

Mecánica cuántica para el problema de muchos electrones-

1-El problema electrónico

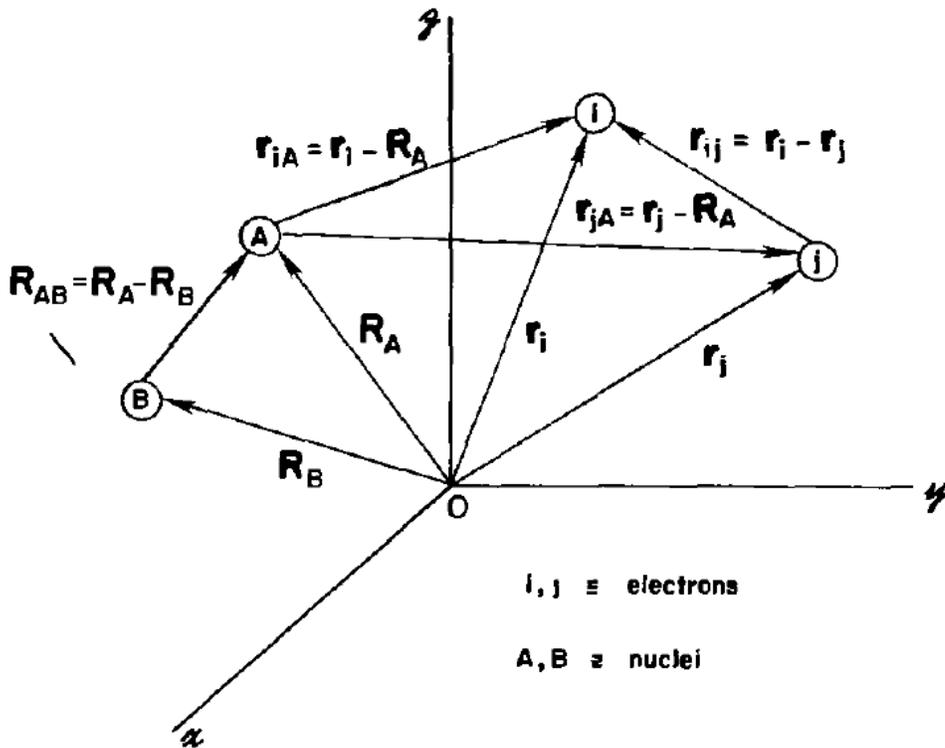
Ecuación de Schrödinger para un sistema de N electrones y K núcleos

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_K; t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_K; t)$$

La función de onda Ψ describe todas las propiedades físicas y químicas del sistema para el Hamiltoniano modelo que se utilice y dentro de las aproximaciones que se consideren para hallar la solución.

$\{x\}$ y $\{X\}$, simbolizan todas las variables necesarias para describir coordenadas de electrones y núcleos, coordenadas *espaciales*, coordenadas de *spin*.

Esquema de notación de coordenadas espaciales



HAMILTONIANO Molecular \hat{H} para un sistema de N electrones y M núcleos con cargas $\{Z_k\}$,

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_e + \hat{H}_n + \hat{H}_{en} \\ \hat{H}_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} \\ \hat{H}_n &= -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \frac{1}{m_K} \nabla_K^2 + \sum_{K=1}^M \sum_{L=K+1}^M \frac{Z_K Z_L}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|} \\ \hat{H}_{en} &= -\sum_{K=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|}.\end{aligned}$$

Debe decir " Z_K "

En estas expresiones se utilizó la aproximación de Born-Oppenheimer y **unidades atómicas(AU)**: $\hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = e \equiv 1; c = 1/\alpha \approx 137.$

a_0	$5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
m_e	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
e	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
\mathcal{E}_a	$4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$
\hbar	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ Js}$

Qué significa?:

sea la ec. de Schrödinger para el átomo de hidrógeno (unidades SI)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \mathcal{E} \phi$$

