

L. J.
10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

UN MODELO PARA CALCULAR
ENERGIAS ATOMICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
JOSE JESUS CASILLAS PELLAT

MEXICO, D. F.

1986



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTRODUCCION.

Cuando los físicos de principios del siglo xx, la mayor parte de ellos partidarios del determinismo mecanicista, se enfrentaron a problemas como el de la radiación del cuerpo negro, que llevaba, con suposiciones clásicas y el teorema de la equipartición de la energía a resultados totalmente contradictorios a los experimentales, se empezó a vislumbrar que la física hasta entonces conocida no era capaz de proporcionar una explicación satisfactoria para este y otros problemas, como es el caso del átomo de hidrógeno, en el cual, aunque el maestro Balmer y el espectroscopista Rydberg habían encontrado, en el siglo pasado, fórmulas empíricas que predecían correctamente las longitudes de onda de sus líneas espectrales, todo intento para fundamentarlas teóricamente había fracasado. Fue precisamente el interés por explicar la estructura de los átomos y sus propiedades físicas una de las causas que dió nacimiento a la mecánica cuántica.

Se puede decir que ésta teoría surge en 1900, cuando Max Planck sugirió, por vez primera, una hipótesis cuántica. En 1905, Albert Einstein generalizó la misma para incluir el efecto fotoeléctrico; y en 1913, Niels Bohr la aplica con éxito al átomo de hidrógeno, lograndose así el primer avance significativo en la comprensión de la dinámica de las partículas atómicas. Finalmente, en 1926-1927 Werner Heisenberg, con la mecánica matricial y Erwin Schrödinger, con su mecánica ondulatoria, formulan de manera diferente (aunque equivalente) e independiente ecuaciones matemáticas que contienen una descripción correcta y adecuada de esta teoría.

A partir de entonces, la mecánica cuántica ha sufrido un acelerado desarrollo y se ha utilizado para todo tipo de cálculos. Sin embargo, las matemáticas que rigen la ecuación de Schrödinger están lejos de ser simples y solo en unos cuantos casos aislados se encuentran soluciones exactas para esta ecuación. Esto ha originado que se hayan creado numerosos métodos aproximados para resolver problemas concretos, encontrándose entre ellos, principalmente, el método perturbativo, el método variacional de Raleigh-Ritz, el método autoconsistente de Hartree-Fock, el método estadístico de Thomas-Fermi y, en casos más específicos, los métodos de apantallamiento. Todos éstos serán descritos brevemente en el siguiente capítulo, enfocados al problema del cálculo de la energía total del estado fundamental de los átomos.

El objetivo del presente trabajo es presentar un modelo atómico sencillo que permite calcular energías totales (energía del estado fundamental) con una precisión razonablemente buena dada la simplicidad del modelo, y que permite hacer estos cálculos incluso mediante papel y lápiz.

El trabajo consta de tres capítulos; en el primero se describen brevemente los modelos atómicos más sencillos y los métodos aproximados de cálculo de soluciones a la ecuación de Schrödinger; en el segundo se exponen algunas ideas de los modelos de apantallamiento; en el tercero se desarrolla el modelo propuesto basado en un modelo de capas con orbitales electrónicos de tipo hidrogenoide y suposiciones simplificadoras; y, finalmente, las conclusiones del presente trabajo. Se incluyen además un par de apéndices con algunas demostraciones auxiliares y un listado del programa en BASIC con el cual se generaron los resultados presentados en el capítulo tres.

CAPITULO 1.

PRIMEROS MODELOS ATOMICOS.

A finales del siglo pasado, ya se habia descubierto el electrón, así como la radioactividad y las partículas alfa, beta y gamma. Durante los primeros 10 años de nuestro siglo se empezó a formar una concepción de la estructura atómica. Primero se postuló un modelo que consistía en imaginar a los electrones (casi puntuales) inmersos en una distribución uniforme de masa y de carga positiva. Este modelo, sugerido por J. J. Thomson, fue conocido como el modelo del "Budín con pasas".

En 1911, Rutherford, al analizar los experimentos de dispersión de partículas alfa por materia, concluyó que los resultados eran explicables por fuerzas repulsivas que fueran como el inverso del cuadrado de la distancia (fuerzas electrostáticas) para distancias del orden de 10^{-12} cm., las cuales eran demasiado pequeñas comparadas con las dimensiones calculadas de los átomos, que eran del orden de 10^{-8} cm.

La consecuencia lógica de estos resultados fue la creación de un modelo atómico con un núcleo pequeño de carga positiva, que contenía la mayor parte de la masa, rodeado de electrones moviéndose alrededor de él. Sin embargo, ese modelo mostraba algunas inconsistencias; por ejemplo, los electrones circundantes eran cargas en movimiento acelerado y, de acuerdo a las leyes de Maxwell, debían radiar energía. Luego, el electrón perdería energía cinética y eventualmente, caería al núcleo, con la consecuente destrucción del átomo, cosa que desde luego no sucede.

Estas dificultades fueron abordadas por N. Bohr en 1913, proponiendo un modelo semiclásico del átomo. Bohr basó su modelo en las siguientes suposiciones:

- I.- Un electrón en un átomo puede moverse entorno al núcleo en ciertas órbitas circulares (o estados estacionarios), sin emitir radiación.
- II.- Los estados estacionarios permitidos son aquellos para los cuales el momento angular orbital del electrón es igual a un múltiplo entero de \hbar ; es decir $L = mvr = n\hbar$, con $n = 1, 2, 3, \dots$ y h la constante de Planck, o bien dentro de la formulación de Sommerfeld

$$L = \int_0^{2\pi} p r d\theta.$$

- III.- Cuando un electrón "brinca" de una órbita, caracterizada por una energía $E(n)$, a otra, caracterizada por una energía $E(m)$, se emite (o absorbe) una cantidad de energía $h\nu$ tal que $h\nu = E(m) - E(n)$.

De acuerdo a la mecánica clásica, si se supone al electrón en una órbita circular de radio r alrededor del núcleo del átomo de hidrógeno, con una velocidad lineal v , éste experimenta una aceleración centrípeta igual a v^2/r , la cual debe ser igual a la atracción electrostática, que en unidades cgs es e^2/r^2 . Por lo tanto se cumple que:

$$mv^2/r = e^2/r^2. \quad (1.1)$$

De aquí se obtienen los siguientes valores para la energía cinética $T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}e^2/r$, la energía potencial $V = -e^2/r$, la energía total $E = T + V = -\frac{1}{2}e^2/r$ y el momento angular $L = mvr = \hbar n$. En este punto se usa la condición de cuantización de Bohr, $mvr = \hbar n/2\pi$, sustituyéndola en las ecuaciones de la energía total, y despejando el radio se obtiene

$$r = \alpha n^2 ;$$

$$E = -I / n^2 ; \quad (1.2)$$

donde α e I son dos constantes conocidas como radio de Bohr y energía de ionización del hidrógeno respectivamente.

Estos resultados permitieron explicar la formula de Balmer, ya que un electrón al pasar de un estado con momento angular $m\hbar / 2\pi$ a otro con $m'\hbar / 2\pi$ debería perder una energía $E^2 = E(1/m^2 - 1/m'^2)$ como lo predecían estas formulas.

Este modelo fue refinado por el mismo Bohr y Sommerfeld para incluir órbitas elípticas y efectos relativistas. Sin embargo, este modelo tenía suposiciones ad hoc para explicar algunos resultados experimentales y se preveía su abandono cuando surgiese una teoría más completa.

El advenimiento de la ecuación de Schrödinger proporcionó una teoría general que entre otras cosas permitió calcular otras propiedades del átomo de hidrógeno. Al tratar de aplicarla a problemas más complejos, como átomos con más de un electrón ó potenciales menos simples, se encontró que la ecuación de Schrödinger no era separable, lo cual llevó a la creación de métodos de solución aproximados.

Uno de estos métodos es el variacional. En él se calcula el valor promedio del operador hamiltoniano para cierta función u , (llamada función de prueba), y ésta se varía hasta encontrar valores de u que hagan estacionario al valor medio del hamiltoniano, es decir que pequeños cambios en u no hagan cambiar al valor medio del hamiltoniano sino en cantidades de segundo orden (del orden de $(\delta u)^2$). Este método proporciona, en casos sencillos, buenos resultados y dependiendo del número de parámetros sobre los que se haga variar la función de prueba y de un diseño adecuado de ésta se obtienen resultados bastante satisfactorios; por ejemplo, para el átomo de helio se obtienen los siguientes resultados:

| Energía de Ionización (experimental) | Un parámetro | Muchos parámetros |
|---|--------------|-------------------|
| 0.90372 ua | 0.85 ua | 0.90369 ua |

siendo una la abreviación de unidades atómicas. En el caso de un parámetro, es interesante notar que dicho parámetro sea la carga efectiva que sentirían cada uno de los dos electrones. Es pertinente en este punto aclarar un poco los valores de las unidades que se utilizan a lo largo del trabajo. A esta escala energética las unidades más comunes son el electrón-volt (eV), el Rydberg, y los Hartrees o unidades atómicas; el valor de estas unidades es para el eV, la energía que necesita un electrón para vencer un potencial de un volt; el Rydberg corresponde a la energía total de ionización del átomo de hidrógeno, que tiene un valor de 13.6 eV, y fue originalmente considerada como la unidad atómica, definición que se dejó finalmente para los Hartrees los cuales tienen un valor de 27.2 eV.

