

UNIDAD IV

ATOMOS POLIELECTRONICOS Y PROPIEDADES PERIODICAS

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM,
04510 México, D.F., México.

1. Introducción.

La existencia de la interacción coulombiana entre los electrones hace más difícil la solución de la ecuación de Schrödinger para los sistemas que contienen varios electrones.

La llamada aproximación orbital consiste en describir la función de onda como un producto de funciones dependientes cada una de las coordenadas de un solo electrón. Es posible entonces describir cada electrón por medio de una función de onda hidrogenoide que está caracterizada por los tres números cuánticos n, l, m , y la carga real Z del núcleo se reemplaza por un parámetro Z^* , ($Z^* < Z$) que juega el papel de carga nuclear efectiva.

El espín electrónico se puede tomar en cuenta introduciendo una función de espín que se puede desarrollar sobre la base de dos funciones, α y β , caracterizadas por un número cuántico de espín m , que vale $\pm 1/2$. El producto de un orbital y de una función de espín constituye un espín-orbital.

El Principio de Pauli aplicado a este caso particular estipula que dos electrones no pueden ser descritos por un mismo espín-orbital. Esta representación aproximada constituye la base de la descripción tradicional de la estructura electrónica de los átomos.

2. La ecuación de Schrödinger de un átomo de varios electrones.

El operador hamiltoniano de un átomo con n electrones, nombrados de 1 a n es :

$$H = \sum_i \left[\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

donde :

- el operador de energía cinética es una suma de términos monoelectrónicos $\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i$, Δ_i designa al laplaciano tomado con respecto a las coordenadas del electrón i.

- el operador de energía potencial comprende dos términos :

una suma sobre todos los electrones de los términos de atracción del núcleo y una suma sobre todos los pares de electrones ij (repulsión entre ellos).

El operador hamiltoniano se puede escribir de manera condensada usando unidades atómicas, definidas como :

unidad de masa = masa en reposo del electrón.

unidad de carga = e = valor absoluto de la carga del electrón.

unidad de energía = hartree.

unidad de momento lineal = h.

De esta manera la ecuación (1) se convierte en :

$$H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

El problema es entonces encontrar las funciones de onda $\phi(1, \dots, i, \dots, n)$, donde i representa a las tres coordenadas espaciales del electrón i, que son las funciones propias normalizadas de éste operador.

Es importante notar que debido a los términos $\frac{1}{r_{ij}}$, el problema ya no es separable, como sucedía con el átomo de hidrógeno simple. Se dice entonces que es un problema de n cuerpos.

Un método utilizado para encontrar la función de onda de un átomo con muchos electrones consiste en buscar una solución aproximada haciendo intervenir una función de onda monoelectrónica, bajo la forma simple de una función del tipo 1s modificada. El método se conoce como *método variacional*.

Por ejemplo, la función utilizada para el átomo de Helio sería :

$$\Phi(1, 2, Z^*) = \phi_1(1, Z^*) \phi_2(2, Z^*)$$

con

$$\phi_i(i, Z^*) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (Z^*)^{3/2} e^{-Z^* r_i / a_0}$$

El parámetro Z^* puede ser asimilado a una "carga nuclear efectiva" o "aparente" y traduce el hecho de que cada electrón que es atraído por el núcleo ($Z = 2$) es repelido por el otro electrón, y se comporta como si fuera atraído por un núcleo cuya carga Z^* fuera inferior a 2.

ATOMOS CON VARIOS ELECTRONES

El operador hamiltoniano en unidades atómicas es

$$H = \sum \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

la pregunta es como escogemos a la función de onda

$$\phi(1,2,\dots,i,\dots,n) = ?$$

Ejemplo: He

Solo tiene dos electrones y la función $\phi(1,2)$

El hamiltoniano es:

$$H = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

La ecuación de Schrödinger que se satisface es:

$$H\phi(1,2) = E\phi(1,2)$$

Si se desprecia en primera aproximación el término $1/r_{12}$, tendremos una función

$$\phi'(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)$$

que es solución de la ecuación asociada sin $1/r_{12}$,

se separan las ecuaciones de tal forma que se satisface:

$$-\frac{1}{2} \Delta_i \varphi_i - \frac{2}{r_i} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

y la energía total es:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

(electrones sin interacciones). En el estado base, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -2u.a.$

y la energía total es: $E = -4 u.a. = -108.8 \text{ eV}$,

si comparamos con $E_{\text{exp}} = -2.905 u.a. = -78.98 \text{ eV}$

vemos que hay mucha diferencia ($\approx 20 \%$).

MODELO CON CAPA NUCLEAR EFECTIVA

Teorema de variaciones: Si ψ es una función cualquiera, E_0 el valor propio más pequeño del operador H , entonces $\langle E \rangle \geq E_0$

$$\Phi(1,2,Z^*) = \varphi_1(1,Z^*)\varphi_2(2,$$

Con

$$\varphi_i(i,Z^*) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(Z^*)^{3/2}e^{-Z^*r_i}$$

Z^* (que valía 2 en el ejemplo anterior del He) la definimos como una "carga nuclear efectiva".

