

MISE-AU-POINT, PUESTA-A-PUNTO MESSA-A-PUNTO

B. APANTALLAMIENTO ELECTRONICO EN SISTEMAS ATOMICOS DE DOS, TRES Y CUATRO ELECTRONES.

P. MARTEL-ESCOBAR*, F. HERNANDEZ-RUANO*, J. M. GIL DE LA
FE* y L. DORESTE-SUAREZ.

Instituto de Fusión Nuclear. U. Politécnica de Madrid.

* Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Resumen

Hemos calculado estados fundamentales y excitados de átomos ligeros, utilizando unas funciones de onda tipo Eckart, que son aproximaciones de las funciones Omega (un modelo Hartree-Fock generalizado). En estas funciones tipo Eckart cada orbital se aproxima por una simple función exponencial cuyo exponente representa a la carga efectiva, es decir, constituye un parámetro que refleja el apantallamiento sufrido por un electrón en el campo de los otros. Hemos estudiado el apantallamiento electrónico y otras aplicaciones de las funciones tipo Eckart.

Abstract

We have made calculations of ground and excited states for light atomic systems using Eckart-like wave-functions, that are approximations to Omega functions (a generalized Hartree-Fock model). In these Eckart-like functions the orbitals are approximated by single exponential functions, the exponent of which may be regarded as an effective charge, i.e., a parameter which reflects the screening suffered by one electron in the field of the other. We studied electronic screening and other applications of Eckart-like functions.

1. INTRODUCCION.

Eckart propuso hace tiempo, en un trabajo clásico, una función de onda tipo DODS para describir el estado fundamental singlete del átomo de helio [1]. Esta función de onda era un producto simetrizado de funciones de spin. Cada orbital se aproximaba por una simple función exponencial cuyo exponente representaba a la carga efectiva, es decir, constituía un parámetro que reflejaba el apantallamiento sufrido por un electrón en el campo de los otros. La determinación de estos exponentes se realizaba por el método variacional. Posteriormente, Pekeris calculó las energías de átomos bielectrónicos con tal precisión que los valores obtenidos eran prácticamente iguales a los experimentales [2]. Lefebvre et al. usaron el mismo esquema DODS para la función de onda del estado fundamental del helio, pero desarrollando los orbitales en funciones de base [3]. Sochilin estudió el comportamiento de la función de onda para el estado 2^3S de átomos bielectrónicos en la región de singularidad de ambos electrones próximos al núcleo [4]. Smeyers et al. extendieron el esquema de la función de onda de Eckart a sistemas atómicos y moleculares de tres y cuatro electrones, en los cuales la función de onda conserva la forma de un producto simetrizado de orbitales multiplicado por un producto antisimetrizado de funciones de spin [5]. Esta función de onda, llamada función Omega, se obtuvo por proyección y era equivalente a la función G1 de Goddard [6].

En estos cálculos los orbitales se desarrollaban también en funciones de base y aparecía claramente que una base del tipo doble zeta, en la cual cada función describía al electrón en el campo de los otros, era muy adecuada para desarrollar los orbitales. El presente trabajo trata de la determinación de esas funciones de base. Para ello los cálculos tipo Eckart, en los que se utiliza una sola función STO para cada orbital, se realizaron en el esquema Omega para sistemas de dos, tres y cuatro electrones.

2. APANTALLAMIENTO ELECTRONICO.

Hylleraas también calculó el estado fundamental del helio en otro trabajo clásico [7]. Zener [8] y Slater [9] utilizaron un exponente ajustable $\xi = (Z - \sigma)/n$, donde $(Z - \sigma)$ es la carga efectiva por un electrón dado, σ es la constante de apantallamiento y n es una función del número cuántico principal. Según las