Otro de los métodos más utilizados es el basado en la teoría de perturbaciones. Este método tiene una aplicación exitosa en el caso de que el problema planteado se pueda considerar como una modificación pequeña a un problema cuya solución se conoce.

Supongamos que conocemos la solución a la ecuación de Schrödinger para un problema cuyo Hamiltoniano es H_0 ; consideremos ahora el problema de un nuevo Hamiltoniano $H' = H_0 + V$ donde el potencial V es pequeño en comparación con H_0 y puede ser debido a cualquier tipo de interacción interna o externa con el sistema original, (ej. un electrón en un campo magnético externo de baja intensidad). Si H' se parece mucho a H_0 , (V pequeño) es razonable esperar que las soluciones de H' se parezcan a las soluciones de H_0 , salvo por algunas pequeñas correcciones debidas a la perturbación; esta idea es la que maneja la teoría de perturbaciones. Es sencillo demostrar (aunque laborioso), desarrollando la función perturbada en serie de un conjunto completo de eigenfunciones del problema no perturbado, que si se considera $E_0 \psi_0 = H_0 \psi_0$ la ecuación del problema no perturbado y $E' \psi' = H' \psi'$ la ecuación del problema perturbado, con $H' = H_0 + V$, entonces $E' = E_0 + \delta E + \delta E^2 + \dots$, y los valores de δE y δE^2 que se obtienen son respectivamente (caso no degenerado):

$$\delta E = \langle n | V | n \rangle \quad (1.3)$$

y

$$\delta E^2 = \sum_{k \neq n} C(n,k) \langle n | V | k \rangle \quad (1.4)$$

7

donde $C(n,k)$ son los coeficientes que se obtienen al desarrollar la función de onda en términos de las eigenfunciones del problema no perturbado.

Algunos ejemplos prácticos donde se puede trabajar con este método y obtener resultados aceptables son el efecto Stark, el electrón en un campo magnético débil, el oscilador no armónico, etc.

Encontrar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para átomos con más de un electrón es imposible. Sin embargo, el hecho de que se hallan encontrado soluciones aproximadas para el átomo de helio, llegandose al grado de obtener resultados que caen dentro del error experimental, ha convencido a los físicos de que la ecuación de Schrödinger para el problema de muchos cuerpos es un buen punto partida para atacar átomos más complejos; sin embargo, los métodos usados con el helio (método variacional con varios parámetros, método perturbativo), se vuelven muy complicados al tratar de aplicarlos en átomos con más de dos electrones, lo cual obliga a buscar soluciones más simples.

LOS METODOS DE HARTREE Y HARTREE-FOCK.

Uno de los métodos simplificadores es el conocido como método del campo autoconsistente. En él se supone que cada electrón se mueve en un potencial promediado proveniente del núcleo y los electrones del átomo; se resuelve la ecuación de Schrödinger para un electrón dado moviéndose en el potencial propuesto, lo cual no es muy difícil dada la simetría esférica del problema. Se elige la función para el número cuántico deseado (basados en suposiciones externas al modelo que pueden ser por ejemplo funciones del tipo Thomas-Fermi, o bien estimaciones burdas basadas en datos experimentales), y se busca la densidad de carga que proviene de este electrón; de esta manera se construye la densidad total de carga del átomo y se encuentra el potencial correspondiente por métodos electrostáticos. Este nuevo potencial calculado debe coincidir con el que se propuso al resolver la ecuación de Schrödinger, en el caso que este fuera el campo autoconsistente. Hartree, quien propone un procedimiento iterativo para determinar el campo autoconsistente. Este se basa en

proponer funciones de prueba que esperaba fueran parecidas a las autoconsistentes y a partir de ellas calculaba las densidades de carga y los potenciales asociados. Luego resolvía la ecuación de Schrödinger para estos potenciales y obtenía como resultado final funciones de onda que desde luego no coincidían con las propuestas originalmente, pero encontró que si repetía sucesivamente el proceso tomando cada vez como funciones iniciales el resultado final del anterior ciclo de cálculos, entonces esta sucesión de funciones era convergente y, de hecho, convergía al campo autoconsistente.

En un campo esférico, la función de onda de un electrón es muy similar a las funciones hidrogenoides. De hecho la dependencia angular es la misma y solo difieren en su dependencia radial. Sin embargo, en el esquema que hasta ahora se ha planteado, tal parece que el electrón "siente" (se ve afectado por) su propia distribución de carga. Esto llevaría a resultados contradictorios con los resultados electrostáticos para el caso de orbitales electrónicos muy grandes ya que se predice un potencial que es muy cercano a cero, en vez de la proporcionalidad con $-1/r$ como predice la electrostática. La manera como salva Hartree este inconveniente en su método es simplemente omitiendo la contribución de la carga del propio electrón al calcular el potencial efectivo correspondiente. Sin embargo esto implica el tener que resolver la ecuación de Schrödinger con potenciales diferentes para cada electrón, lo cual complica el cálculo. La corrección a este efecto se conoce como la corrección de autoenergía.

En otros métodos derivados de éste, la misma corrección se hace usando otras técnicas; entre ellas mencionamos la del hoyo de Fermi, sin entrar en mayor detalle (una breve discusión al respecto se puede encontrar en el libro de Slater citado en la bibliografía). Se puede considerar que que incluso con estas correcciones éste método sigue siendo un modelo de campo central y de partículas independientes, dado que el potencial se considera estrictamente radial y la interacción interelectrónica se considera como una variación al potencial radial.

Como resultado final del método autoconsistente se obtiene una función de onda para el problema de muchos electrones escrita como el producto de los orbitales o funciones de estado de todos los electrones del átomo; los requerimientos cuánticos de antisimetría (principio de exclusión de Pauli) demandan que en vez de utilizar simplemente el

producto de los orbitales se utilice un producto "antisimetrizado", es decir una función de tipo determinantal. Las anteriores suposiciones, aunque en este caso resultan adecuadas, no tienen por que llevar a la verdadera función de estado, dado que el modelo no refleja la verdadera estructura atómica. En este punto es factible utilizar el principio variacional, por ejemplo variando cada uno de los funcionales orbitales, de manera que se minimice la energía total del sistema y, de hecho, este es el procedimiento que se sigue en la práctica y de él se derivan en el caso de usar la función producto de los orbitales, el método de Hartree y, en el caso de usar la función determinantal, el método de Hartree-Fock.

Desde luego aún se pueden encontrar variaciones más refinadas de los métodos anteriormente descritos. Por ejemplo, una corrección que es importante apuntar es sin duda la corrección relativista, la cual tiene que ver con el aumento de la masa de los electrones de las capas electrónicas más internas. Sin embargo, no es el objetivo del presente trabajo el presentar un análisis más detallado de estos tópicos. Para concluir se incluye la tabla 1.1 que muestra, para el intervalo de átomos en que se cuenta con valores confiables de su energía total y varias columnas que corresponden a los valores calculados por el modelo de Hartree-Fock contra los experimentales, indicando la llamada "energía de correlación" que no es más que la diferencia entre el valor experimental y el valor calculado, junto con algunas otras cantidades derivadas de esto que son de interés físico.

| Z | ATOMO | ENERGIA H-F | ENERGIA DE CORRELACION | ERROR FRACCIONAL | ENERGIA DE CORRELACION /ELECTRON |
|----|-------|-------------|---------------------------|---------------------|--|
| 1 | H | -0.50 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 2 | He | -2.861679 | -0.042404 | 0.01465 | 0.02102 |
| 3 | Li | -7.432726 | -0.0453 | 0.00611 | 0.0151 |
| 4 | Be | -14.57302 | -0.0944 | 0.00650 | 0.0236 |
| 5 | B | -24.52905 | -0.109 | 0.00443 | 0.0218 |
| 6 | C | -37.68861 | -0.146 | 0.00382 | 0.0243 |
| 7 | N | -54.40091 | -0.188 | 0.00345 | 0.0269 |
| 8 | O | -74.80936 | -0.258 | 0.00345 | 0.0323 |
| 9 | F | -99.40929 | -0.324 | 0.00325 | 0.0360 |
| 10 | Ne | -128.5470 | -0.398 | 0.00310 | 0.0398 |
| 11 | Na | -161.85889 | -0.403 | 0.00250 | 0.0366 |
| 12 | Mg | -199.61461 | -0.447 | 0.00225 | 0.0375 |
| 13 | Al | -241.87665 | -0.482 | 0.00200 | 0.0371 |
| 14 | Si | -288.85429 | -0.522 | 0.00181 | 0.0373 |
| 15 | P | -340.71871 | -0.561 | 0.00164 | 0.0374 |
| 16 | S | -397.50476 | -0.640 | 0.00161 | 0.0400 |
| 17 | Cl | -459.48197 | -0.712 | 0.00156 | 0.0419 |
| 18 | Ar | -526.81743 | -0.791 | 0.00151 | 0.0439 |

 TABLA 1.1 (Hartrees)

EL MODELO DE THOMAS-FERMI.

