

Teoría de Hartree (átomos multielectrónicos) 41

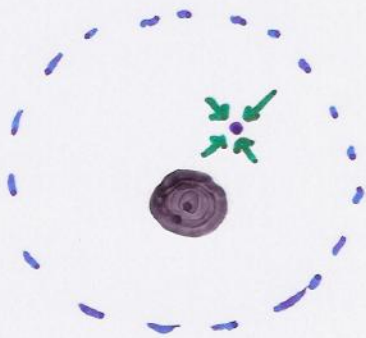
① Se asume que cada e^- se mueve independientemente en un potencial neto esféricamente simétrico, $V(r)$, donde:

r = coordenada radial del e^- con respecto al núcleo

$V(r)$ = potencial coulombiano atractivo del núcleo sobre el e^- (esféricamente simétrico) + potencial coulombiano repulsivo (esféricamente simétrico) que representa el efecto promedio de todas las interacciones repulsivas entre el e^- y el resto de los electrones ($Z-1$) del átomo.

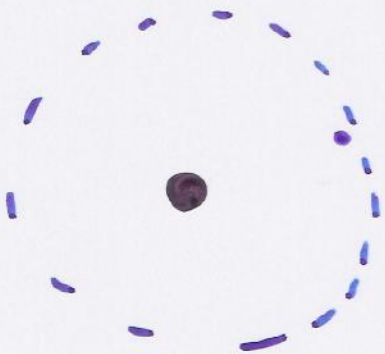
Casos extremos :

a) $r \rightarrow 0$



$$V(r) = - \frac{Zee}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

b) $r \rightarrow \infty$



$$V(r) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z-1)e^2}{r}$$

$$V(r) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \leftarrow \text{igual al de un átomo de hidrógeno}$$

¿Cómo se puede determinar $V(r)$ para un r intermedio?

Potencial auto-consistente

Se resuelve la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para un sistema de Z electrones que se mueven independientemente.

El potencial del átomo puede escribirse como la suma de Z potenciales netos idénticos, $V(r)$.

=> La ecuación de Schroedinger para el átomo puede ser separada en Z ecuaciones de Schroedinger independientes del tiempo que tienen la misma forma.

Cada una de las Z ecuaciones mencionadas anteriormente describe a un electrón moviéndose independientemente en un potencial neto.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, \theta, \phi) + V(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

(r, θ, ϕ) = coordenadas de un e^- Ψ = función de onda de un e^-

$V(r)$ = potencial neto "actuando sobre un e^- "

E = energía total de un e^-

La energía del átomo se la suma de Z energías extraídas cada una de una ec. de Schroedinger como la anterior :

$$E_{\text{átomo}} = E_{\alpha} + E_{\beta} + E_{\gamma} + \dots$$



La función de onda del átomo puede escribirse como la suma de productos de Z funciones de onda electrónicas independientes

$$\Psi_{\alpha}(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_{\beta}(r_2, \theta_2, \phi_2) \Psi_{\gamma}(r_3, \theta_3, \phi_3) \dots$$

Protocolo para encontrar el potencial neto o potencial auto-consistente de un e⁻ en un átomo :