$\varphi_i(i,Z^*)$ verifica:

$$H(i,Z^*) = \varepsilon \varphi_i(i,Z^*)$$

Con $\varepsilon = -Z^{*2}/2$. El operador es ahora:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z^*}{r_i}$$

$$\text{Y obtenemos } \langle E(Z^*) \rangle = Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8}Z^*$$

Y evaluando el mínimo obtenemos $Z^* = 1.6875$

$$\text{Y finalmente } \langle E(Z^*) \rangle = -2.848 \text{ u.a.} = -77.46 \text{ eV}$$

$$\text{La energía electrónica total es } \begin{aligned} \langle E(Z^*) \rangle &= -2.848 \text{ u.a.} \\ \langle E_{\text{e\Phi}} \rangle &= -2.905 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

Y solo difieren en el 2 %.

El primer potencial de ionización es $I_1 = 0.848 \text{ u.a.} = 23.05 \text{ eV}$

$$I_1(\text{exp}) = 0.904 \text{ u.a.} = 24.06 \text{ eV}$$

Carga nuclear efectiva

La existencia de la interacción coulombiana entre los electrones hace más difícil la solución de la ecuación de Schrödinger para los sistemas que contienen varios electrones. La llamada aproximación orbital consiste en describir la función de onda como un producto de funciones dependientes cada una de las coordenadas de un solo electrón:

$$\psi(e_1, e_2, \dots, e_N) = \chi_1(e_1)\chi_2(e_2)\dots\chi_N(e_N) \quad (4.1)$$

donde χ_i denota un orbital atómico (OA) hidrogenoide que satisface la ecuación:

$$H\psi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (4.2)$$

Es posible entonces describir cada electrón por medio de una función de onda hidrogenoide que está caracterizada por los tres números cuánticos $\{n, l, m\}$, y la carga real Z del núcleo se reemplaza por un parámetro Z^* , ($Z^* < Z$) que juega el papel de carga nuclear efectiva:

$$Z^* = Z - \sigma$$

donde σ es la llamada constante de apantallamiento. El espín electrónico se puede tomar en cuenta introduciendo una función de espín que se puede desarrollar sobre la base de dos funciones, α y β , caracterizadas por un número cuántico de espín m , que vale $\pm 1/2$. El producto de un orbital y de una función de espín constituye un espín- orbital.

4.3 Reglas de Slater.

La carga nuclear efectiva se puede calcular restándole a la carga real Z una carga ficticia σ llamada *constante de apantallamiento*, de tal forma que:

$$Z^* = Z - \sigma \quad (4.3)$$

Esta constante debe depender del orbital ocupado por el electrón considerado. Slater propuso un método para calcular estas constantes. En primer lugar se separan los orbitales atómicos (OA) en diferentes grupos:

(1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), (4f), (5s,5p), etc.

La constante σ se calcula sumando las diferentes contribuciones σ de cada electrón, según las siguientes reglas:

- para un electrón que ocupe un OA 1s, el apantallamiento del otro electrón 1s es igual a 0.30

- para un electrón que ocupe un OA ns o np, el apantallamiento debido a otro electrón situado en un OA cuyo número cuántico principal es n' es:

$\sigma_i = 1$ si $n' < n - 1$ (apantallamiento total)

$\sigma_i = 0.85$ si $n' = n - 1$ (apantallamiento grande)

$\sigma_i = 0.35$ si $n' = n$ (apantallamiento débil)

$\sigma_i = 0$ si $n' > n$ (apantallamiento nulo)

- para un electrón que ocupe un OA nd o nf, el apantallamiento vale 0.35 para un electrón del mismo grupo y 1 para los electrones internos.

Estas reglas se resumen en la tabla siguiente:

	$n' < n-1$	$n' = n-1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	-	-	0.30	0
ns, np	1	0.85	0.35	0
nd, nf	1	1	0.35	0

TABLA I. Reglas de Slater para el cálculo de σ .

Ejemplo : átomo de fósforo ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$).

- un electrón 1s solo está apantallado por el otro electrón 1s:

$$\sigma_{1s} = 1 \times 0.30 = 0.30$$

- un electrón 2s o 2p está apantallado por los dos electrones 1s y por los otros siete electrones 2s ó 2p:

$$\sigma_{2s,2p} = 2 \times 0.85 + 7 \times 0.35 = 4.15$$

- los electrones 3s o 3p están apantallados por los dos electrones 1s, los ocho 2s o 2p y los cuatro 3s ó 3p:

$$\sigma_{3s,3p} = 2 \times 1 + 8 \times 0.85 + 4 \times 0.35 = 10.2$$

Las cargas efectivas resentedas por los diferentes electrones son pues:

$$Z_{\{1s\}}^* = 15 - 0.3 = 14.7$$

$$Z_{\{2s,2p\}}^* = 15 - 4.15 = 10.85$$

$$Z_{\{3s,3p\}}^* = 15 - 10.2 = 4.8$$

de donde se aprecia que la carga efectiva resenteda por los electrones de valencia es mucho menor que la resenteda por los electrones del core ó núcleo electrónico.