Este método está basado en la teoría de Fermi-Dirac para un gas de electrones. En él se supone que el potencial electrostático $V(r)$ en un átomo tiene una variación suficientemente lenta a lo largo de una distancia correspondiente a la longitud de onda de los electrones como para que pueda haber muchos de ellos dentro de un volumen tal que el potencial no cambie sensiblemente a lo largo de este volumen. En estas condiciones se puede aplicar un tratamiento estadístico a los electrones usando precisamente la teoría de Fermi-Dirac.

La condición de variación lenta del potencial radial hace que este enfoque no proporcione buenos resultados para el caso de átomos con pocos electrones, debido a que en estos casos dicha suposición se aleja mucho de la realidad. Conforme aumenta el número atómico los resultados mejoran llegando a ser "exactos" en el límite cuando Z tiende a infinito.

A temperaturas normales la energía térmica es muy pequeña comparada con el potencial, excepto para los electrones que se encuentran más alejados del átomo pero, en este caso, la probabilidad de encontrar un electrón es pequeña. La energía potencial de un electrón en un punto r será pues $-eV(r)$. Se supone además que se tienen electrones moviéndose con todas las energías cinéticas posibles entre 0 y $eV(r)$, lo cual permite considerar que incluso los electrones de mayor energía cinética no escapan del átomo.

El método de Thomas-Fermi supone a continuación que la densidad de carga del gas de electrones a una distancia r del núcleo está determinada por la energía cinética máxima en este punto, lo que lleva a una densidad electrónica de carga en unidades mks que esta dada por

$$\rho = -e * (8\pi/3) * ([2m^*e * V(r)]^{3/2}) / h^3 \quad (1.5)$$

Hay que considerar, además, que en el átomo la carga positiva no se encuentra uniformemente distribuida, sino que está concentrada en el núcleo y tiene un valor igual a Ze .

Ahora bien, el potencial electrostático queda determinado por la ecuación de Poisson; utilizando la densidad de carga (1.5) obtenemos

$$\Delta^2 V = -\rho/\epsilon = -e(8\pi/3) * [2m * e * V(r)]^{3/2} / \epsilon^2 h^3 \quad (1.6)$$

donde Δ^2 es el operador laplaciano. Esta es en realidad la fórmula fundamental de la ecuación de Thomas-Fermi para determinar el potencial V . Esta forma fundamental se puede simplificar haciendo un cambio de variable y llegando a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} r &= (\alpha x / 4)^{1/3} (9\pi^2 / 2Z) \\ U(r) &= (Ze / 4\pi\epsilon^2 r) V(r); \\ \xi &= U(r); \end{aligned} \quad (1.7)$$

en las cuales Z representa el número atómico y α es el radio de Bohr para el estado fundamental del hidrógeno con lo cual la fórmula (1.6) toma la forma

$$d^2 \xi / dx^2 = \xi^{-3/2} \quad (1.8)$$

que es la forma estandar de la ecuación de Thomas-Fermi para el potencial.

Aunque la ecuación 1.8 no puede ser resuelta analíticamente, se encuentran soluciones numéricas. Antes del desarrollo de los métodos de campo autoconsistente, este método

fué ampliamente usado para ciertos cálculos en los que se obtenían buenos resultados, a pesar de que se desprecia totalmente la estructura electrónica de capas. Aún después del advenimiento del método del campo autoconsistente, todavía encuentra aplicaciones, como por ejemplo para usar esta solución como función de prueba inicial para el cálculo del campo autoconsistente, lo que proporciona una rápida convergencia a las funciones correctas, y también en el cálculo de la corrección por autoenergía de los electrones, de la cual se habló anteriormente.

CAPITULO 2.

MODELOS DE APANTALLAMIENTO.

La suposición inicial, en la que están basados los modelos conocidos como de apantallamiento, consiste en la visión simplificadora del potencial que afecta a los electrones en un átomo complejo como un potencial central debido al núcleo, pero disminuido en una cierta cantidad ("apantallado"), la cual de alguna manera toma en cuenta el potencial de interacción entre el electrón al que se está calculando el potencial y los demás electrones del núcleo. La mayoría de las veces este enfoque está basado en el modelo atómico de capas, tomando generalmente parámetros para las funciones de onda orbitales que son fijados semiempíricamente. Las funciones de onda derivadas de esta manera se utilizan principalmente como una primera estimación razonable en muchos problemas atómicos.

Uno de los modelos que vamos a describir en esta sección es el propuesto por Muller et al. (1973) en el cual los orbitales a partir de los que se construye la función de onda total se suponen de tipo hidrogenoide, con cargas nucleares efectivas $Z(1)$, que dependen en el número cuántico l , siendo $Z(1)$ un parámetro variacional.

El enfoque tomado es esencialmente el de Raleigh-Ritz (variacional), lo cual hace siempre posible el mejorar resultados simplemente incluyendo mayor número de parámetros variacionales en la función de onda propuesta. La función de onda de prueba que se propone es el producto de orbitales de tipo hidrógeno, con cargas nucleares efectivas diferentes. Estas cargas, que serán los parámetros variacionales, se restringen a priori de manera que se mantenga un conjunto ortogonal de funciones.

El principal criterio usado para determinar los parámetros variacionales es el de la minimización de la energía total del átomo. La función de prueba se toma como un producto antisimetrizado de Z orbitales hidrogenoides distintos, con cargas nucleares efectivas diferentes (parámetros variacionales). Por simplicidad se excluyen del cálculo las contribuciones negativas de intercambio electrón-electrón y

se supone que, por argumentos de ortogonalidad, las cargas efectivas son independientes del número cuántico n . Con objeto de poder utilizar simetría esférica en los cálculos se toman dichas cargas independientes de m_l y además por argumentos físicos y de simetría se las hace independientes de m_s .

Para evaluar el potencial de interacción $Ve-e$ se toma como punto de partida la integral de Slater (1968)

$$F^0(Z, Z', n_l, n_l') = e^2 \int \int R^2 n_l(Z_l, r) * R^2 n_l(Z_l', r') \\ \times (1/r_{\max}) r^2 * r'^2 dr dr' \quad (2.1)$$

en donde F^0 es la integral de Slater, r y r' son los radios electrón-núcleo, $R_{nl}(Z_l, r)$ es la función de onda radial hidrogenoide para una carga Z_l , n y l son los números cuánticos, y r_{\max} el mayor entre r y r' . Se hace una simplificación de 2.1 al sustituir el término $(1/r_{\max})$ simplemente por $(1/r)$ ó $(1/r')$, utilizando la r ó r' a la cual corresponda un conjunto de números cuánticos (n, l) mayor, en orden creciente de n y, dentro de cada n , en orden creciente de l . Esta sustitución corresponde al caso de apantallamiento externo nulo. Después de varios cálculos se llega a la siguiente expresión para la energía total del átomo:

$$E \leq (e^2/a) * \sum_1 (Z_l * (Z_l - 2Z) * \sum_{n=1+1}^S \Omega(n_l) / (2 * n^2) \\ + Z_l * \sum_{n=1+1}^S (\Omega(n_l)^2 - \Omega(n_l)) / (2 * n^2) \\ + Z_l * \sum_{n=1+1}^S \Omega(n_l) * N(n_l) / (n^2) \quad (2.2)$$

en la cual s es el valor máximo tomado por n en el átomo, $\Omega(nl)$ es el número de electrones en la capa nl , Zl son las cargas nucleares efectivas, $N(nl)$ es el número de electrones que caen en la subcapa nl .

Si se minimiza la energía con respecto a Zl se obtiene, después de derivar 2.2 e igualar a cero, que las ecuaciones para Zl son ecuaciones separadas, ya que la solución de Zl no depende del valor de Zl' . Estos valores están dados por:

$$Zl_{\min} = Z - \left(\sum_{n=1+s}^s \Omega(nl) * [N(nl) + (1/2) * \Omega(nl) - 1/2] / (n^2) \right) \\ \times 1 / \left(\sum_{n=1+s}^s \Omega(nl) / (n^2) \right) \quad (2.3)$$

usando los valores de Zl_{\min} obtenidos con el procedimiento anterior se obtienen los resultados mostrados en la tabla 2.1 para algunos átomos.

