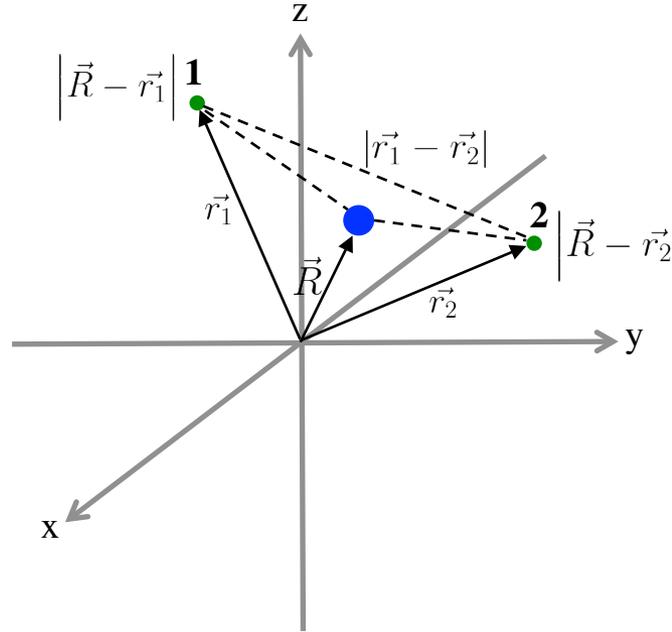


Átomos polielectrónicos

1. Átomo de Helio
2. Átomo de Litio

Átomo de Helio (método de Hartree)

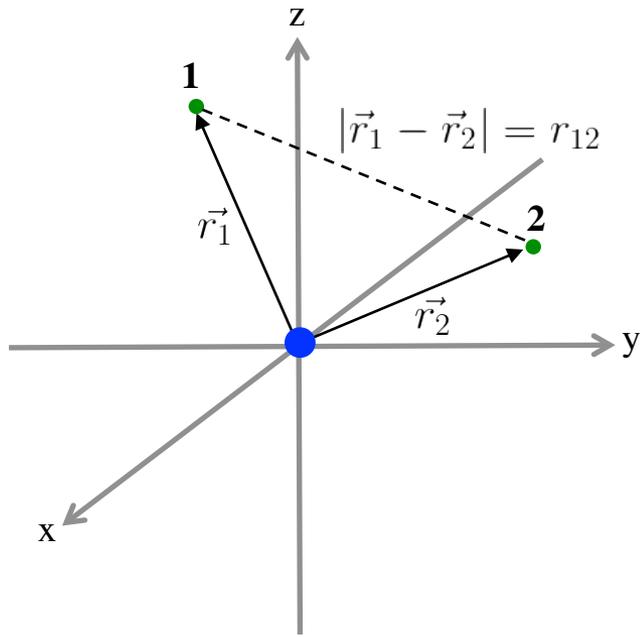
- Sistema de 1 Núcleo y 2 electrones



$$\Psi \left(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \right) \rightarrow 3N = 9 \text{ variables}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \sum_i^2 \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{kZe^2}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} + \frac{ke^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

- Sistema de 1 Núcleo y 2 electrones



- Considerar que los electrones no interactúan entre sí (independientes)

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \underbrace{\psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_N)}_{\text{producto de funciones monoelectrónicas.}} \\ \text{Producto de Hartree}$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$$

- Aproximación de Born-Oppenheimer (núcleos fijos)

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow 3N = 6 \text{ variables}$$

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{kZe^2}{r_i} + \frac{ke^2}{|r_1 - r_2|}$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{kZe^2}{r_i} \right]}_{\text{hamiltoniano monoelectrónico (hidrogenoide)}} + \frac{ke^2}{|r_1 - r_2|}$$

hamiltoniano monoelectrónico (hidrogenoide)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \hat{h}_i + \frac{ke^2}{|r_1 - r_2|}$$

$$\text{en donde } \hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{kZe^2}{r_i}$$

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{ke^2}{r_{12}}$$

- Teorema Variacional

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

Si la función de onda está normalizada

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \geq E_0$$

- Aplicamos el Teorema Variacional

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \quad \hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{ke^2}{r_{12}}$$