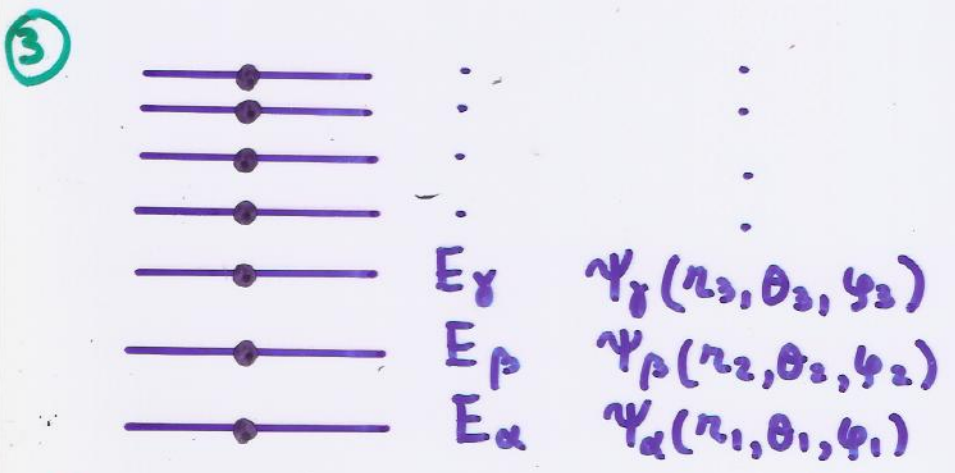
① Se propone un potencial neto

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} && r \rightarrow 0 \\
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} && r \rightarrow \infty \\
 & \nearrow V(r) && 0 < r < \infty \\
 & \text{Interpolación razonable}
 \end{aligned}$$

② Se resuelve $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi$ para un e⁻

=> Se obtienen autofunciones y autovalores

$$\begin{aligned}
 \Psi &: \rightarrow \Psi_\alpha(r, \theta, \phi), \Psi_\beta(r, \theta, \phi), \Psi_\gamma(r, \theta, \phi), \dots \\
 E &: \rightarrow E_\alpha, E_\beta, E_\gamma, \dots
 \end{aligned}$$



Para determinar el edo. base del átomo, los edos. cuánticos electrónicos se "llenan" de forma que se minimice la energía total del átomo y se satisfaga el Principio de Exclusión

④ Se construye la función de onda del átomo

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \Psi_\alpha(3) & \dots & \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) & \Psi_\beta(3) & \dots & \\ \Psi_\gamma(1) & \Psi_\gamma(2) & \Psi_\gamma(3) & \dots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

Se calcula la densidad de carga eléctrica electrónica
 $-e \Psi^* \Psi$

Se añade la densidad de carga eléctrica nuclear

⑤ Teniendo la densidad de carga eléctrica total $\rho(r)$ se utiliza la Ley de Gauss para obtener el campo eléctrico $\vec{E}(r)$.

Teniendo $\vec{E}(r)$ se puede obtener el potencial eléctrico asociado considerando

$$\vec{E} = - \frac{dV}{dr} \hat{r} \Rightarrow V(r) = - \int_{r_0}^r E dr$$

← referencia

⑥ El potencial que se obtiene en ⑤ no es necesariamente igual al propuesto en ①.

Si es apreciablemente diferente, se introduce el "nuevo" potencial en la ec. de Schroedinger y se ejecutan los pasos ②, ③, ④ y ⑤, hasta que el potencial que se introduce en el paso ② sea razonablemente igual al que se obtiene en el paso ⑤.

Este es el potencial denominado auto-consistente. Las funciones de onda calculadas con este potencial describen a los e⁻ en el estado base del átomo.

Resultados de la Teoría de Hartree

El potencial neto que actúa sobre cada e^- en la teoría de Hartree es esféricamente simétrico

\Rightarrow las autofunciones de Hartree para cada e^- pueden escribirse como:

$$\Psi_{nlm_l m_s} = R_{nl}(r) \Theta_{l m_l}(\vartheta) \Phi_{m_l}(\varphi) |m_s\rangle$$

Recordando al átomo de hidrógeno

$n=2 \Rightarrow l=0,1$ (Ver Tabla 7-2)

$$\Psi_{21-1}^* \Psi_{21-1} + \Psi_{210}^* \Psi_{210} + \Psi_{211}^* \Psi_{211} = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 e^{-2z/a_0} \left(\frac{zr}{a_0}\right)^2$$

$$\Psi_{200}^* \Psi_{200} = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 e^{-2z/a_0} \left(2 - \frac{zr}{a_0}\right)^2$$

\Rightarrow La suma de las densidades de probabilidad asociadas a valores específicos de n y l es esféricamente simétrica.

Para un átomo multielectrónico

Se cumple lo mismo si por cada valor de n y l , exist un e^- por cada valor de m_l .