TABLA

2.1

| Z | Energía Thomas-Fermi | Energía TF mejorada | Modelo propuesto Configuración | Energía | Energía "exacta" |
|----|----------------------|---------------------|--------------------------------|---------|------------------|
| | | | 2 1 5 2 1s 2s 2p 3d | 114 | 128.5 |
| 10 | 166 | 151 | 2 2 6 1s 2s 2p | 113 | |
| | | | 8 2 3d 4f | 611 | 676.8 |
| 20 | 834 | 750 | 2 6 2 3s p 4s | 572 | |
| | | | 11 4f 5g | 3240 | 3539 |
| 40 | 4210 | 3740 | 2 6 2 2 4s p d 5s | 3040 | |
| | | | 10 14 7 4d f 5g 6h | 8550 | 9284 |
| 60 | 10830 | 9700 | 2 6 10 4 4s p d f | | |
| | | | 2 6 2 5s p 6s | 8080 | |
| | | | 18 2 5g 6h | 17000 | 18409 |
| 80 | 21200 | 19000 | 2 6 10 2 5s p d 6s | 16100 | |

* Todas las energías en Hartrees.

El hecho de que en la aproximación se considera la carga efectiva Z_1 independiente del número cuántico n hace que la descripción de los electrones externos sea muy poco precisa, ya que dos electrones con el mismo valor de l son tratados igualmente, aunque uno se encuentre mucho más cercano al núcleo que el otro, lo cual no es muy apreciable en cálculos energéticos, ya que la contribución de estos es pequeña comparada con la de los electrones de capas internas.

Otro modelo reciente que utiliza el método de apantallamiento es el propuesto por Kregar (1984). Dicho autor considera un Hamiltoniano del tipo

$$H = \sum_{i=0}^n P^2(i) / (2m(i)) + \sum_{j>i}^n \sum_{i=0}^n q(i) * q(j) / r(ij) \quad (2.4)$$

en la cual el primer término corresponde a la energía cinética, el segundo término a la energía potencial, indicando el índice $i=0$ al núcleo atómico, y $q(i)$ es la carga de la partícula i ; en este caso $q(0) = Z$, $q(i) = q(j) = -1$. A partir de éste hamiltoniano y mediante argumentaciones basadas en el teorema del virial obtiene un hamiltoniano que es

$$H = \sum_{i=1}^n (P^2(i) / (2m(i)) - Z(i) / r(i)) \quad (2.5)$$

cuyas soluciones son funciones de onda del tipo hidrogenoide

$$\psi_i = \langle r_i | i \rangle = R_{nl}(Z(i), r_i) * Y_{lm}(\mu, \theta) \quad (2.6)$$

i ⇨

en donde ψ_i es la función de onda correspondiente a la partícula i , r_i es el radio de esta, $R_{nl}(Z(i), r_i)$ es la parte radial de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogenoide con carga nuclear $Z(i)$, y finalmente $Y_{lm}(\mu, \theta)$ es la parte angular de las mismas. Para estas funciones, es relativamente fácil encontrar los valores esperados de las energías cinética, potencial y total para cada una de las partículas, siendo estas :

$$E_k(i) = \langle i | P^2(i) / (2*m(i)) | i \rangle = Z^2(i) / (2*n^2(i))$$

$$E_p(i) = \langle i | V(i) (r(i)) | i \rangle = \langle i | -Z(i) / r(i) | i \rangle \\ = -Z^2(i) / (n^2(i))$$

$$E_t(i) = E_k(i) + E_p(i). \quad (2.7)$$

Una primera opción sencilla que propone Kregar para el cálculo de los valores de $Z(i)$ está basada en el conocimiento de los valores esperados de $\langle r \rangle$ para las funciones del tipo 2.6 que están citados ampliamente en la literatura (Condon & Shortley. (1964)). A partir de ellos despeja el valor de $Z(i)$ correspondiente para obtener:

$$Z(i) = ([n^2 * (5n^2 + 1 - 3 * \langle r \rangle) / (2 * \langle r^2 \rangle)])^{1/2}$$

$$Z(i) = (3n^2 - 1 * \langle r \rangle) / (2 * \langle r \rangle)$$

$$Z(i) = n^2 * \langle r \rangle^{-1}$$

$$Z(i) = ([n^3 * (1 + 1/2 * \langle r \rangle)])^{1/2} \quad (2.8)$$

Ahora se pueden tomar los valores esperados de $\langle r \rangle$ provenientes de cálculos Hartree-Fock; los resultados que se obtienen permiten calcular una $Z(i)$, pero los valores así calculados diferirán entre sí, dado que los distintos momentos amplifican de manera diferente las partes radiales de la función de onda. Sin embargo, es posible usar el promedio de los valores así obtenidos como una estimación del valor buscado.

Kregar presenta además una derivación alternativa e independiente que no necesita basarse en cálculos Hartree-Fock. Este método consiste en dividir el operador de energía potencial entre dos cuerpos del hamiltoniano 2.4 en una suma efectiva de operadores de un cuerpo, limitándose a la aproximación de campo central.

El valor que se propone en este método para el valor esperado $\langle s, t | 1/r(s, t) | s, t \rangle$ es :

$$\int [\phi^*s(r(t)) + \phi'^*s(r(t))] dq(t) \quad (2.9)$$

en donde $\phi^*s(r(t))$ es la parte del potencial correspondiente a la carga del electrón s más alejada del núcleo que $r(t)$ (porción de la carga del electrón s que se halla más alejada del núcleo que $r(t)$), con valor

$$\phi^*s(r(t)) = \int_r^s 1/r(s) dq(s) \quad (2.10)$$

mientras que $\phi'^*s(r(t))$ es la parte del potencial debida a la carga del electrón s más cercana al núcleo que $r(t)$ (porción de la carga del electrón s que se encuentra más cercana al núcleo que $r(t)$) con valor

$$\phi'^*s(r(t)) = 1/r(t) \int_0^{r(t)} dq(s) \quad (2.11)$$

A partir de estas fórmulas define ahora unos parámetros de apantallamiento externo e interno como sigue:

$$\int_0^{\infty} dq(t) \int_{r(t)}^{\infty} (1/r(s)) dq(s) = g(s,t) * \langle s | 1/r(s) | s \rangle$$

$$\int_0^{\infty} dq(s) \int_{r(s)}^{\infty} (1/r(t)) dq(t) = f(t,s) * \langle t | 1/r(t) | t \rangle. \quad (2.12)$$

En el caso considerado de las funciones de tipo hidrogenoide se obtiene, usando el valor de $\langle r^{-1} \rangle$,

$$g(s,t) = (n^2(s)/Z(s)) * \int_0^{\infty} dq(t) \int_{r(t)}^{\infty} (1/r(s)) dq(s)$$

$$f(t,s) = (n^2(t)/Z(t)) * \int_0^{\infty} dq(s) \int_{r(s)}^{\infty} (1/r(t)) dq(t) \quad (2.13)$$

en los cuales $g(s,t)$ es el parámetro de apantallamiento externo y $f(t,s)$ es el parámetro de apantallamiento interno. Después de un poco de álgebra, utilizando las ecuaciones 2.4, 2.9 y 2.12, se llega un valor para $Z(i)$ que es

$$Z(i) = -[\sum_{j < i} q(i) * q(j) * f(i,j) + \sum_{j > i} q(i) * q(j) * f(i,j)] \quad (2.14)$$

Algunos algoritmos simples para calcular los valores de $g(i,j)$ y $f(i,j)$ son propuestos en Bessis. N. and Bessis. G. J., (1981).

Muy recientemente G. W. Parker (1986) ha propuesto otro modelo que cae dentro de este tipo de cálculos, en el cual propone un potencial efectivo que está dado por

$$V(r) = - (Z-M(r))/r + L(r) \quad (2.15)$$

donde se considera

$$M(r) = \int_0^r 4\pi r^2 \sigma(r) dr \quad (2.16)$$

como la carga de apantallamiento interno, y

$$L(r) = \int_r^\infty 4\pi r^2 \sigma(r) dr \quad (2.17)$$

como el potencial debido a la densidad de carga externa al electrón. A continuación hace las siguientes aproximaciones

$$\int_0^r 4\pi r^2 \sigma(r) dr \begin{cases} 0, & p > n \\ 1/2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \sigma(r) dr & p = n \\ \int_0^\infty 4\pi r^2 \sigma(r) dr & p < n \end{cases}$$

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \sigma(r) dr = \begin{cases} 0, & p > n \\ 1/2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \sigma(r) dr, & p = n \\ \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \sigma(r) dr, & p < n \end{cases}$$

(2.18)

en donde p y n denotan las capas electrónicas de los electrones cuyo potencial se está calculando. Introduciendo después una corrección para el potencial de intercambio, que no se va a detallar aquí, obtiene resultados que se comparan favorablemente con los resultados obtenidos por el método de Thomas-Fermi.

El método en el cual están basados los resultados del presente trabajo es el propuesto por Sucher (1977) cuyo desarrollo se detalla en el próximo capítulo.

