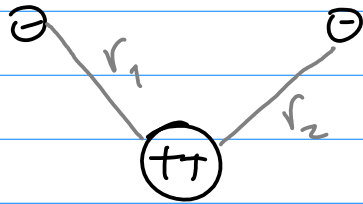


Átomos de varios electrones

Átomo de helio



$$H = \underbrace{\sum_{i=1,2} \left(\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right)}_{H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{H'}$$

- Se resuelve con métodos aproximados

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

Si no hubiera repulsión:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2)$$

- Con teoría de perturbaciones

energía de estado base $\rightarrow E_0 = -Z^2 + \frac{5}{8} Z$ a.u. = -2.75 a.u. unidades atómicas

- Con método variacional

función de prueba $\phi(r_1, r_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z_e(r_1+r_2)} = \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \psi_{1s}^{Z_e}(r_2)$

Z_e parámetro variacional

$$E_0 = -2.85 \text{ a.u.}$$

Usando una función de prueba con más parámetros

$$E_0 = -2.903\ 724\ 377\ 034\ 119\ 598\ 13 \text{ a.u.}$$

- Primer estado excitado

$$|n_1, l_1, n_2, l_2\rangle$$

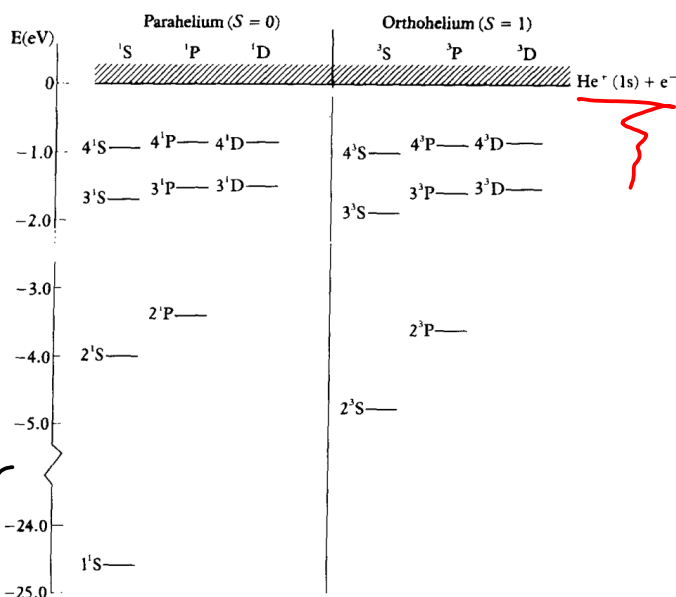
$$|n_2, l_2, n_1, l_1\rangle$$

Como los electrones son fermiones hay la función de onda total debe ser anti simétrica.
Como el estado completo incluye espín

$$\psi_{\text{espacial}}^{\text{sim}} \psi_{\text{espín}}^{\text{antisim}} \quad S=0 \text{ Parahelio}$$

$$\psi_{\text{espacial}}^{\text{antisim}} \psi_{\text{espín}}^{\text{sim}} \quad S=1 \text{ Orthohelio}$$

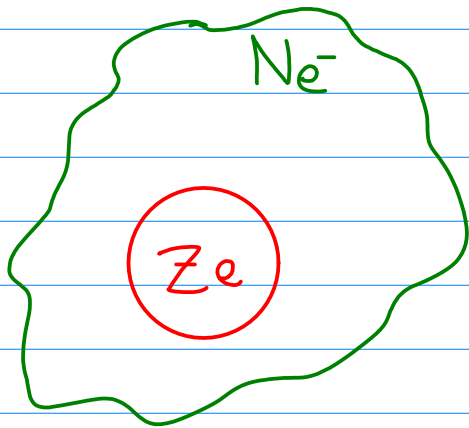
La configuración electrónica no contiene suficiente información para identificar unívocamente un nivel de energía.



6.2 The experimental values of the lowest energy levels of helium. The energy scale is chosen so that $E = 0$ corresponds to the ionisation threshold. The configuration of each level is of the form $1s\ n'l$. The doubly excited states (for example $2s\ n'l$) are at positive energies on this scale, within the $\text{He}^+(1s) + e^-$ continuum.

Más electrones.

- El punto de partida: aproximación de campo central.



1. E cinética y potencial respecto al núcleo
2. Repulsión coulombiana entre e^- .
3. E spin órbita $\vec{L} \cdot \vec{S}_j$
4. Efectos más pequeños:
 - $S_i \cdot S_j$
 - relativistas
 - radiativas (Lamb)
 - nuclear (hiperfino)

Ignoraremos 3 y 4 por ahora.

El hamiltoniano en unidades atómicas

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

- Debemos obtener una Ψ antisimétrica
- Pero olvidemos al espín por ahora.

$$H\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \begin{array}{l} \text{Ec. dif.} \\ \text{parcial} \\ 3N \text{ vars.} \end{array}$$

- No es separable

- No podemos usar teoría de perturbaciones.

$$\sum_j \frac{1}{r_{ij}} \gg -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{r_i}$$

- Para usar perturbaciones con $H = H_0 + H^1$ necesitamos un H_0 distinto a

$$\sum \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{r_i} \right)$$

Aproximación de campo central:

Partículas independientes sujetas a un potencial central resultado de promediar todas las interacciones.

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r)$$

¿Cómo es $V(r)$?

- Para $r_i \gg r_j \forall j \neq i$ Para los $N-1 e^-$
 $r_{ij} \approx r_i$

Así el potencial para el electrón i es

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{r_i} = -\frac{Z - N + 1}{r_i} \approx -\frac{1}{r_i} \quad \begin{array}{l} \text{átomo} \\ \text{neutro} \\ Z = N \end{array}$$

Para $r_i \ll r_j \quad \forall i \neq j$ el pot
toma la forma

$$-\frac{Z}{r_i}$$

En la parte intermedia es complicado.

- No hay un solo $V(r)$ que describa todos los estados

- Procastinamos cómo obtener $V(r)$ por ahora. Y suponemos que ya lo tenemos:

Teoría de Perturbaciones:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \underbrace{\sum_{j=1}^N V(r_j) - \sum_{i=1}^N V(r_i)}_{\text{CERO}}$$

$$H_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{separable})$$

$$H_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z}{r_i} + V(r) \right)$$

Con esto pasará que $H_1 \ll H_c$.

Paso 1: ignorando la perturbación

$H_c \Psi_c = E_c \Psi_c$ es separable

$$\Psi_c(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = U_{a_1}(\vec{r}_1) U_{a_2}(\vec{r}_2) \dots U_{a_N}(\vec{r}_N)$$

$a_i = (n_i, l_i, m_i)$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V(r) \right] U_{nlm}(\vec{r}) = E_{nl} U_{nlm}(\vec{r})$$

Ec. de Schrödinger de una partícula con potencial $V(r)$.

Por ser central

$$U_{nlm}(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \phi) R_{nl}(r)$$

$$E_c = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$$

Esto significa que la energía está determinada por

$$\{n_1, l_1, \dots, n_N, l_N\}$$

Esto es la justificación para el concepto de configuración electrónica de la tabla periódica