Si quedaran estados cuánticos electrónicos asociados a ciertos valores de m_l desocupados, entonces la densidad de probabilidad, y por lo tanto la densidad de carga eléctrica electrónica no sería esféricamente simétrica.

Sin embargo, en el paso (4) de Hartree, ρ es esf. simét.

$$2(2\ell+1) P_{n\ell}(r)$$

$$P_{n\ell}(r) = r^2 R_{n\ell}^2(r)$$

número de estados cuánticos electrónicos asociados a un valor de n y un valor de ℓ ($m_\ell = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$)

densidad de probabilidad radial para un estado cuántico electrónico caracterizado por un valor de n y un valor de ℓ (e^- localizado en r)

= número de electrones con mismo n y ℓ
Ejemplo : Atomo de argón ($Z = 18$)

$n = 1$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$m_s = \pm 1/2$	$2e^-$
$n = 2$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$m_s = \pm 1/2$	$2e^-$
	$\ell = 1$	$m_\ell = -1, 0, 1$	$m_s = \pm 1/2$	$6e^-$
$n = 3$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$m_s = \pm 1/2$	$2e^-$
	$\ell = 1$	$m_\ell = -1, 0, 1$	$m_s = \pm 1/2$	<u>$6e^-$</u>
# total de $e^- \rightarrow$				$18e^-$

Figura 9-10 es $2(2\ell+1) P_{n\ell}(r)$ vs (r/a_0)

Figura 9-11 es $P(r)$ vs (r/a_0)

donde

$$P(r) = \sum_{n,\ell} 2(2\ell+1) P_{n\ell}(r)$$

densidad de probabilidad radial electrónica total en función de r

Argón \Rightarrow

$$P(r) = 2 P_{10}(r) + 2 P_{20}(r) + 6 P_{21}(r) + 2 P_{30}(r) + 6 P_{31}(r)$$

"
 probabilidad por unidad de longitud radial de encontrar a un e^- con coordenada radial r .

- $e P(r)$ = densidad de carga eléctrica electrónica ⁴⁷

Se usa en el paso (5) de Hartree para determinar $V(r)$ utilizando Ley de Gauss.

Ver Fig. 9-11 $P(r)$ vs r y $V(r)$ vs r

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} Z(r)$$

Notar

$$Z(r) \rightarrow Z \text{ cuando } r \rightarrow 0$$


$$Z(r) \rightarrow 1 \text{ cuando } r \rightarrow \infty$$

Definiendo CAPA

De la Fig. 9-10, se observa que las $P_{ne}(r)$ correspondiente a un valor particular de n son apreciables en el mismo rango de r .