CAPITULO 3.

ENERGIA DE ESTADO BASICO DE LOS ATOMOS.

La idea fundamental que sirve como punto de partida para nuestro análisis está basada en un esquema simplificado de Sucher (1977), en el que se considera el eigenvalor E de una función de onda ψ del hamiltoniano no relativista de muchos electrones

$$H \psi = E \psi \quad (3.1)$$

en donde el hamiltoniano es $H = T+V$ con T = energía cinética y V = energía potencial. Aplicando el teorema del virial para este caso (fuerzas centrales que dependen del radio como r^{-2}) se encuentra

$$T = (-1/2) * V ; \quad (3.2)$$

$$H = (1/2) * V ; \quad (3.3)$$

dividiendo el potencial V en dos partes V (electrón_núcleo) y V (electrón_electrón) se obtiene

$$V = V_{e-n} + V_{e-e} = \sum_{i=1}^N (-Z/r_i) + \sum_{j < i}^N (1/r_{ij}) \quad (3.4)$$

en donde N es el número de electrones, y Z es el número atómico. Este potencial depende de los valores $\langle 1/r_i \rangle$ y $\langle 1/r_{ij} \rangle$ que representan los valores esperados de los inversos de las distancias núcleo-electrón y electrón-electrón respectivamente.

Así pues

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \xi | H | \xi \rangle \\
 &= (1/2) * \langle \xi | V_{e-e} | \xi \rangle + (1/2) * \langle \xi | V_{e-n} | \xi \rangle \\
 &= E_{e-e} + E_{e-n} .
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Denotando con $\langle 1/r_i \rangle$ al promedio de los valores $\langle 1/r_i \rangle$ tomado sobre todos los electrones y $\langle 1/r_{ij} \rangle$ al promedio sobre todos los pares de electrones de los valores $\langle 1/r_{ij} \rangle$ se obtiene

$$E = (1/2) * Z * N * \langle 1/r_i \rangle + (1/4) * N * (N-1) * \langle 1/r_{ij} \rangle . \tag{3.6}$$

Para calcular los valores de $\langle 1/r_i \rangle$ y $\langle 1/r_{ij} \rangle$ vamos a hacer aproximaciones tan simples como sea posible. Se considera un modelo atómico en el cual los electrones se agrupan en capas, que dependen de los números n y l ; se supone además que las capas están ordenadas en orden de n creciente, y para capas de la misma n el orden es con l creciente (este no es el orden de llenado de capas que ocurre en realidad, pero para efectos de nuestra aproximación será suficiente). Si consideramos que un electrón en cierta capa "siente" una carga electrónica igual a la del núcleo atómico atenuada por la suma de las cargas electrónicas de las capas más internas (esto es un apantallamiento total ocasionado por las capas internas) el valor $\langle 1/r_{ij} \rangle$ que se obtiene utilizando la aproximación hidrogenoide para un electrón en la capa x es

$$\langle 1/r_x \rangle = (Z_x)^2 / (n^3) \tag{3.7}$$

donde Z_x es la carga apantallada del núcleo para la capa x y n es el número cuántico principal que corresponde a dicha capa.

Al tratar de encontrar un valor para $\langle 1/r \rangle$ sumamos los $\langle 1/r_x \rangle$ y los dividimos entre el número total de electrones. Así pues

$$\langle 1/r \rangle = \sum_x ((N_x/N) * \langle 1/r_x \rangle) \quad (3.8)$$

en donde N_x denota el número de electrones en la capa x y la sumatoria se extiende sobre todas las capas x .

Una forma de calcular $\langle 1/r^2 \rangle$ es por medio de un determinante de Slater, en cuyo caso se obtiene

$$\langle 1/r^2 \rangle = (1/\langle N*(N-1) \rangle) * \sum_{a,a'} (J[a,a'] - \delta[ms,ms'] * K[a,a']) \quad (3.9)$$

donde \sum denota una sumatoria sobre todos los índices a, a' ; $\delta[ms,ms']$ es la función delta de Dirac sobre los índices ms, ms' ; $J[a,a']$ y $K[a,a']$ son las conocidas integrales directa y de intercambio respectivamente:

$$J[a,a'] = \int p(a,a)(r) (1/|r-r'|) p(a',a')(r') dr dr' \quad (3.10)$$

$$K[a,a'] = \int p(a,a')(r) (1/|r-r'|) p(a,a)(r') dr dr' \quad (3.11)$$

En este modelo, las aproximaciones que haremos para calcular el valor de $\langle 1/r^2 \rangle$ son las siguientes:

- 1) Se supone primero que la distribución radial de carga de los electrones se aproxima a una función $\delta(\langle rx \rangle)$, con $\langle rx \rangle = 1/\langle 1/rx \rangle$ dado por la ecuación (3.7).

- ii) Las interacciones de intercambio (K) entre electrones de capas con diferente número cuántico n se desprecian.
- iii) Las interacciones de intercambio (K) entre electrones de capas con el mismo número cuántico n se aproximan por la correspondiente interacción directa (J).

Las suposiciones anteriores se pueden interpretar físicamente en el modelo propuesto como a) capas electrónicas que están muy bien definidas espacialmente, y que determinan la estructura del átomo; y b) la interacción de intercambio entre electrones de capas que tienen el mismo número cuántico es del orden de la interacción directa entre ellos, y es despreciable en caso contrario.

Una vez aclaradas estas suposiciones, consideremos la interacción entre un par de electrones. Tómese una distribución unitaria de carga con forma de cascarón esférico de densidad de carga superficial constante, con radio r_1 , y un electrón a una distancia r_2 del centro de esa distribución de carga. Para calcular el potencial (el cual tiene que ver con el valor de $1/r_{ij}$) utilizamos la ley de Gauss

$$\int_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{n} = 4 \pi \int_V dq \quad (\text{u.a.}) \quad (3.12)$$

siendo \mathbf{E} el vector del campo eléctrico, $d\mathbf{n}$ el vector elemento de área, dq la densidad de carga y la integral del lado izquierdo se calcula sobre una superficie cerrada y la del lado derecho sobre todo el volumen que abarca esta superficie.

Al efectuar las integrales se considera para la primera que el vector de campo eléctrico \mathbf{E} tiene una magnitud constante $|E|$, sobre una esfera de radio r_2 y que, en virtud de la simetría del problema, su dirección es paralela en todo punto al vector elemento de área $d\mathbf{n}$; en este caso la integral es muy sencilla y su valor es $4\pi r_2^2 |E|$. La integral del lado derecho es simplemente $4\pi r_1^2$, dado que la distribución de carga se ha considerado unitaria y toda esta

contenida en la esfera de radio r_2 si consideramos $r_1 < r_2$, de donde obtenemos que

$$|E| = 1 / (r_2)^2 \quad (3.13)$$

Debido a que el potencial $U(r)$ queda determinado por la ecuación $U = - \int E \cdot dr$, encontramos que $U = -1/r_2$ siempre y cuando $r_2 > r_1$.

Como el argumento es reversible sobre los índices encontramos que el potencial entre dos electrones que están a distancias r_1 y r_2 respectivamente del núcleo atómico queda dado, dentro del marco de las suposiciones hechas, por

$$V_{12} = 1/\max(r_1, r_2) \quad (3.14)$$

siempre que $r_1 \neq r_2$, ya que en este caso el potencial divergería. Esto, en un modelo cuántico tradicional queda salvado por la ortogonalidad de las funciones de onda, cosa que no ocurre en este caso ya que las funciones que estamos utilizando no lo son. Por el momento trataremos estos potenciales de la misma forma y más adelante afrontaremos este problema para no seguir desviando la línea de razonamientos para calcular $\langle 1/r_{12} \rangle$.

Como el potencial entre dos electrones queda determinado por 3.14, de acuerdo a nuestras suposiciones, entonces para calcular el valor promedio de éste, sólo resta considerar cuantas veces aparece el radio de cada capa electrónica, valor que dependerá de la cantidad de electrones que se encuentran en capas más externas que la que se está considerando.

Denotando una capa electrónica por el subíndice x , encontramos que $\langle 1/r_{12} \rangle$ toma un valor de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\langle 1/r_{12} \rangle = 1/(N * (N-1)) * \sum_x (G_x * \langle 1/r_x \rangle) \quad (3.15)$$

en la cual encontramos que G_x es un factor de peso que indica cuantas veces se utiliza el valor de r_x proveniente de la capa x , factor que calculamos a continuación.

El primer término que consideraremos es el que aparece al tomar en cuenta las interacciones directas entre electrones dentro de una misma capa; por simple conteo es fácil ver que si tenemos N_x electrones en la capa x , el número de interacciones electrón-electrón será igual a $(1/2)*(N_x)*(N_x)$.