Para obtener su forma adimensional usamos la transformación de coordenadas

$$x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$$

Si elegimos λ . tal que

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \mathcal{E}_a$$

donde \mathcal{E}_a es la

energía de Hartree, se obtiene

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad \text{con } a_0, \text{ radio de Bohr.}$$

y tomando $\mathcal{E}' = \mathcal{E}/\mathcal{E}_a$

se obtiene la ec, del átomo de hidrógeno en au.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) \phi' = \mathcal{E}' \phi'$$

Aproximación de Born Oppenheimer (BO)

Dado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, para un Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned}$$

Se cumple $M_A \gg 1$, y por lo tanto se puede despreciar la energía cinética de los núcleos respecto de la de los electrones, y el término de repulsión NÚCLEO-NÚCLEO se puede considerar entonces una constante. Los términos restantes representan el llamado Hamiltoniano electrónico en el campo de los núcleos fijos:

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

La solución a la ec de Schrödinger para el hamiltoniano electrónico es

$$\Phi_{\text{elec}} = \Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad \text{con} \quad \mathcal{E}_{\text{elec}} = \mathcal{E}_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\})$$

La energía total del sistema de electrones y núcleos incluye, por supuesto, la repulsión núcleo-núcleo.

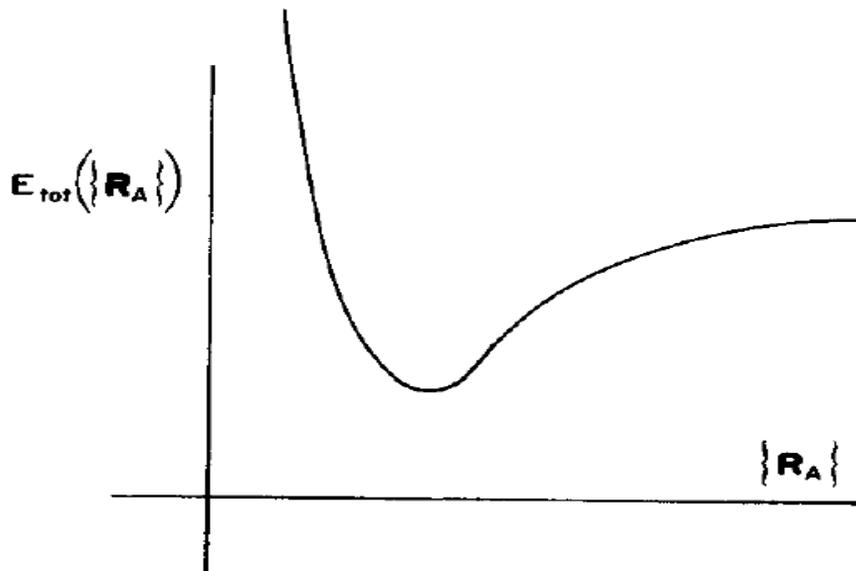
$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

¿Cómo describir el movimiento (pequeños movimientos) de los núcleos en la aproximación BO?

Los núcleos **ven** que los electrones se mueven muy rápido y por lo tanto promedian su movimiento. Por lo tanto, el Hamiltoniano nuclear BO,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{nucl}} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right\rangle \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\}) \end{aligned}$$

Ahora la $\mathcal{E}_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\})$ provee una superficie de potencial para el movimiento nuclear;



Y la función de onda completa de núcleos y electrones resulta

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\})$$

De aquí en más nos vamos a concentrar en el **problema electrónico**, $H_{\text{elect}} \equiv H$, y nos interesará resolver la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo**, en la **aproximación BO de núcleos fijos**.

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E_n\Psi_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N),$$

Los autovalores E_n , corresponden a niveles de energía cuantizados de la nube electrónica de la molécula, y los autovectores correspondientes, Ψ_n , son los *autoestados*, funciones de onda de n electrones que representan los estados cuantizados, describen su estructura electrónica y sus propiedades.