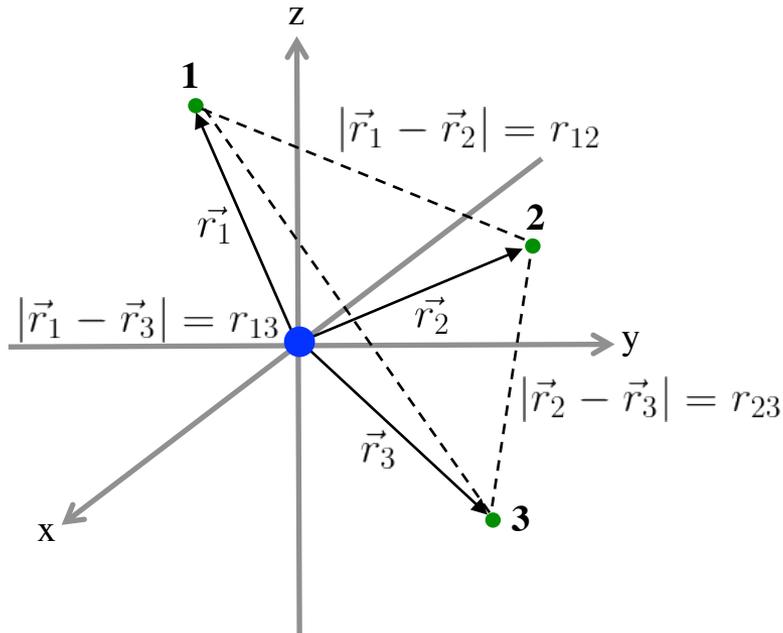
$$\langle E \rangle = \int \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dr_1 dr_2 \quad (1)$$

$$\langle E \rangle = \int \int \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \left[\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{ke^2}{r_{12}} \right] \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) dr_1 dr_2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int \int \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \hat{h}_1 \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) dr_1 dr_2 \\ &+ \int \int \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \hat{h}_2 \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) dr_1 dr_2 \\ &+ \int \int \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \frac{ke^2}{r_{12}} \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) dr_1 dr_2 \quad (3) \end{aligned}$$

Átomo de Litio

- Sistema de 1 Núcleo y 3 electrones



- Aproximación de Born-Oppenheimer (núcleos fijos)
- ~~Función de onda \rightarrow producto de funciones monoeléctricas (electrones independientes)~~

~~$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \psi(\vec{r}_3)$$~~

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^3 \frac{kZe^2}{r_i} + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 \frac{ke^2}{r_{ij}}$$

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 \frac{ke^2}{r_{ij}}$$

- Principio Variacional

$$\langle E \rangle = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \sum J_{ij}$$

$$\langle E \rangle = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s} + \sum J_{ij}$$



¿

Configuración
electrónica

1s³

?

Átomo de Litio (método de Hartree-Fock)

- Aproximación de Born-Oppenheimer (núcleos fijos) $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 \frac{ke^2}{r_{ij}}$

- Función de onda \rightarrow producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas

Principio de Antisimetría de Pauli \rightarrow los electrones son indistinguibles

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = -\Psi(2, 1, 3, \dots, N)$$

“ Ψ debe ser antisimétrica ante el intercambio de cualesquiera 2 electrones”

$$\Psi(1, 2, 3) = -\Psi(2, 1, 3)$$

- Además, para describir a los electrones es necesario incluir el espín

$$\underbrace{\psi(\vec{x})}_{\text{función espín-orbital}} = \underbrace{\phi(\vec{r})}_{\text{función orbital}} \underbrace{\chi(\omega)}_{\text{función espín}}$$

función
espín-
orbital

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}$$

$$\chi \begin{cases} \alpha & 1/2 & \uparrow \\ \beta & -1/2 & \downarrow \end{cases}$$

- Para que Ψ cumpla con el principio de antisimetría, se debe escribir como un determinante de Slater (considerando funciones de espín-orbital)

$$\Psi_{\text{SD}}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\chi_1(1) & \phi_2(1)\chi_2(1) & \cdots & \phi_N(1)\chi_N(1) \\ \phi_1(2)\chi_1(2) & \phi_2(2)\chi_2(2) & \cdots & \phi_N(2)\chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N)\chi_1(N) & \phi_2(N)\chi_2(N) & \cdots & \phi_N(N)\chi_N(N) \end{vmatrix} e^-$$

$$\psi = \phi\chi$$

Si dos renglones o columnas se repiten, el determinante es 0

Si se intercambian dos renglones (o columnas), el determinante cambia de signo

- De esta forma, la función de onda para el átomo de Litio se escribe como:
(considerando funciones orbitales hidrogenoides y funciones de espín)

$$\Psi(1, 2, 3) \approx \Psi_{\text{SD}}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\beta(1) & \phi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\beta(2) & \phi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \phi_{1s}(3)\alpha(3) & \phi_{1s}(3)\beta(3) & \phi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

Principio de exclusión de Pauli → Los electrones no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.

Cada función de espín-orbital acepta como máximo dos electrones.