Como además, las interacciones de intercambio se toman iguales a las directas y se considera un llenado electrónico de capas de modo que en todo átomo el momento angular total sea mínimo, (es decir, dentro de cada capa n_l el llenado se efectúa con electrones de números cuánticos m_s con signo alternante) entonces el número de interacciones K será igual a $\text{int}(N_x/2)$, que es un medio de la parte entera de N_x y la fracción de G_x correspondiente a la misma capa x es $(1/2)*(N_x - t)$, en donde t toma el valor 1 si el número de electrones en la capa x es impar y 0 en caso contrario, debido a que, por la suposición iii, $K = J$.

A continuación consideremos la contribución por interacciones con electrones de capas más internas y con valor del número cuántico n diferente. En este caso, por la suposición ii, se desprecian las interacciones de intercambio y se obtiene que el valor de esta contribución al cálculo de G_x es

$$2 * N_x * \sum_{n \neq n'} N_x * \langle x \rangle \quad (3.16a)$$

⊙ Por simplicidad, ya que en realidad el orden de llenado está dado por la regla de Hund.

apareciendo el factor 2 por considerar primero la participación del radio r_x como electrón externo al de la capa x' y después al considerar la participación tomando el de la capa x' como interno al de la capa x .

Finalmente veremos la contribución de los electrones más internos, pero con el mismo valor de número cuántico n , que es igual que la anteriormente calculada, salvo porque ahora sí tenemos que considerar las interacciones de intercambio. Debido a que vamos a suponer que ninguna capa se llena si las capas internas no han sido llenas en su totalidad, éstas tendrán un número par de electrones por capa y la suma de interacciones K será consecuentemente

$$2 * N_x * \sum_{x' < x}^{n' = n} (N_{x'} / 2) \quad (3.16b)$$

siendo estas todas las participaciones del radio de la capa electrónica x en el cálculo de G_x , ya que los demás electrones serán externos y se considerará su participación en el valor de la G_x que le corresponda.

Agrupando los resultados anteriores se tiene que

$$G_x = (1/2) * N_x * (N_x + 2 * \sum_{x' < x}^{n' = n} N_{x'} + \sum_{x' < x}^{n' \neq n} N_{x'}) + t/2 \quad (3.16)$$

valor que utilizaremos para substituirlo en 3.15.

Ahora bien, el análisis con que se derivó 3.14 no es válido en el caso en que los electrones pertenecen a la mis-

ma capa. Sin embargo tomar el valor de r_x que fue sugerido proporciona resultados relativamente satisfactorios (Sucher, 1977), ya que la distancia efectiva aparente entre electrones en una misma capa es del orden de magnitud de la distancia electrón-núcleo. Cuánto se desvía realmente éste valor del valor real, depende fundamentalmente tanto de la carga del núcleo atómico como del conjunto de números cuánticos asociados a estos electrones.

La hipótesis simplificadora que se propone aquí es que en este caso (electrones en la misma capa) el potencial electrónico depende principalmente del número cuántico l , ya que éste determina la forma geométrica de la distribución de carga en la aproximación hidrogenoide.

La dependencia de esto potencial con el número cuántico principal de hecho ha sido considerada al calcular el valor de la distancia electrón-núcleo; así mismo, la contribución del número atómico ya fue considerada también al hacer el cálculo de esta distancia y al considerar el apantallamiento de capas internas se toma en cuenta la distribución de los electrones en el átomo.

Así pues se propone que el valor $1/r_{ij}$ entre dos electrones en la misma capa X , este dado por

$$1/r_{ij} \text{ (misma capa) } = p(l) \langle 1/r_x \rangle \quad (3.17)$$

ecuación en la cual $p(l)$ es una función o parámetro que dependerá únicamente del número cuántico l , es decir de la forma geométrica del orbital hidrogenoide correspondiente.

Desde luego en el caso en que $p(l)$ tome el valor de 1 para todos los valores de l , se recupera la suposición original $\langle 1/r_{ij} \rangle = \langle 1/r_x \rangle$.

En función de esto, encontramos que la corrección a el término de la energía será

$$E = E + dE \quad (3.18)$$

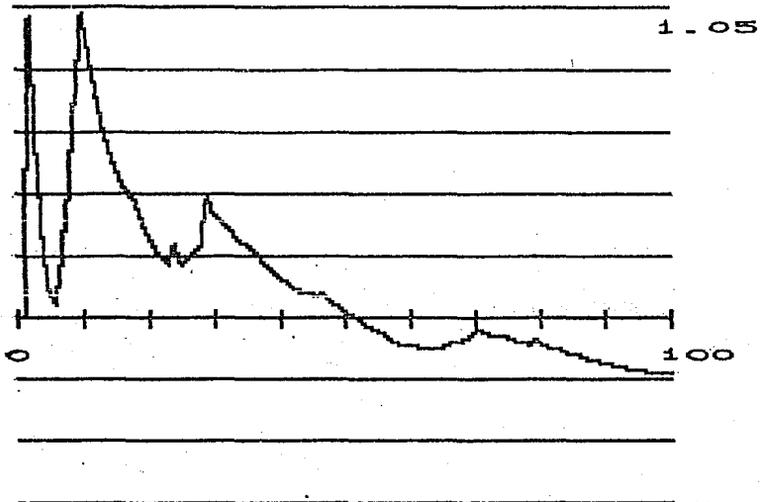
con

$$dE = \langle 1/r_{ij} \rangle * (1/2) * \sum_x (N_x * (N_x - 1) * (p(1) - 1)). \quad (3.19)$$

Esta ecuación de corrección para la energía sólo considera las interacciones entre la misma capa y en la cual el término -1 es usado porque cada una de estas interacciones ya fue considerada una vez en el calculo original de los factores de peso G_x .

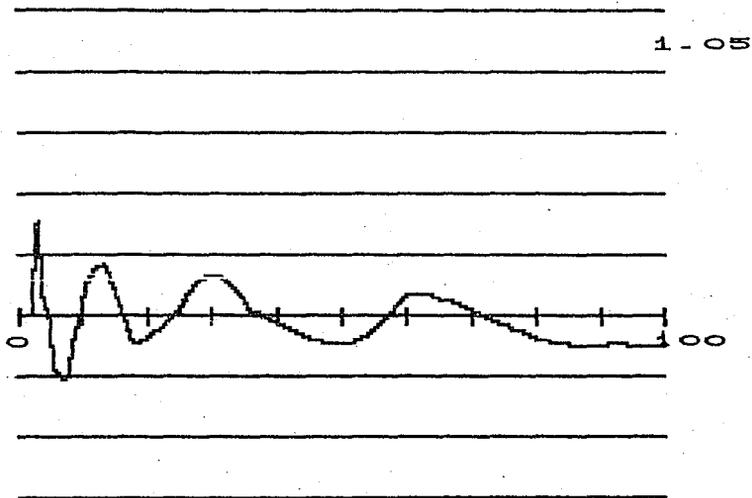
Con objeto de que este parámetro ($p(1)$) no pierda sentido físico, dentro de esta visión de los electrones a cierta distancia del núcleo r_x , se restringe el intervalo de valores que puede tomar a valores mayores o iguales a .5, ya que este valor equivaldría a considerar que los electrones estuvieran entre sí a una distancia igual a $2r_x$, es decir, diametralmente opuestos en su capa atómica.

A continuación se presentan algunos resultados en forma gráfica. La gráfica 3.1 muestra el caso en que todos los parámetros son iguales a 1, que corresponde a la idea original de Sucher, encontrándose en este caso un valor promedio de las energías, normalizadas a los valores correspondientes de energías calculadas por Hartree-Fock que se desvía de este en un 0.764 % y presentando una desviación estándar de 1.4395 % con respecto a éste.



GRAFICA 3.1

La gráfica 3.2 muestra el caso en el cual $p(0) = 1.138$, $p(1) = 1.6$, $p(2) = 1.3$, $p(3) = 0.5$ y $p(4) = 0.5$ correspondiente a considerar los electrones s ($l=0$) ligeramente más cercanos entre sí que del núcleo, los electrones p ($l=1$) marcadamente más cercanos entre sí, los electrones d ($l=2$) también mostrando el mismo efecto, aunque más atenuado por tener éstos un mayor momento angular, y finalmente los electrones con momentos angulares aún mayores, mostrándolos como lo más separado posible entre sí. Una posible "explicación" de estos valores, que son los que minimizan la diferencia contra los valores Hartree-Fock, podría verse en un efecto lateral al hecho de no haber considerado ningún efecto de compresión de los radios de las capas electrónicas internas debido a la carga electrónica externa a ellas. Este enfoque da como resultado un valor promedio de las energías normalizadas a los valores correspondientes de energías calculadas por Hartree-Fock que se desvía de éste en sólo un 0.12 % y lo que es más significativo, con una desviación estándar con respecto a éste de sólo 0.4477 %.