reglas de Slater σ es una función de n y de N_i , donde n es el número cuántico principal y N_i es el número total de electrones menos los que pertenecen a los grupos exteriores al electrón que se considere. Más correctamente, Clementi y Raimondi [10] demostraron que σ es función del número cuántico principal n , del número cuántico l , de N (número total de electrones), y de Z . Además, para los electrones de valencia σ es función del momento angular total L del átomo y de la multiplicidad S de spin. Mejorando los cálculos de Clementi y Raimondi, hemos abierto las capas de las funciones de onda, disminuyendo la energía y eliminando la probabilidad (no nula) de que dos electrones puedan coincidir en el mismo punto del espacio. Hemos hecho cálculos de estados fundamentales y excitados para sistemas atómicos ligeros usando unas funciones tipo Eckart que son aproximaciones del modelo Omega, un Hartree-Fock generalizado. Estas funciones Omega y sus aproximaciones Eckart se obtienen mediante un operador de la forma:

$$\Omega = \prod_{k=1,3,\dots, \text{impar}}^{2n-1} \left| \frac{1 - (K, K + 1)}{2} \right| \quad (1)$$

Nosotros optimizamos los exponentes de estas funciones mediante programas que preparamos. No realizamos un cálculo autoconsistente, sino un programa de búsqueda del valor mínimo de la energía. El exponente $1s$ de los estados fundamentales es mayor que la carga del núcleo, con lo cual la constante de apantallamiento σ es negativa. Este resultado está en desacuerdo con la definición de carga efectiva: La carga nuclear, vista por un electrón dado, después de sufrir el apantallamiento de los otros electrones, es la carga efectiva para dicho electrón. Si el exponente $1s$ es mayor que Z , es porque el electrón más próximo al núcleo no es apantallado por los otros electrones, sino que es repelido por ellos hacia el núcleo. Entonces debemos modificar la definición de carga efectiva y adoptar la siguiente: La carga efectiva de un electrón es la carga nuclear vista por dicho electrón después de sufrir el apantallamiento y la repulsión ejercida por los otros electrones. Por otra parte, el valor medio de los exponentes de cada capa es aproximadamente igual al correspondiente ξ de la función restringida de spin usada por Clementi y Raimondi.

En las tablas 1 a 4 mostramos energías, cargas efectivas y relaciones de virial V/E para los estados $(1s, 1s', 1S)$, $(1s, 2p, 2P)$, $(1s, 1s', 2s, 2S)$ y $(1s, 1s', 2s, 2s', 1S)$.

Tabla 1: Estados fundamentales de helioides.

Atomo	Energía	Carga ef. 1s	Carga ef. 1s'	V/E
He	-2.8757	2.1832	1.1885	2.0000
<i>Li</i> ⁺	-7.2487	3.2946	2.0793	2.000
<i>Be</i> ²⁺	-13.6212	4.2911	3.0861	2.0000
<i>B</i> ³⁺	-21.9975	5.4553	3.9199	2.0000
<i>C</i> ⁴⁺	-32.3723	6.5508	4.8240	2.0000
<i>Ne</i> ⁸⁺	-93.8715	10.7420	8.6334	2.0000
<i>P</i> ¹³⁺	-215.7462	15.9720	13.4033	2.0000
<i>Zn</i> ²⁸⁺	-881.3712	31.5250	27.8500	2.0000
<i>Zr</i> ³⁸⁺	-1575.1200	41.5751	37.8011	2.0000

Tabla 2: Estados 1s 2p ¹P de helioides.

Atomo	Energía	carga ef. 1s	Carga ef. 2p	V/E
He	-2.1224	2.0030	0.4822	2.0000
<i>Li</i> ⁺	-4.9900	3.0040	0.9713	2.0000
<i>Be</i> ²⁺	-9.1060	4.0075	1.4660	2.0000
<i>B</i> ³⁺	-14.4716	5.0082	1.9650	2.0000
<i>C</i> ⁴⁺	-21.0870	6.0098	4.4610	2.0000
<i>Ne</i> ⁸⁺	-60.0477	10.0092	4.4621	2.0000
<i>P</i> ¹³⁺	-136.8734	15.0118	6.9565	2.0000
<i>Zn</i> ²⁸⁺	-554.8506	30.0117	14.4567	2.0000
<i>Zr</i> ³⁸⁺	-989.7518	40.0057	19.4692	2.0000

Tabla 3: Estados fundamentales de litioides.