... desde luego, hay que desarrollar el determinante

$$\Psi_{\text{SD}}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\begin{aligned} &\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{1s}(3)\alpha(3) - \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{2s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(3)\beta(3) \\ &- \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{2s}(3)\alpha(3) + \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{2s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(3)\alpha(3) \\ &+ \phi_{2s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(3)\beta(3) - \phi_{2s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{1s}(3)\alpha(3) \end{aligned} \right]$$

... y recordando el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + \frac{ke^2}{r_{12}} + \frac{ke^2}{r_{13}} + \frac{ke^2}{r_{23}}$$

- Podemos aplicar el teorema variacional y calcular el valor esperado

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$$

$$\langle E \rangle = \int \int \int \Psi_{\text{SD}}^* (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) \hat{H} \Psi_{\text{SD}} (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) dx_1 dx_2 dx_3$$

$$\langle E \rangle = \int \int \int \Psi_{\text{SD}}^* (1, 2, 3) \left[\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + \frac{ke^2}{r_{12}} + \frac{ke^2}{r_{13}} + \frac{ke^2}{r_{23}} \right] \Psi_{\text{SD}} (1, 2, 3) d1 d2 d3$$

Integrales mono-electrónicas:

$$\int \phi_{1s}(1) \hat{h}_1 \phi_{1s}(1) d1$$

Integrales bi-electrónicas:

$$ke^2 \int \int \phi_{1s}^*(1) \phi_{1s}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1s}^*(2) \phi_{1s}(2) d1 d2 \rightarrow \text{Integral de Coulomb (J) independiente del espín}$$

$$ke^2 \int \int \phi_{1s}^*(1) \phi_{2s}(1) \frac{1}{r_{13}} \phi_{2s}^*(3) \phi_{1s}(3) d1 d3 \rightarrow \text{Integral de Intercambio (K) electrones con el mismo espín}$$

$$\langle E \rangle = \underbrace{\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}}_{\text{Energías mono-electrónicas}} + \underbrace{\sum J}_{\text{Energía de interacción Coulómbica}} + \underbrace{\sum K}_{\text{Energía de Intercambio}} \rightarrow \text{Configuración electrónica}$$

$1s^2$
↑↓

$2s^1$
↑

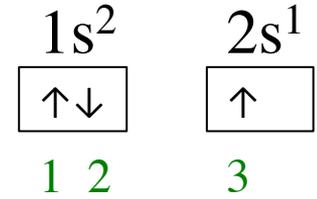
- Desarrollando los términos

$$\langle E \rangle = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + \sum J + \sum K$$

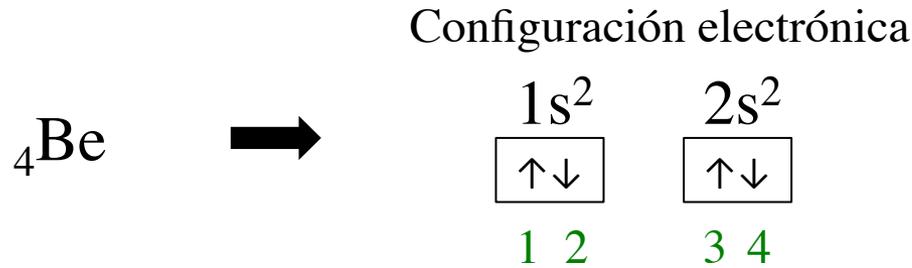
$$\langle E \rangle = -2\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2s} + J_{12} + J_{13} + J_{23} - K_{13}$$

$$\langle E \rangle = -2\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2s} + J_{1s1s} + J_{1s2s} + J_{1s1s} - K_{1s1s}$$

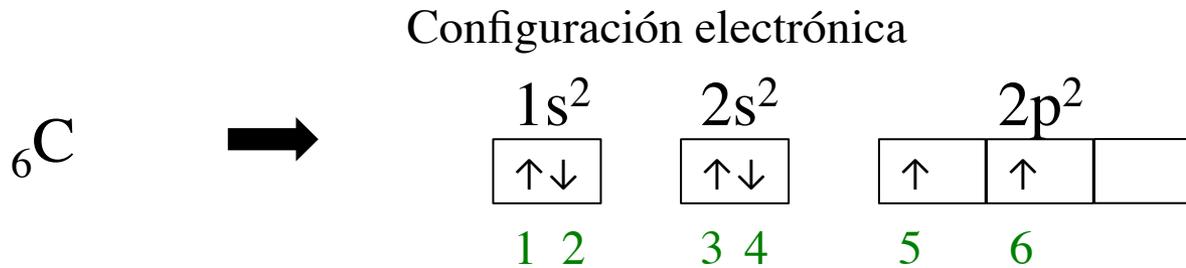
Configuración electrónica



- Otros ejemplos



$$\langle E \rangle = -2\varepsilon_{1s} - 2\varepsilon_{2s} + J_{12} + J_{13} + J_{14} + J_{23} + J_{24} + J_{34} - K_{13} - K_{24}$$



$$\langle E \rangle = - \sum_i \varepsilon_i + \sum_{ij} J - K_{13} - K_{15} - K_{16} - K_{24} - K_{35} - K_{36} - K_{56}$$