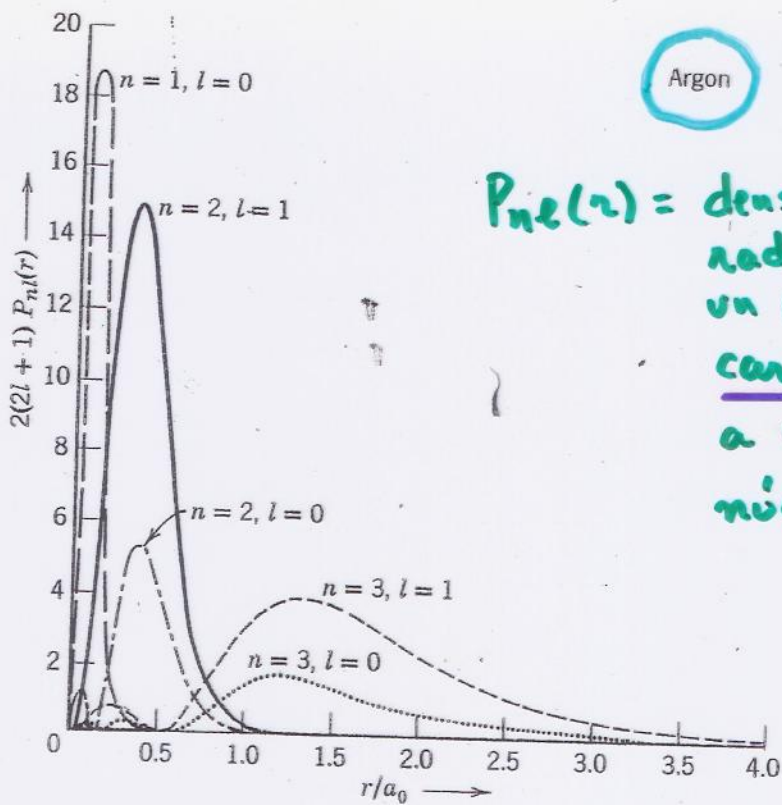
$\Rightarrow n$ define a una CAPA

$n = 1$	Capa K
$n = 2$	Capa L
$n = 3$	M
$n = 4$	N
$n = 5$	O
$n = 6$	P

 localizado alrededor del máximo de $P_{ne}(r)$

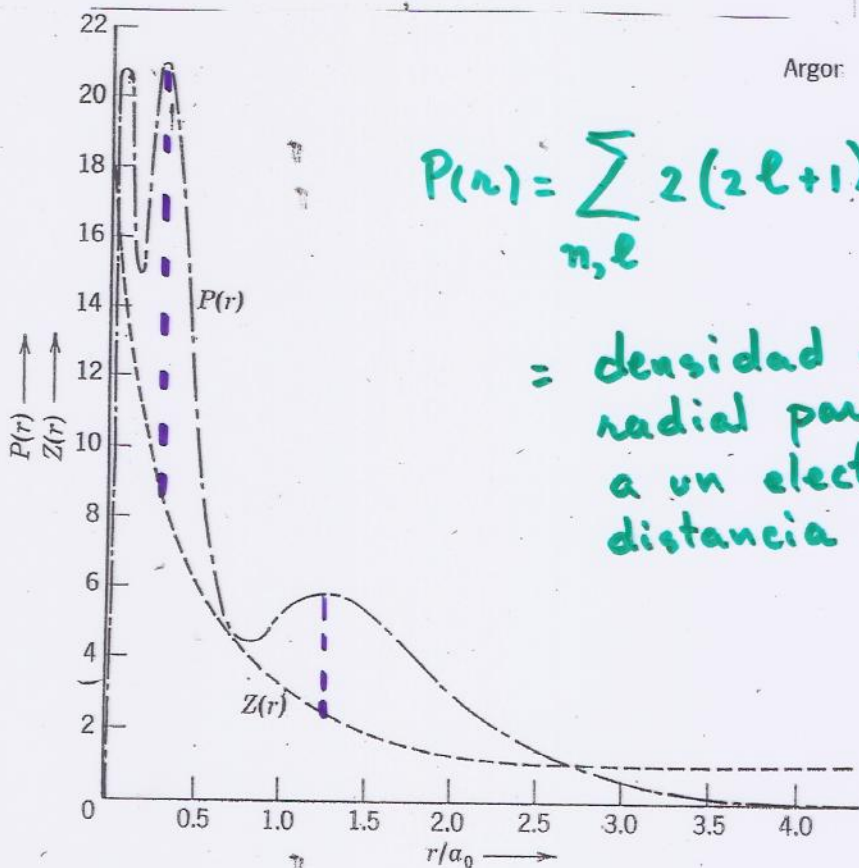
El rango de r mencionado anteriormente es muy pequeño comparado con r .

\Rightarrow Se puede pensar en que los electrones están distribuidos en capas esféricas de grosor muy pequeño



$P_{nl}(r)$ = densidad de probabilidad radial para encontrar a un e^- en un estado cuántico caracterizado por n y l a una distancia r del núcleo del átomo

