

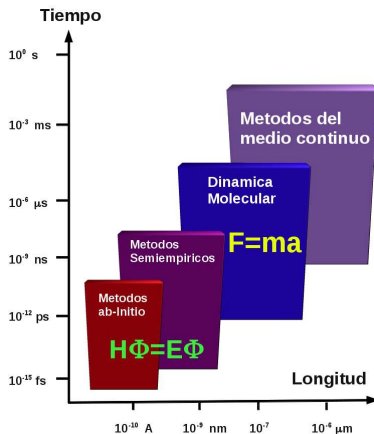
Inspira Crea Transforma

Métodos computacionales en cálculos de estructura electrónica

Jorge David

Universidad EAFIT
Escuela de Ciencias
Departamento de Ciencias Físicas
Ingeniería Física

Escala computacional



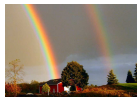
La ecuación de Schrödinger.

$$\hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi$$

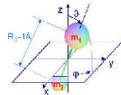
SI NOSOTROS PODEMOS
RESOLVER ÉSTA ECUACIÓN,
PODEMOS CONOCER TODO
ACERCA DEL SISTEMA.

Representación del hamiltoniano: \hat{H} .

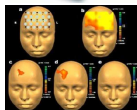
Espectrocoía Electrónica: Excita los electrones externos de los átomos.



Espectrocoía Microondas: Excita las rotaciones moleculares.



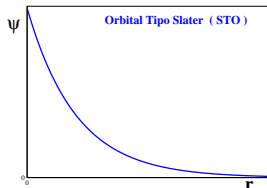
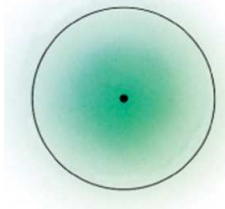
UV - visible: Excita las vibraciones moleculares.



Ecuación de Schrödinger



$\Psi \rightarrow$ Propuesta

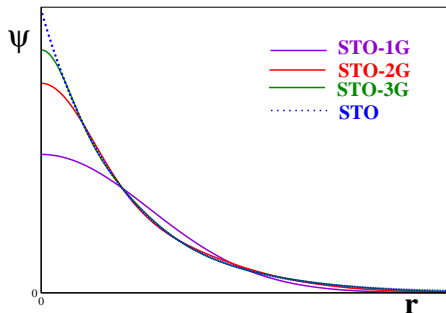


Densidad electrónica: $|\Psi|^2$ Función radial: $\Psi(r)$

Para el átomo de Hidrógeno, la solución analítica da como resultado una función (Orbital) Tipo Slater, el cual tiene la forma:

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

Representación del sistema cuántico: Ψ



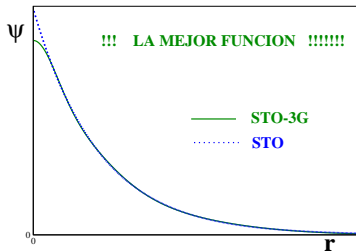
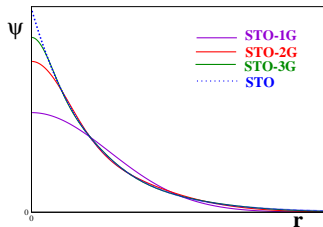
$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha_j}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_j r^2};$$

se desea expresar el sistema como:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^K c_i \phi_i(\mathbf{r})$$

La mejor función !!



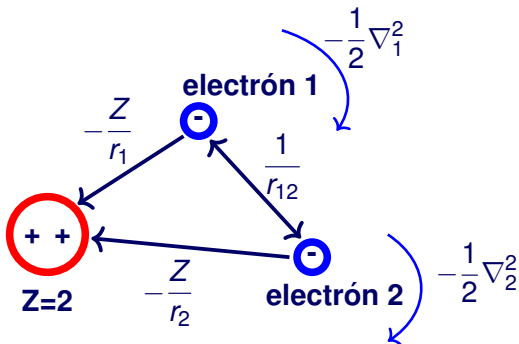
$$\psi_{\text{STO-3G}} = c_1\phi_1(\mathbf{r}) + c_2\phi_2(\mathbf{r}) + c_3\phi_3(\mathbf{r})$$

$$\psi_{\text{STO-2G}} = c_1\phi_1(\mathbf{r}) + c_2\phi_2(\mathbf{r})$$

$$\psi_{\text{STO-1G}} = c_1\phi_1(\mathbf{r})$$

Hamiltoniano de Schrödinger: \mathcal{H}

Ejemplo: Átomo de Helio.