Esta ocupación es la que genera más términos de intercambio
que estabilizan la energía del átomo

Regla de Hund
(máxima multiplicidad) \longrightarrow Para orbitales degenerados, estos se ocupan de manera que se tenga la mayor multiplicidad (mayor número de electrones desapareados).
 $M_s = 2S + 1$

- De manera general, para cualquier átomo a través del método de Hartree-Fock se puede obtener:

$$E_{\text{HF}} = -\varepsilon + J - K$$

$$E_{\text{HF}} = -T - V_{Ne} + J - K$$

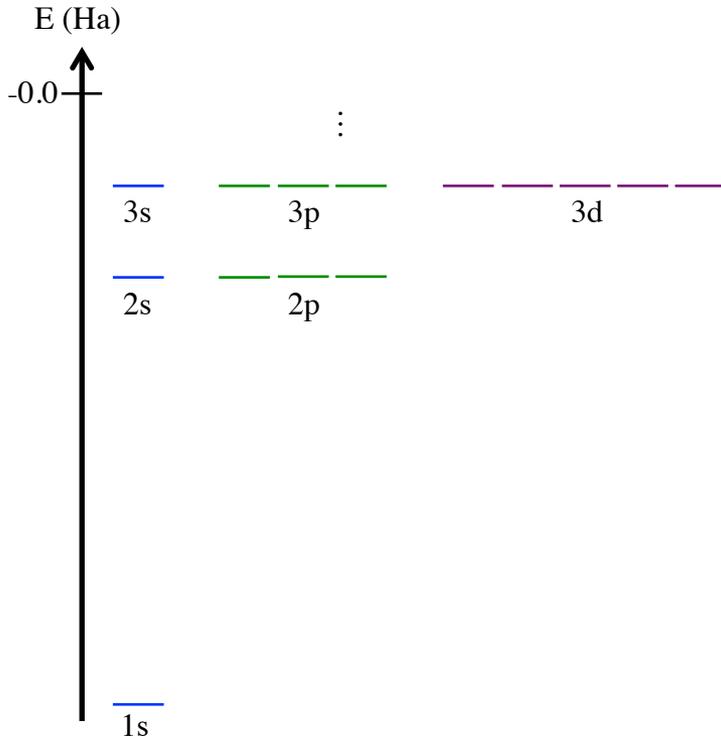
- Sin embargo, la energía exacta tiene una contribución adicional denominada energía de correlación (C):

$$E = -T - V_{Ne} + J - K - C$$

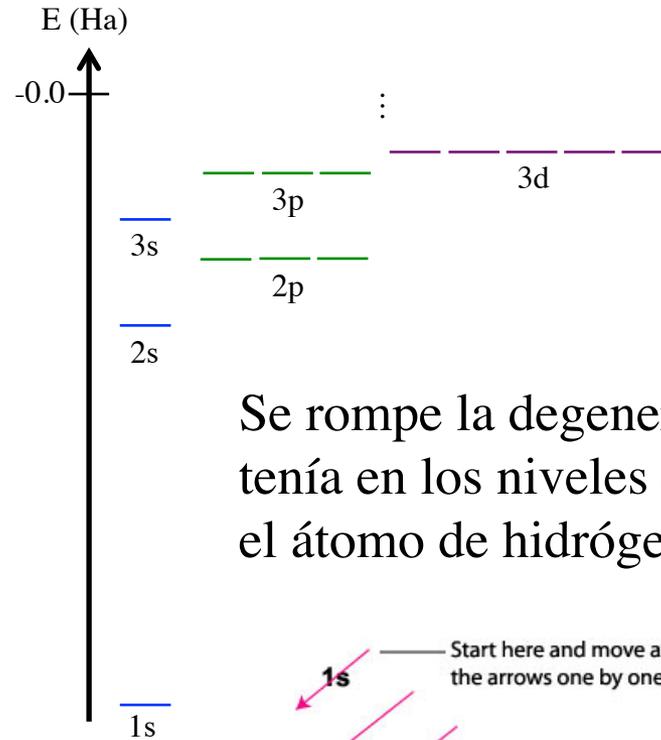
~65% ~30% ~4% ~0.8% ~0.2%

- Existen métodos correlacionados (más precisos), también conocidos como métodos post Hartree-Fock.

- Para el átomo de hidrógeno.



- Al resolver la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos, es posible escribir **configuraciones electrónicas**.



Se rompe la degeneración que se tenía en los niveles de energía para el átomo de hidrógeno