Atomo	Energía	Carga 1s	Carga 1s'	Carga 2s	V/E
Li	-7.4436	3.3017	2.0650	0.6377	2.0000
Be ⁺	-14.2820	4.3298	3.0067	1.0860	1.9944
Be ²⁺	-23.3762	5.4651	3.8771	1.5214	1.9999
C ³⁺	-37.7112	6.5267	4.8050	1.9502	2.0002
Ne ⁷⁺	-102.5384	10.6921	8.5474	3.7117	2.0004
Al ¹⁰⁺	-177.0088	13.8095	11.4440	4.9264	2.0010
Cl ¹⁴⁺	-307.7581	17.7003	15.4980	6.6136	2.0001
Mn ²²⁺	-677.1126	26.0000	23.0837	9.9947	1.9996
Sn ⁴⁷⁺	-2758.2334	50.7870	48.0017	20.5496	2.0000

Tabla 4: Estados fundamentales de berilioides.

Atomo	Energía	1s	1s'	2s	2s'	V/E
Be	-14.5804	4.3988	2.9568	0.9800	0.9390	2.0004
Be ⁺	-24.2338	5.5850	3.7800	1.4050	1.3950	2.0075
C ²⁺	-36.3577	6.5000	4.6000	1.9870	1.9730	1.9998
N ³⁺	-50.9901	7.6000	5.4000	2.4600	2.4300	2.0000
O ⁴⁺	-68.0717	8.6000	6.2000	2.9800	2.9500	2.0000

Para átomos neutros y ligeramente ionizados, el exponente 1s es aproximadamente igual a $Z/0.91$, el 1s' se obtiene sabiendo que el valor medio de los exponentes de cada capa es aproximadamente igual al ξ de la correspondiente función restringida de spin. Para exponentes orbitales de las demás capas no podemos proponer reglas. Para ello deberíamos calcular sistemas atómicos más pesados. Sólo un estudio más completo de las funciones tipo Eckart, calculando funciones Omega, por ejemplo para otros átomos hasta el Ne, nos permitiría encontrar una ley de formación para exponentes y obtener reglas para constantes de apantallamiento electrónico en cada capa.

La dificultad de los cálculos antes mencionados reside en el excesivo tiempo de computación. Considérese, por ejemplo, que para el C la función Omega consta de ocho determinantes. No obstante, nuestros resultados nos animan a continuar con átomos de sistemas atómicos más pesados.

3. DISCUSION.

Hemos comentado la carga efectiva de los electrones que están en la primera capa del estado fundamental. En los estados excitados vemos que la carga efectiva del electrón 1s es aproximadamente la carga nuclear. Por tanto, no hay apantallamiento ni presión de los otros electrones hacia el núcleo. Los electrones que no son 1s sufren un cierto grado de apantallamiento.

Para cada estado representado en las tablas 1 a 4 hemos calculado la constante de apantallamiento de cada electrón, encontrando siempre un comportamiento lineal de la forma:

$$\sigma = p \cdot Z + q \quad (2)$$

Para los sistemas de cuatro electrones no hemos calculado el apantallamiento de los 2s', porque su carga efectiva es muy próxima a la de los 2s. Esto obedece a un fenómeno de tendencia a cerrar la segunda capa, que aparece en el modelo Omega, pero es más acusado en el Hartree-Fock semiproyectado. En la tabla 5, mostramos los parámetros p y q de (2) para algunos estados.

Tabla 5: Parámetros de σ .

Estado	Orbital	p	q
1s 1s ¹ S	1s'	0.08502	0.63908
1s 2p ¹ P	2p	0.00974	1.02284
1s 1s' 2s ² S	1s'	0.07821	0.69044
	2s	0.15403	1.16461
1s 1s'2s2s ¹ S	1s'	0.18936	0.27648
	2s	-0.01100	2.14120

Nuestros resultados hemos tratado de validarlos por comparación con los obtenidos mediante la ecuación de Dirac en la Aproximación de la Densidad Local, siguiendo fielmente el método relativista de Liberman et al., con un programa amablemente cedido por este autor.