¿Que características matemáticas le pedimos a la función de onda?

- a) Los autoestados, Ψ_n son ortogonales entre sí

$$\int \Psi_n^* \Psi_m d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N = 0.$$

- b) La función de onda es de cuadrado integrable

$$\int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N = a \in \mathbb{R}.$$

- c) La función de onda se utiliza NORMALIZADA.

2. El spin electrónico y el principio de antisimetría.

Para completar la descripción del electrón es necesario especificar su spin. Para ello utilizamos las funciones de spin $|\alpha\rangle$, y $|\beta\rangle$, con ω variable de spin.

Recordar

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1$$
$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0$$
$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

y finalmente las coordenadas del electrón son 3 espaciales y una de spin:

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

Finalmente definimos

Orbital $\psi_i(\mathbf{r})$, **espacial**: función de onda de UN ELECTRÓN (es decir, UNA PARTÍCULA!!)

$|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar UN ELECTRON alrededor de \mathbf{r} en el volumen $d\mathbf{r}$.

Las funciones $\{\psi_i\}$ forman un conjunto ortonormal y completo en el espacio de coordenadas espaciales de **un electrón**. Cualquier función de las coordenadas espaciales, $f(\mathbf{r})$ de **un electrón** se desarrolla en este conjunto, y el desarrollo es único.

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\mathbf{r})$$

En la realidad, el conjunto

$\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$ siempre es finito, aun cuando sea muy extenso, y por lo tanto representa una región del espacio de coordenadas espaciales.

Spin-orbital: función de onda **espacial y de spin** de un electrón

$$X(x) = \begin{cases} \Psi(r)\alpha(\omega) \\ \Psi(r)\beta(\omega) \end{cases}$$

Para un conjunto de K funciones espaciales, se genera un conjunto de $2K$ spin orbitales;

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K$$

Si los orbitales espaciales son **ortonormales**, los spin-orbitales son **ortonormales**.

$$\int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Producto de HARTREE:

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)$$

Es una función de N electrones independientes de un HAMILTONIANO de electrones no interactuantes, *por ejemplo*, se puede proponer

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{con } h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

los spin-orbitales son autofunciones de

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i) \quad \text{y, por lo tanto}$$

$$\mathcal{H}\Psi^{\text{HP}} = E\Psi^{\text{HP}} \quad \text{y} \quad E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k$$

El producto de Hartree es una función de onda **NO CORRELACIONADA** de electrones que se comportarían como partículas independientes, que no interactúan entre sí y, por lo tanto

$$|\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N = |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \cdots |\chi_k(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N$$

Los electrones serían **DISTINGUIBLES!!** y la probabilidad de encontrar al electrón **1** en un volumen dx_1 , alrededor de \mathbf{x}_1 , y al electrón **2** en un volumen dx_2 , ...etc., es el producto de las probabilidades!!!: **partículas independientes** con función de onda **simétrica!**

El producto de Hartree (**HP**) **no respeta la indistinguibilidad de los electrones**, que exige que la función de onda electrónica cambie de signo ante la permutación de las coordenadas de 2 electrones. Por lo tanto, Ψ^{HP} no es antisimétrica.

3- Determinante de Slater

Supongamos el problema de 2 electrones (ejemplo; molécula de H_2 ; átomo de He).

Si armamos los 2 posibles PRODUCTOS DE HARTREE a partir de una base mínima (**cantidad mínima de funciones necesaria para describir las partículas, en este caso como son 2 electrones, la base mínima incluye 2 spin-orbitales**):

$$\Psi_{12}^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \quad ; \quad \Psi_{21}^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)$$

Cada uno de estos productos de Hartree distinguen a los electrones **1** y **2**. No respetan el principio de exclusión, pero su combinación antisimétrica **Sí** respeta la **INDISTINGUIBILIDAD** de los electrones:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2}(\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2))$$

Es el determinante de SLATER de 2 electrones en la base mínima formada por los spin-orbitales i y j . El factor $2^{-1/2}$ es de normalización. (ver que se trata del determinante de una matriz de 2×2)

Claramente ante la permutación de coordenadas de los 2 electrones la función de onda cambia de signo, y si $i=j$ ese determinante es **ZERO (2 electrones no pueden ocupar las mismas coordenadas)**:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad ; \quad \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

La generalización a **N electrones** es inmediata:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

$(N!)^{-1/2}$ es el factor de normalización.