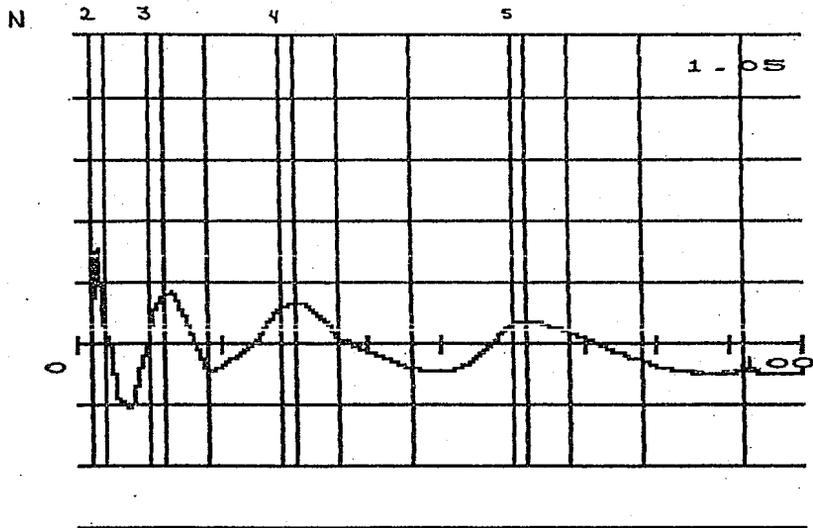
GRN 100 342

CONCLUSIONES.

El problema de la determinación exacta de las energías de ionización totales es complejo, de los resultados obtenidos con el modelo simplificado propuesto es posible observar (gráfica 3.3) un patrón oscilatorio repetitivo cuya periodicidad corresponde al llenado de las capas electrónicas que se ha propuesto en éste modelo. Tomando en cuenta esta periodicidad, podría pensarse en una modificación subsecuente del modelo que, tomando en cuenta el mencionado efecto pudiera conducir a una mejora en los resultados obtenidos. Sin embargo, creemos que este comportamiento no refleja ninguna característica física cuya consideración pudiera ayudar mejorar el modelo, sino que es un resultado lateral inducido por la forma elegida para el llenado de capas y la minimización del funcional utilizado.

El método anteriormente expuesto de cálculo para las energías es muy sencillo y de hecho se puede hacer manualmente aún para los átomos más complejos en 5 o 10 minutos. En uno de los apéndices se incluye el listado de un programa en BASIC que realiza los cálculos necesarios para el caso que $Z = N$, es decir, átomos no ionizados, e imprime los resultados en forma gráfica, cuya versión compilada se ejecuta en menos de 8 minutos en una microcomputadora Apple (con su configuración básica), para todos los átomos dentro del intervalo de interés físico del modelo, y que corre interactivamente con el usuario permitiendo así efectuar corridas para valores diferentes de los parámetros de apantallamiento sin necesidad de recompilar el programa. (Véase listado Apéndice B).

Es interesante comparar el esfuerzo necesario para hacer estos cálculos con el empleado en los métodos numéricos del estilo de Hartree-Fock, los cuales además tampoco son exactos. Consideramos que ésta comparación justifica, por sí sola, la aplicación de éste método en contextos en que la precisión necesaria de este valor permita el margen de error



GRAPHIC 8.8

obtenido, tales contextos podrían ser por ejemplo en aplicaciones de astrofísica donde muchas veces solo es necesario una estimación del orden de magnitud de los valores de las energías, o bien una extensión del método para trabajar con moléculas en donde no se hayan hecho cálculos de Hartree-Fock, o dicho cálculo sea demasiado complejo.

APENDICE A.

EL TEOREMA DEL VIRIAL.

Considerese un sistema general de cuerpos con vectores de posición $r(i)$ y fuerzas aplicadas $F(i)$. Usaremos la convención notacional en este apéndice de que el símbolo $(\dot{})$ denota derivación con respecto al tiempo. Las ecuaciones fundamentales de movimiento son:

$$p'(i) = F(i). \quad (a.1)$$

Definimos la siguiente cantidad, que nos será de interés,

$$G = \sum_i p(i) \cdot r(i), \quad (a.2)$$

donde la sumatoria se extiende sobre todas las partículas del sistema.

La derivada total con respecto al tiempo de esta cantidad es:

$$dG/dt = \sum_i r'(i) \cdot p(i) + \sum_i p'(i) \cdot r(i). \quad (a.3)$$

El primer término del lado derecho puede transformarse en

$$\begin{aligned}
 \sum_i r^2(i) * p(i) &= \sum_i m(i) * r^2(i) * r^2(i) \\
 &= \sum_i m(i) * v(i)^2 \\
 &= 2 T, \qquad \qquad \qquad (a.4)
 \end{aligned}$$

mientras que la siguiente es, en virtud de la ecuación a.1,

$$\sum_i p'(i) * r(i) = \sum_i F(i) * r(i) \qquad (a.5)$$

con lo cual la ecuación a.3 se reduce a

$$d/dt \left(\sum_i p(i) * r(i) \right) = 2 T + \sum_i F(i) * r(i). \qquad (a.6)$$

El promedio temporal de la ecuación a.6 sobre un intervalo temporal τ se obtiene integrando ambos lados de esta ecuación con respecto a t desde 0 hasta τ , y dividiendo entre τ :

$$1/\tau \int_0^\tau dB/dt \equiv dB/dt = 2 T + \sum_i F(i) * r(i) \qquad (a.7)$$

o bien evaluando la integral

$$2 T + \sum_i F(i) * r(i) = (1/\tau) [G(\tau) - G(0)]. \qquad (a.8)$$

Si las coordenadas y velocidades de todas las partículas se mantienen finitas, de manera que existe una cota superior para G , escogiendo τ suficientemente grande se puede hacer el lado derecho de la ecuación a.8 tan pequeño como se desee, en cuyo caso se sigue que

$$\bar{T} = (1/2) \sum_i \mathbf{F}(i) \cdot \mathbf{r}(i) \quad (\text{a.9})$$

ésta ecuación es conocida como el teorema del virial.

En el caso en que las fuerzas $F(i)$ son derivables de un potencial el teorema toma la forma

$$\bar{T} = (1/2) \sum_i \nabla V \cdot \mathbf{r}(i). \quad (\text{a.10})$$

Para una partícula moviéndose en una fuerza central a.10 se reduce a

$$\bar{T} = (1/2) r \cdot \delta V / \delta r. \quad (\text{a.11})$$

Cuando el potencial V es una función potencial de r del tipo $V = a \cdot r^{-(n+1)}$ (lo cual hace que la fuerza vaya como r^{-n}), derivando esta ecuación y sustituyendo en a.11 llegamos a

$$r \cdot \delta V / \delta r = (n+1) \cdot V$$

$$\bar{T} = (n+1)/2 \cdot \bar{V} \quad (\text{a.12})$$

en el caso especial de fuerzas que van como el inverso del cuadrado de la distancia se tiene $n=2$ y el teorema del virial toma la conocida forma

$$\bar{T} = -(1/2) \cdot \bar{V}. \quad (\text{a.13})$$

APENDICE B.

Listado del programa en BASIC con el cual fueron obtenidos los resultados del capítulo 3.

```

3 D$ = CHR$(4): HCOLOR= 3
4 HGR : FOR I = 0 TO 8: HPL0T 0,20 * I TO 200,20 * I: NEXT I
5 DIM NX(20),ZX(20),AX(20),GX(20),N(20),L(20),SD(100),EH(100)
6 XI = 2:YI = 100:SD(0) = 1
7 GOSUB 12000: INPUT "ACERC S=";AS: INPUT "ACERC P=";BP: INPUT
"ACERC D=";AD: INPUT "ACERC F=";AF: INPUT "ACERC G=";AG
8 INPUT "DESDE?=";DI: INPUT "HASTA CUAL? ";PY
9 FOR P = DI TO PY
10 GOSUB 9000: REM LECTURA DE DISCO
11 FOR P = DI TO PY
12 GOSUB 2000: REM DIMENSIONA
15 FLASH : PRINT "TRABAJANDO";P: NORMAL
20 GOSUB 1000: REM ORDEN DE N
27 GOSUB 1100: REM ORDEN DE L
32 GOSUB 3700: REM ORDEN DE SUCHER
40 GOSUB 4000: REM Z Y ELECTRONES INTERNOS
50 GOSUB 5000: REM AX^-1 CAPA I
60 GOSUB 6000: REM FACTORES DE PESO G
65 GOSUB 13000: REM DESCUENTO MISMA CAPA
70 GOSUB 7000: REM IJ E IJR
80 GOSUB 8000: REM CALCULA ENERGIA
85 GOSUB 10000: REM GRAFICACION
87 NEXT P
100 GOSUB 11000: REM CALCULA SDEV Y PROM
110 PRINT " ADIOS"
120 END
1000 REM

```

ASIGNA ORDEN DE N

```

1010 FOR LA = 0 TO 19
1020 READ N(LA)
1030 NEXT LA
1040 DATA 1,2,2,3,3,3,4,4,4,4,4,5,5,5,5,6,6,6,6,6
1050 REM RESTORE
1060 RETURN
1100 REM