FIGURE 9-10



$$P(r) = \sum_{n,l} 2(2l+1) P_{nl}(r)$$

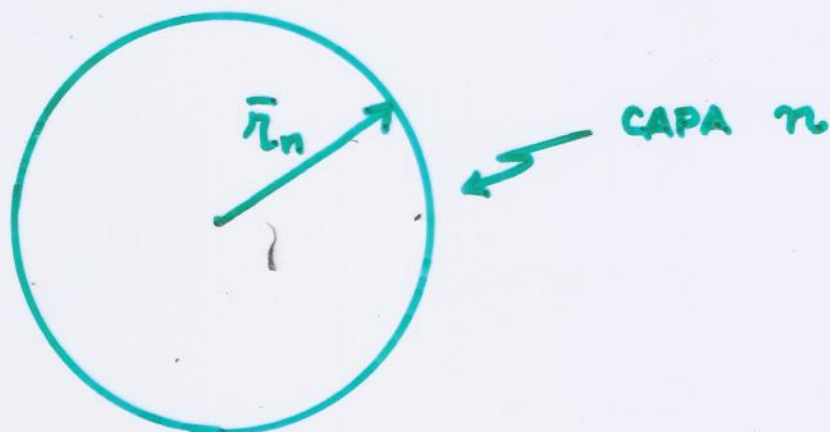
= densidad de probabilidad radial para encontrar a un electrón a una distancia r del núcleo

FIGURE 9-11

Cada capa esférica de radio \bar{r}_n encierra una carga eléctrica neta $Z_n = Z(\bar{r}_n)$ ←

48

Ver Fig. 9.11



$$\bar{r}_n = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r P_{ne}(r) dr$$

donde $r_{\min} < r < r_{\max}$ es el rango en r en el que las P_{ne} asociadas a un valor de n son apreciables

Descripción aproximada

El potencial neto que "siente" un e^- localizado en una capa n a una distancia r del núcleo ~~se aproxima a un potencial coulomb.~~

$$V_n(r) = - \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

De la Fig. 9-11 para el Ar $\Rightarrow Z_1 = 16 \quad Z_2 = 8 \quad Z_3 = 3$

Usando la fórmula de Energía total de un átomo hidrogenoide

$$E_n = - Z_n^2 \times \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

átomo de un electrón

$$\Rightarrow E_1 = -3500 \text{ eV} \quad E_2 = -220 \text{ eV} \quad E_3 = -14 \text{ eV}$$

(diferencia de $\sim 20\%$ con respecto a valores de T. Hartree)

Página de aclaratoria

$$\begin{aligned} P(r) &= \sum_{n,l} 2(2l+1) P_{nl}(r) \\ &= \sum_n \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) P_{nl}(r) \end{aligned}$$

$$\bar{r}_n \approx \int_{r_{\min}^n}^{r_{\max}^n} r \left(\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) P_{nl}(r) \right) dr$$

donde $r_{\min}^n < r < r_{\max}^n$ es el rango en r en el que son apreciables las cantidades $2(2l+1) P_{nl}(r)$ asociadas a un valor particular de n ($l=0, \dots, n-1$).

El potencial neto (energía potencial cuando el electrón está en la capa n , es decir, cuando r es un valor entre r_{\min}^n y r_{\max}^n , esto es, $r = \bar{r}_n$) viene dado por

$$V_n(\bar{r}_n) = - \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 \bar{r}_n}$$

$$Z_n = Z(\bar{r}_n) \leftarrow Z \text{ efectiva.}$$

Conclusión general

① En todos los átomos multielectrónicos

$$Z_1 \approx Z - 2$$

La capa $n=1$ contiene la carga del núcleo (Ze) y una carga electrónica aproximadamente igual a la de $2e^-$.

② En todos los átomos multielectrónicos

$$Z_n \approx n$$

si n corresponde a la capa más externa ocupada

Resultados importantes de la teoría de Hartree

a) El valor esperado de r para un átomo hidrogenoide a partir de las funciones de onda obtenidas de la ecuación de Schroedinger es:

$$\bar{r}_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

Para el átomo de hidrógeno en edo. base ($n=1, l=0, Z=1$)

$$\bar{r}_{\text{hidrógeno}} = 1.5 a_0$$

Para un átomo hidrogenoide:

(*) aprox. coulomb.

$$\bar{r} = \frac{\bar{r}_{\text{hidrógeno}}}{Z}$$

Para el e^- de la capa $n=1$ de un átomo multielectrónico tratado por T. Hartree $\bar{r} = \bar{r}_{\text{hidrógeno}} / Z_1$ (*)

50
=> El radio de la capa $n=1$ de átomos multielectrónicos es menor al de la capa $n=1$ del átomo de hidrógeno.

$$\bar{r} = \frac{\bar{r}_{\text{hidrógeno}}}{Z-2}$$

Esto se debe a que para capas cuyos n 's sean pequeños, el e^- siente el potencial atractivo del núcleo con poco apantallamiento electrónico.