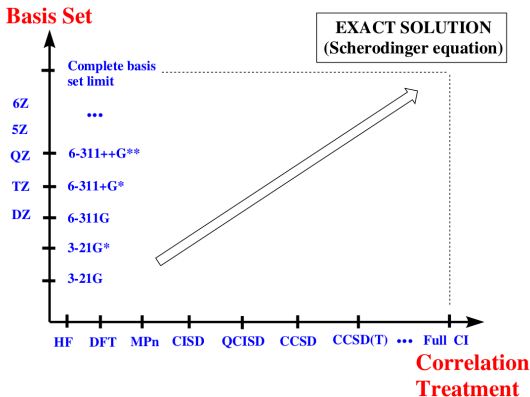
Ecuación de Schrödinger

El hamiltoniano más simple tiene la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1)$$

Nivel de teoría

Theory Level



Ejemplo: Molécula de H₂

El Hamiltoniano de dos núcleos y dos electrones (en a.u.) en la aproximación de Born-Oppenheimer:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}}$$

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{H}^{el.} + \frac{1}{R_{AB}}$$

$\mathcal{H}^{el.}$: es el hamiltoniano electrónico de la molécula,

R_{AB} : es la distancia entre los núcleos atómicos *A* y *B*.

Función de onda electrónica del H₂.

En el H₂ la función mínima corresponde a la asignación de un orbital 1s a cada átomo de H:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B}$$

donde r_A y r_B son las distancias de los electrones desde sus respectivos núcleos. Los OM que se construyen a partir de ϕ_1 y ϕ_2 son:

$$\psi_1 = N_1(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_2 = N_2(\phi_1 - \phi_2)$$

Distribución de los electrones.

Los dos electrones en el H_2 pueden ocupar los OM ψ_1 y ψ_2 de 6 diferentes formas, llamadas configuraciones electrónicas.

ψ_2	—	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$
ψ_1	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow	—
	$^1\chi_1$	$^3\chi_2$	$^3\chi_3$	χ_4	χ_5	$^1\chi_6$

Cada una de estas configuraciones es representada por un determinante de Slater.

Determinantes de Slater

$${}^1\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\psi_1\alpha)^1 & (\psi_1\alpha)^2 \\ (\psi_1\beta)^1 & (\psi_1\beta)^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^1 \psi_1^2 (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1)$$

$${}^3\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\psi_1\alpha)^1 & (\psi_1\alpha)^2 \\ (\psi_2\beta)^1 & (\psi_2\beta)^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha^1 \alpha^2 (\psi_1^1 \psi_2^2 - \psi_2^1 \psi_1^2)$$

$${}^3\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\psi_1\beta)^1 & (\psi_1\beta)^2 \\ (\psi_2\beta)^1 & (\psi_2\beta)^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta^1 \beta^2 (\psi_1^1 \psi_2^2 - \psi_2^1 \psi_1^2)$$

Determinantes de Slater

$${}^1\chi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\psi_2\alpha)^1 & (\psi_2\alpha)^2 \\ (\psi_2\beta)^1 & (\psi_2\beta)^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2^1 \psi_2^2 (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1)$$

$$\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\psi_1\alpha)^1 & (\psi_1\alpha)^2 \\ (\psi_2\beta)^1 & (\psi_2\beta)^2 \end{vmatrix}$$

$$\chi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\psi_1\beta)^1 & (\psi_1\beta)^2 \\ (\psi_2\alpha)^1 & (\psi_2\alpha)^2 \end{vmatrix}$$

Determinantes de Slater

Debido a problemas de conmutación, se puede construir una combinación lineal de χ_4 y χ_5 :

$${}^3\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_4 - \chi_5) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^1 \psi_2^2 - \psi_2^1 \psi_1^2) (\alpha^1 \beta^2 + \alpha^2 \beta^1)$$

$${}^1\chi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_4 + \chi_5) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^1 \psi_2^2 + \psi_2^1 \psi_1^2) (\alpha^1 \beta^2 - \alpha^2 \beta^1)$$

Energía total

La energía total E^T para cada una de las configuraciones electrónicas de la molécula de H_2 es:

$$E^T = E^E + \frac{1}{R_{AB}}$$

donde E^E es la energía electrónica,

$$E^E = \langle \Psi | \mathcal{H}^{ele.} | \Psi \rangle$$

Energía total

con Ψ determinante de Slater, tales como: $^1\chi_1$, $^3\chi_2$, $^3\chi_3$ y/o $^1\chi_6$
y cada función ψ_1 y ψ_2 es una combinación lineal de ϕ_1 y ϕ_2
que tienen la forma de:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}, \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B}$$