A partir de un cierto Z, nuestros cálculos no valen, se alejan de los de Liberman debido a que no introducimos correcciones relativistas. Pero si introduyéramos correcciones relativistas, ya no podríamos calcular el apantallamiento electrónico.

Podemos suponer que la ecuación (2) se cumple para sistemas de Z demasiado altos para nuestro análisis, pero la aproximación sería menos buena a medida que Z va aumentando.

En conclusión, las funciones tipo Eckart sirven para analizar el apantallamiento electrónico en sistemas atómicos dentro de las limitaciones impuestas por el número de electrones y el valor de Z . Para superar ambas limitaciones habría que buscar la forma de analizar el apantallamiento electrónico utilizando un método relativista como el de la Aproximación de la Densidad Local.

Las funciones tipo Eckart presentan la ventaja de que, una vez optimizadas, pueden usarse como funciones de partida en la expansión de funciones de base, tal como se ha hecho para estados fundamentales de helio [3], litio y berilio [5]. Además, una vez realizado el análisis de la matriz densidad de primero y segundo orden, vemos una gran similitud entre los resultados obtenidos con funciones tipo Eckart y los procedentes de las funciones Hartre-Fock, cuyos orbitales se desarrollan en funciones de base [11].

L. Doreste-Suárez et al. [12] mostraron la gran utilidad de las funciones tipo Eckart al emplearlas como aproximaciones de modelos que usan desarrollos en funciones de base. Los cálculos del apantallamiento electrónico no se hubiesen podido realizar mediante estas últimas funciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores están profundamente agradecidos al Dr. Y. G. Smeyers por la atención con que ha revisado este trabajo y por sus sugerencias al respecto.

AVISO

Disponemos de unos programas HELIKE, LILIKE y BELIKE, que calculan funciones Omega en la aproximación Eckart de sistemas atómicos de dos, tres y cuatro electrones respectivamente. Los interesados pueden pedirlos sin cargo a Lorenzo Doreste, ETSII, Campus de Tafira Baja, 35017 Las Palmas de Gran Canaria.

Referencias

- [1] C. Eckart, Phys. Rev. **36**, 878 (1930).
- [2] C. L. Pekeris, Phys. Rev., **126**, 1470 (1962).
- [3] R. Lefebvre e Y. G. Smeyers, Int. J. Quant. Chem., **1**, 403 (1967).
- [4] G. B. Sochilin, Int. J. Quant. Chem., **3**, 297 (1969).
- [5] Y. G. Smeyers, G. Delgado-Barrio, L. Doreste-Suárez, J. M. Martín-González y E. Ruiz-Egea, J. Mol. Struct., **120**, 431 (1985); L. Doreste-Suárez, Y. G. Smeyers, G. Delgado-Barrio, J. M. Martín-González y E. Ruiz-Egea, J. Mol. Struct. **120**, 437 (1985); Y. G. Smeyers, G. Delgado-Barrio, L. Doreste-Suárez y J. M. Martín-González, Int. J. Quant. Chem., **29**, 1705 (1986).
- [6] W. A. Goddard III, Phys. Rev. **157**, 73, 81, 93 (1967).
- [7] E. A. Hylleraas, Z. Phys., **54**, 347 (1929).
- [8] C. Zener, Phys. Rev., **36**, 51 (1930).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57 (1930).
- [10] E. Clementi y L. Raimondi, J. Chem. Phys., **38**, 2686 (1963).
- [11] L. Doreste-Suárez (resultados no publicados).
- [12] L. Doreste-Suárez, A. González-Guerra y J.M. Martín-González, An. Fís. (Madrid), **A80**, 189 (1984); L. Doreste-Suárez, E. Ruiz-Egea y J.M. Martín-González, An. Fís. (Madrid), **A82**, 116