```

ASIGNA EL ORDEN DE L

```

1110 FOR LL = 0 TO 19
1120 READ L(LL)
1130 NEXT LL
1140 DATA 0,0,1,0,1,2,0,1,2,3,0,1,2,3,4,0,1,2,3,4
1150 RESTORE
1160 RETURN
2000 REM

```

DIMENSIONA LAS VARIABLES NECESARIAS Y LAS INICIALIZA

```

2020 FOR LB = 0 TO 19
2030 NX(LB) = 0
2040 ZX(LB) = 0
2050 AX(LB) = 0

```

```

4060 BX(LB) = 0;N(LB) = 0
2070 NEXT LB
2080 Z = 0;D = 0;SAME = 0;DFFF = 0;IR = 0;IJR = 0
2085 FS = 0;FP = 0;FD = 0;FF = 0
2090 RETURN
3700 REM

```

CALCULO DE ORDEN DE SUCHER

```

3710 FOR M3 = 0 TO 19
3720 NX(M3) = L(M3) * 4 + 2
3730 NEXT M3
3740 CNT = 0;R = 0;S = 0
3750 FOR M4 = 0 TO 19
3760 CNT = CNT + NX(M4)
3770 IF CNT < = P THEN R = M4;S = CNT
3780 IF CNT > P THEN NX(M4) = 0
3790 NEXT M4
3800 NX(R + 1) = P - S
3810 RETURN
4000 REM

```

CALCULA Z Y LOS ELECTRONES MASINTERNOS QUE LA SUBCAPA I

```

4010 FOR LC = 0 TO 19
4020 Z = 2 + NX(LC)
4030 NEXT LC
4040 FOR LD = 0 TO 19
4050 FOR LE = 0 TO 19
4060 IF LE < LD THEN ZX(LD) = ZX(LD) + NX(LE)
4070 NEXT LE
4080 ZX(LD) = Z - ZX(LD); REM NUMERO DE PROTONES QUE SIENTE EL
ELECTRON
4090 NEXT LD
4100 RETURN
5000 REM

```

CALCULA AX***-1 DE LA CAPA I

```

5010 FOR LF = 0 TO 19
5020 AX(LF) = ZX(LF) / N(LF) * 2
5030 NEXT LF
5040 RETURN
6000 REM

```

CALCULA LOS FACTORES DE PESO G PARA CADA SUBCAPA

```

6010 FOR LG = 0 TO 19
6025 SAME = 0;DFFF = 0
6030 FOR LH = 0 TO LG
6040 IF N(LH) < N(LG) THEN DFFF = DFFF + NX(LH)
6050 IF N(LH) = N(LG) AND LH < LG THEN SAME = SAME + NX(LH)

```

```

6040 NEXT LH
6045 IF (NX(LG) - 2 * INT (NX(LG) / 2)) = 1 THEN D = - 1 / 2
6070 GX(LG) = D + NX(LG) * (NX(LG) + 2 * SAME + 4 * DFFF) / 2
6080 D = 0
6090 NEXT LG
6100 RETURN
7000 REM

```

CALCULA LA <IR> Y <IJR>

```

7010 FOR LI = 0 TO 19
7020 IR = IR + NX(LI) * AX(LI) / Z
7030 IJR = IJR + GX(LI) * AX(LI) / (Z * (Z - 1))
7040 NEXT LI
7050 RETURN
8000 REM

```

CALCULA LA ENERGIA E IMPRIME LOS RESULTADOS

```

8010 E = - Z * Z * IR / 2 + Z * (Z - 1) * IJR / 4
8015 E = E + (IJR) * ((AS - 1) * FS + (BP - 1) * FP + (AD - 1) * FD +
(AF - 1) * FF + (AG - 1) * FG) / 2
8020 PRINT "LA ENERGIA DEL ATOMO ES ";E
8055 PRINT : PRINT " IJR=-1= ";IJR
8057 PRINT FS,FP,FD,FF
8060 RETURN
9000 REM

```

SUBROUTINA DE CALCULO DE ENERGIAS HARTREE FOCK

```

9010 PRINT D$;"OPEN HARTREEFOCK(L10)";",L";10
9015 FOR HF = D1 TO PY
9020 PRINT D$;"READ HARTREEFOCK(L10),R";HF;",";B0"
9030 INPUT EH$
9035 EH(HF) = VAL (EH$)
9038 NEXT HF
9040 PRINT D$;"CLOSE HARTREEFOCK(L10)"
9050 RETURN
10000 REM

```

SUBROUTINA DE GRAFICACION

```

10050 SD(P - 1) = - E / EH(P)
10060 VH = + (E / EH(P)) * 2000 + 2100
10070 HPLOT X1,Y1 TO 2 * P,VH
10074 PRINT E,EH(P);X1 = 2 * P;Y1 = VH
10075 PRINT VH
10080 RETURN
11000 REM

```

DESVIACION ESTANDAR Y PROMEDIO

```

11005 PROM = 0
11010 FOR J = DI - 1 TO PY - 1
11020 PROM = PROM + SD(J)
11030 NEXT J
11040 PROM = PROM / (PY - DI + 1)
11050 ZDEV = 0
11060 FOR J = DI - 1 TO PY - 1
11070 ZDEV = ZDEV + (SD(J) - 1) ^ 2
11080 NEXT J
11090 ZDEV = (ZDEV / (PY - DI)) ^ (1 / 2)
11100 PRINT "PROMEDIO",PROM
11110 PRINT "STD.DESV.",ZDEV
11120 RETURN
12000 REM

```

PONE LOS LETREROS Y LAS MARCAS EN LA PANTALLA DE HGR

```

12010 FOR I = 0 TO 5
12020 FOR J = 0 TO 10
12030 HPLLOT 20 * J,98 + I
12040 NEXT J: NEXT I
12050 FOR J = 1 TO 5
12060 FOR I = 1 TO 5
12070 HPLLOT 200 + 3 * J,97 + I
12080 NEXT I: NEXT J
12090 HPLLOT 207,98: HPLLOT 208,98: HPLLOT 213,98: HPLLOT 214,98
12100 HPLLOT 207,102: HPLLOT 208,102: HPLLOT 213,102: HPLLOT 214,102
12110 RETURN
13000 REM

```

CALCULA LOS FACTORES DE PESO POR ELECTRONES DE MISMA CAPA

```

13005 FS = 0:FP = 0:FD = 0:FF = 0
13010 FOR M1 = 0 TO 19
13020 IF L(M1) = 0 THEN GOSUB 13100
13030 IF L(M1) = 1 THEN GOSUB 13200
13040 IF L(M1) = 2 THEN GOSUB 13300
13050 IF L(M1) = 3 THEN GOSUB 13400
13055 IF L(M1) = 4 THEN GOSUB 13500
13060 NEXT M1
13070 RETURN
13100 IF NX(M1) > 0 THEN FS = FS + NX(M1) * (NX(M1) - 1) / 2
13150 RETURN
13200 IF NX(M1) > 0 THEN FP = FP + NX(M1) * (NX(M1) - 1) / 2
13250 RETURN
13300 IF NX(M1) > 0 THEN FD = FD + NX(M1) * (NX(M1) - 1) / 2
13350 RETURN
13400 IF NX(M1) > 0 THEN FF = FF + NX(M1) * (NX(M1) - 1) / 2
13450 RETURN
13500 IF NX(M1) > 0 THEN FG = FG + NX(M1) * (NX(M1) - 1) / 2
13550 RETURN

```

BIBLIOGRAFIA.

- M. Alonso, E. J. Finn, 1976. Fisica Vol. III: Fundamentos Cuánticos y Estadísticos. Fondo Educativo Interamericano.
- N. Bessis, G. J. Bessis, 1981. Chem. Phys. 74, 3628.
- E. U. Condon & G. H. Shortley, 1964. The Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press.
- H. Goldstein, Classical Mechanics, 1978. Addison Wesley Publishing Company.
- P. Hertel, E. Lieb, W. Thirring, 1975. J. Chem. Phys. 62(8), 3355-3356.
- M. Kregar, 1984. Physica Scripta, 29, 438-447.
- R. O. Mueller, A. R. P. Rau, L. Spruch, 1972. Phys. Rev. A, 8(3), 1186-1194.
- G. W. Parker, 1986. Phys. Rev. A, 33(2), 799-803.

- L. de la Peña, 1980. Introducción a la Mecánica Cuántica. Compañía Editorial Continental S. A.
- D. S. Saxon, 1968. Elementary Quantum Mechanics. Holden Day.
- L. I. Schiff, 1968. Quantum Mechanics. McGraw-Hill.
- R. Shakeshaft, L. Spruch, 1981. Phys. Rev. A, 23(8), 2118-2126.
- J. C. Slater, 1968. Quantum Theory of Matter. McGraw-Hill.
- J. Sucher, 1978. J. Phys. B, 11, 1515-1520.