El determinante de Slater representa N electrones ocupando N spin orbitales $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$ indistinguibles. Las filas del determinante representan electrones, y las columnas spin-orbitales ocupados. El intercambio de 2 filas cambia el signo del determinante porque significa el intercambio de coordenadas de esos electrones; el intercambio de 2 columnas produce un cambio de signo en el determinante; 2 columnas iguales significan que 2 electrones ocupan el mismo spin-orbital y por lo tanto el determinante es **ZERO**.

NOTACION rápida del determinante de SLATER de N electrones:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \quad ; \text{ o bien}$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i\chi_j \dots \chi_k\rangle$$

ambas expresiones corresponden a

la **DIAGONAL** de la matriz del determinante.

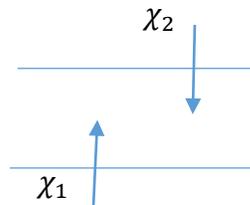
4- CORRELACION electrónica en el determinante de SLATER

Veamos el comportamiento del Determinante de Slater de 2 electrones en la densidad electrónica:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle \quad \text{con 2 electrones ocupando orbitales espaciales } \Psi_1 \text{ y } \Psi_2 \text{ con spines antiparalelos}$$

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)$$

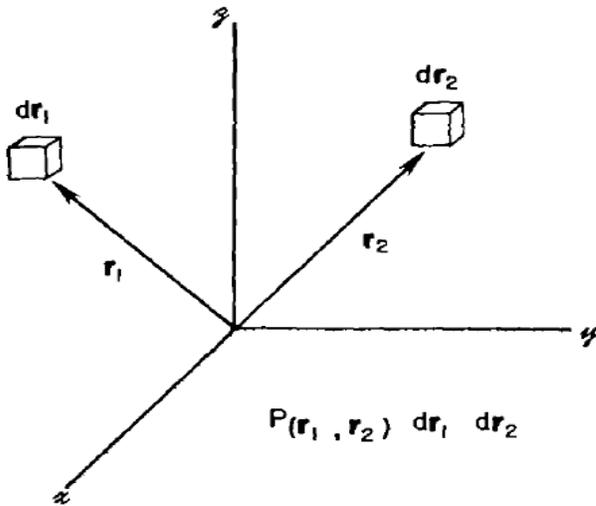


Los 2 electrones ocupan spin-orbitales diferentes. La probabilidad de encontrar simultáneamente un electrón en el volumen $d\mathbf{x}_1$ y otro en el $d\mathbf{x}_2$ es

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

Sea $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ la probabilidad de encontrar un electrón en $d\mathbf{r}_1$ alrededor de \mathbf{r}_1 y simultáneamente el otro en $d\mathbf{r}_2$ alrededor de \mathbf{r}_2 , es

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$



Si $\Psi_1 = \Psi_2$,

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \neq 0$$

Los electrones pueden ocupar el mismo orbital espacial con spines antiparalelos-

En cambio si ambos tienen el mismo spin, por ejemplo ambos son β

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 - [\psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_1^*(\mathbf{r}_2)] \}$$

y si $\Psi_1 = \Psi_2$,



$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0.$$

Los electrones con spin paralelo no pueden compartir también las coordenadas espaciales!!!

Hay un **agujero de FERMI** alrededor del electrón,

TAREA

Repetir la última sección para PRODUCTO DE HARTREE