Ejemplo: Argón $Z_1 = Z - 2 = 18 - 2 = 16$

$$\bar{r} = \frac{0.53 \text{ \AA}}{16} = 0.03 \text{ \AA}$$

(Ver Fig. 9.10
) Fig. 9.11)

$$b) E_{\text{hidrogenoide}} = - \frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

La energía de un e^- en la capa $n=1$ de un átomo multielectrónico cuya Z efectiva es $Z_1 = Z - 2$ (*)

$$\Rightarrow E \approx (Z-2)^2 E_{\text{hidrógeno}}$$

(*) aprox. coulomb.

Válido para Z no tan alto. Si Z es alto, existen efectos relativistas que aquí no se incluyen.

La energía de un e^- en la capa $n=1$ de un átomo multielectrónico es más negativa que la de un e^- en la capa $n=1$ del hidrógeno.

c) Los e^- de un átomo multielectrónico que están en las capas más externas están casi completamente apantallados del núcleo.

Estos e^- "sienten" una atracción coulombiana muy similar a la que "siente" el e^- de un átomo de hidrógeno.

Usando la descripción de Z efectivo para la capa más externa n

$$Z = Z_n \sim n$$

$$\Rightarrow \bar{r} \approx \frac{n^2 a_0}{Z_n} \approx n a_0$$

(*)

(*) aprox. coulomb. (de Z efectivo)

Para el Argón (Ver Fig. 9-10), el resultado anterior es dos veces mayor al resultado que se observa para $n=3$ en la Fig. 9-10.

A pesar del desacuerdo entre los resultados de la Teoría de Hartree y de la aproximación de Z efectivo, ambos resultados coinciden en:

El radio de la capa más externa aumenta muy lentamente al aumentar Z .

De la teoría de Hartree se desprende que este radio es ≈ 3 veces mayor para elementos de Z alto que para el átomo de hidrógeno (0.53 \AA)

\Rightarrow Los átomos de Z alto no son mucho más grandes que los de Z bajo.

La T. Hartree demuestra que cuando Z aumenta, las capas internas se contraen rápidamente.

d) La energía de un e^- localizado en la capa más externa de cualquier átomo es comparable con la energía del e^- del átomo de hidrógeno en edo. base

$Z = Z_n \approx n$ (Descripción de Z efectivo de los resultados de Hartree)

$$E \approx - \frac{\mu Z_n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = -13.6 \text{ eV}$$

Esto se debe al apantallamiento electrónico total que experimenta el e^- "más externo".

e) Como el Z efectivo cambia de

$$Z_1 = Z - 2 \quad \text{a} \quad Z_n \approx n \quad (n \text{ grande})$$

y como $E \propto \frac{1}{n^2}$

entonces la energía total de un e^- en un átomo multielectrónico aumenta (se hace más positiva) más rápidamente cuando n es pequeño y aumenta que cuando n es grande y aumenta.

\Rightarrow La energía del e^- no puede ser positiva pues el e^- está enlazado.

Descripción más precisa de la Teoría de Hartree 53

La energía total del átomo de un electrón no depende del número cuántico l (solo depende de n si se desprecia la interacción spin-orbita).

Why? Porque la interacción entre el e^- y el núcleo es coulombiana, $V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, sin apantallamiento electrónico.

En un átomo multielectrónico, cada e^- experimenta un potencial $V = V(r)$ que no es proporcional a $-\frac{1}{r}$, porque existe apantallamiento electrónico y esto implica que la energía de cada e^- depende de l (y también de n).

