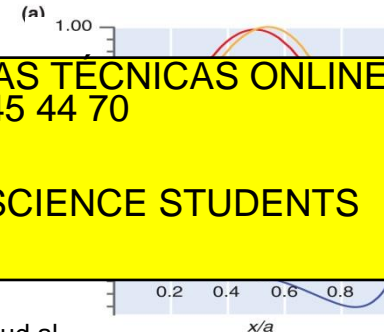
Función de prueba para la partícula en una caja

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

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.



$\alpha = 0$

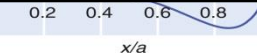


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

0.125 (exacta)



© 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:

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

**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

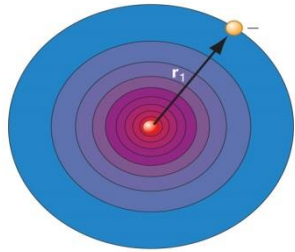
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# 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

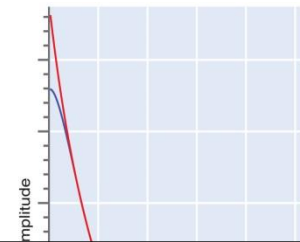
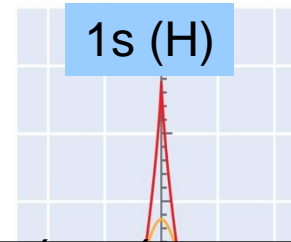
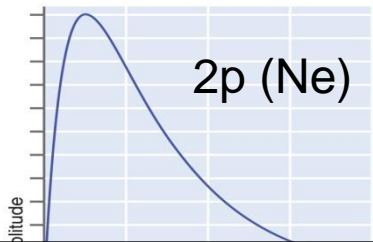
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i^{eff}(\mathbf{r}_i) \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, \dots, n$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Funciones de base

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

La nomenclatura  $s, p, d, \dots$  de los orbitales derivada del átomo H permanece intacta



CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

del potencial efectivo

4 f. de base

1 f. de base gaussiana

3 f. de base gaussiana

© Pearson Education