Energía total

entonces, la energía del estado basal de la molécula de H₂ es,

$$E^E = \langle {}^1\Psi_0 | \mathcal{H}^{ele.} | {}^1\Psi_0 \rangle \quad (2)$$

reemplazando el hamiltoniano electrónico $\mathcal{H}^{ele.}$:

$$E^E = \langle {}^1\Psi_0 | h(1) | {}^1\Psi_0 \rangle + \langle {}^1\Psi_0 | h(2) | {}^1\Psi_0 \rangle + \langle {}^1\Psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | {}^1\Psi_0 \rangle \quad (3)$$

reemplazando el orbital molecular del estado basal,

Energía total

$$E^E = \int \psi_g(\mathbf{1})h(\mathbf{1})\psi_g(\mathbf{1}) + \int \psi_g(\mathbf{2})h(\mathbf{2})\psi_g(\mathbf{2}) + \int \psi_g(\mathbf{1})\psi_g(\mathbf{2})\frac{1}{r_{12}}\psi_g(\mathbf{1})\psi_g(\mathbf{2})$$

es decir, La energía total E^T del estado singlete de la molécula de hidrógeno 1E_0 está dada por la expresión,

$${}^1E_0 = 2\mathcal{E}_{\sigma_g} + J_{\sigma_g, \sigma_g} + \frac{1}{|\mathbf{R}_{AB}|} \quad (4)$$

Energía total

donde

- ▶ \mathcal{E}_{σ_g} corresponde a la energía de un electrón.

$$\mathcal{E}_{\sigma_g} = \int \psi_g(\mathbf{1}) h(\mathbf{1}) \psi_g(\mathbf{1}) \quad (5)$$

- ▶ J_{σ_g, σ_g} representa el potencial de interacción promedio entre los dos electrones.

$$J_{\sigma_g, \sigma_g} = \int \psi_g(\mathbf{1}) \psi_g(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \psi_g(\mathbf{1}) \psi_g(\mathbf{2}) \quad (6)$$

Energía total

Además, se puede verificar que para los estados excitados, las energías totales son:

- ▶ Para el estado excitado triplete ${}^3\Psi_1$,

$${}^3E_1 = \mathcal{E}_{\sigma_g} + \mathcal{E}_{\sigma_u} + J_{\sigma_g, \sigma_u} - K_{\sigma_g, \sigma_u} + \frac{1}{|\mathbf{R}_{AB}|} \quad (7)$$

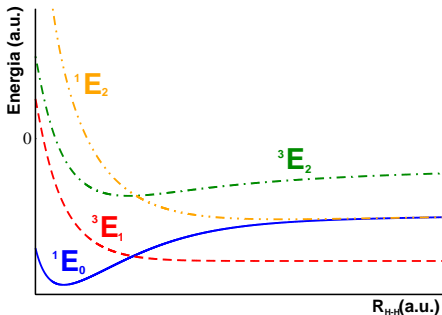
- ▶ Para el segundo estado excitado triplete ${}^3\Psi_2$,

$${}^3E_2 = \mathcal{E}_{\sigma_g} + \mathcal{E}_{\sigma_u} + J_{\sigma_g, \sigma_u} + K_{\sigma_g, \sigma_u} + \frac{1}{|\mathbf{R}_{AB}|} \quad (8)$$

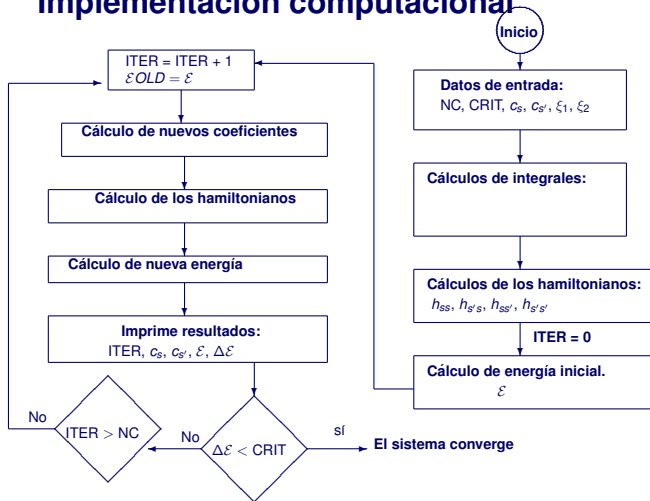
- ▶ y para el segundo estado excitado singlete ${}^1\Psi_2$,

Resultados computacionales




Los gráficos de las energías:



Implementación computacional



Bibliografía

-  Byron Frederick W., Fuller Robert W. *Mathematics of Classical and Quantum Physics*. Dover Edition, New York, 1992.
-  Arfken George., *Métodos Matemáticos para Físicos*. Editorial Diana, Mexico, 1981.
-  Dirac P.A.M., *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford, Oxford University Press.