Además, si se desprecia la interacción spin-orbita y otras interacciones menos intensas, la energía de cada e^- no depende de m_l (el cual determina la orientación de la orbita del e^-) ni tampoco de m_s (el cual determina la orientación del spin).

Los resultados exactos obtenidos a partir de la teoría de Hartree muestran que la energía de cada electrón es más negativa que la energía que se obtiene a partir de la ecuación:

$$E = -\frac{\mu Z_n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

donde Z_n se ha interpretado como el Z efectivo de la capa n y $Z_n e$ es la carga nuclear con la que efectivamente interactúa un e^- de la capa n después de considerar el apantallamiento electrónico.

La discrepancia entre los resultados exactos de la Teoría de Hartree y los de la descripción basada en el Z efectivo de cada capa n es mayor para $l=0$ y disminuye progresivamente a medida que l aumenta.

En la teoría de Hartree, la energía de cada e^- se escribe $E_{n,l}$.

La explicación de la dependencia en l de la energía de cada e^- en un átomo multielectrónico se debe al comportamiento de la densidad de probabilidad de cada e^- ($\psi\psi^*$) cuando $r \rightarrow 0$ (Cerca del núcleo del átomo).

Se demuestra (Ver Eisberg - Resnick, Sección 9-6) que para átomos multielectrónicos, la densidad de probabilidad electrónica cumple con

$$\psi^*\psi \propto r^{2l} \quad \text{si } r \rightarrow 0$$

\Rightarrow la probabilidad de encontrar a un e^- con $l=0$ cerca del núcleo es mayor que la de un e^- con $l=1$, y así sucesivamente.

"La descripción de Z efectivo supone que cada electrón se queda en su capa". ¿Que significa esto? Fig. 9-10

Sin embargo, hay cierta probabilidad de que el e^- "se salga de su capa" y se acerque al núcleo. En este caso, el e^- siente el potencial del núcleo casi sin apantallamiento electrónico y entonces su energía potencial, y por lo tanto su energía total es mucho más negativa que cuando el e^- "está en su capa".

El e^- también ocasionalmente puede encontrarse en una región cuyo r es mayor que el radio de su capa r_n .

En este caso, la energía potencial es menos negativa que cuando el e^- está en su capa.

El efecto neto de que el e^- haga incursiones hacia $r \rightarrow 0$ y hacia $r \rightarrow \infty$ (o $r \gg r_n$), es decir que el e^- "se salga de su capa", es hacer que el valor esperado de la energía potencial del e^- sea más negativo que el valor de la energía potencial esperada si el e^- "permaneciera en su capa".

Como hemos visto que la probabilidad de encontrar a un e^- con $l=0$ es mayor que la de un e^- con $l=1$ cerca del núcleo ($r \rightarrow 0$), entonces para un valor dado de n , la energía de un e^- con $l=0$ es más negativa que la de un e^- con $l=1$, y esta a su vez más negativa que la de un e^- con $l=2$, and so on.

\Rightarrow La energía de cada e^- en un átomo multielectrónico depende de n y l (E_{nl}).

Para capas externas con valores de n grandes, es posible que E_{nl} dependa "muy suavemente" de n y sea más sensible al valor de l .

Al contrario, para átomos de un e^- no existe dependencia de la energía del e^- con respecto a l porque el e^- nunca experimenta apantallamiento electrónico, siempre siente al potencial del núcleo completo y el valor esperado de su energía potencial no depende de l .

Definición de sub-capas:

Por todo lo dicho anteriormente es conveniente introducir la definición de sub-capas como sigue:

Cada capa n está compuesta por un número de sub-capas. Cada sub-capas está identificada por el número l .

Todos los electrones que existen en una sub-capas tienen los mismos valores de n y l y por lo tanto tienen la misma energía si se desprecia la interacción spin-orbita y otras interacciones débiles, como se hace en la aproximación de Hartree.

Todos los electrones que existen en una sub-capas (n, l) tienen la misma densidad de probabilidad radial $P_{nl}(r)$.