

CALCULO DE CARGAS NUCLEARES EFECTIVAS (Z_i) A PARTIR DE DATOS ESPECTROSCOPICOS

R. VELASCO

Instituto de Optica. Madrid-6

ABSTRACT

Nuclear effective charges (Z_i) have been calculated for electronic configurations with valence electrons of the types "p", "d" and "f". Some conclusions are presented as regards the penetrability of these electrons and the value $Z_i = Z - 2$ is proposed as a general rule for "p" electrons. In the course of the work the theoretical values of δ/Z_i recently calculated by Malli and Fraga have been compared with the "experimental" ones. The utility of these calculations of Z_i values in other spectroscopic problems is also pointed out.

INTRODUCCIÓN.

En un reciente trabajo Malli y Fraga (1) han calculado los cocientes (δ/Z_i) que representan el desdoblamiento de estructura fina referido a la carga nuclear efectiva. Estos cocientes se calcularon a partir de los gradientes de campo q/e , que a su vez se obtienen mediante las fórmulas Hartree-Fock desarrolladas por Clementi y Malli (2). Para llevar a cabo una comparación de estos resultados puramente teóricos con datos experimentales es preciso calcular el valor de la carga nuclear efectiva a partir de los datos suministrados por el espectro del átomo o ion que se considere. Malli y Fraga lo hacen en algún caso utilizando valores de Z_i determinados por Barnes y Smith (3) en el curso de un trabajo sobre cálculo de gradientes de campo sobre electrones p , que son los más interesantes desde el punto de vista de aplicación de estos resultados a cuestiones químicas, en particular a la determinación de los factores de interacción cuadrupolar en moléculas. En el curso del mencionado trabajo, Barnes y Smith proponen utilizar como valor de Z_i en sistemas atómicos cuyos electrones de valencia sean electrones p la diferencia $Z - n$, siendo Z el número atómico del átomo o ion que se considera y n el número cuántico principal del electrón p .

Con objeto, por una parte, de extender las comparaciones de los resultados de Malli y Fraga y, por

otra, de comprobar la regla de Barnes y Smith, en el curso de este trabajo hemos calculado una serie de valores de Z_i para gran número de átomos e iones conteniendo electrones de valencia p , d y f , y en lo que sigue se presentan los resultados obtenidos.

MÉTODO DE CÁLCULO.

Según la fórmula dada por Casimir (4), Z_i está relacionada con los datos espectroscópicos mediante la relación:

$$\delta = (dn^*/dn) [Z_o^2 Z_i^2 / (n^*)^3 l(l+1)] \alpha^2 RH,$$

donde dn^*/dn es la derivada del número cuántico principal efectivo con respecto al número cuántico principal, Z_o es la carga que actúa sobre el electrón óptico supuesto no-penetrante y es igual al orden del espectro. Z_i es la carga efectiva del núcleo sobre el mismo electrón, y según la interpretación de Edlen (5) es la carga nuclear que actúa sobre el electrón durante la parte penetrante de su órbita; n^* es el número cuántico principal efectivo, que se obtiene a partir de los datos del espectro por la relación $n^* = (RZ_o^2/T)^{1/2}$ (R , constante de Rydberg; T , valor del término espectral considerado); l es el número cuántico orbital del electrón que se estudia; α es la constante de estructura fina; R la constante

de Rydberg y H un factor relativista que sólo tiene importancia para elementos con Z mayor de 50. En general, el factor (dn^*/dn) es también muy próximo a la unidad y, por otra parte, hay pocos espectros donde se puede determinar con precisión. Por tanto, suponiendo $H = 1$ y $(dn^*/dn) = 1$, y sustituyendo las constantes por sus valores numéricos, se obtienen las siguientes expresiones simplificadas para la determinación de Z_i correspondientes a distintos tipos de electrones:

$$\text{Electrones } p : Z_i = [0,342 (n^*)^3 \delta Z_0^{-2}]^{1/2}$$

$$\text{Electrones } d : Z_i = [1,027 (n^*)^3 \delta Z_0^{-2}]^{1/2}$$

$$\text{Electrones } f : Z_i = [2,054 (n^*)^3 \delta Z_0^{-2}]^{1/2}$$

Utilizando estas fórmulas y los datos espectroscópicos que figuran en las tablas A. E. L. (6) se han obtenido los resultados que se discuten a continuación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En las tablas I, II, III, IV y V se presentan los resultados más significativos de estos cálculos. Asimismo, y para estudiar la influencia del número cuántico principal n en el valor de Z_i de una partícula atómica determinada, se presentan también ejemplos de series en la tabla VI, correspondientes a un átomo neutro (K I), un ion monovalente (Ca II) y un ion divalente (Al III).

TABLA I

Valores de la carga nuclear efectiva, Z_i , en configuraciones electrónicas de fórmula general $1s^2nl$

Z	Espectro	Z_i (2p)	Z_i (3d)	Z_i (4f)
3	Li I	0,9	0,7	—
4	Be II	2,0	—	—
5	B III	3,1	3,2	—
6	C IV	4,2	4,3	4,2
7	N V	5,2	5,2	—
8	O VI	6,2	6,3	6,0
9	F VII	7,2	7,1	—

TABLA II

Valores de Z_i en configuraciones electrónicas de fórmula general $1s^2s^2nl$

Z	Espectro	Z_i (2p)	Z_i (3d)
5	B I	3,4	—
6	C II	4,3	3,1
7	N III	5,2	4,1
8	O IV	6,2	5,2
9	F V	7,2	6,4
10	Ne VI	8,3	—

TABLA III

Valores de Z_i en configuraciones electrónicas de fórmula general $1s^2s^2p^n$

Z	Espectro	Z_i (3p)	Z_i (3d)	Z_i (4f)
11	Na I	7,5	—	—
12	Mg II	9,6	2,6	—
13	Al III	10,8	2,6	2,4
14	Si IV	12,0	—	3,3
15	P V	13,1	3,4	—
16	S VI	14,2	4,8	—
17	Cl VII	15,2	6,2	5,9
18	A VIII	16,3	7,8	8,3

TABLA IV

Valores de Z_i en configuraciones electrónicas de fórmula general $1s^2s^2p^63s^23p^n$

Z	Espectro	Z_i (4p)	Z_i (3d)
19	K I	14,8	7,1
20	Ca II	17,3	13,9
21	Sc III	18,6	15,7
22	Ti IV	19,8	16,7
23	V V	20,9	17,4
24	Cr VI	21,8	18,6
25	Mn VII	22,5	19,4
26	Fe VIII	23,7	20,4

TABLA V

Valores de Z_i en configuraciones electrónicas de fórmula general $1s^2s^22p^63s3p$

Z	Espectro	Z_i
12	Mg I	9,7
13	Al II	11,0
14	Si III	11,9
15	P IV	13,0
16	S V	14,1 (*)
17	Cl VI	15,1 (*)
18	A VII	16,1
19	K VIII	17,3
20	Ca IX	18,1
21	Sc X	19,1
22	Ti XI	20,2
23	V XII	21,0
24	Cr XIII	22,2
25	Mn XIV	23,1
26	Fe XV	24,2

(*) Valores obtenidos calculando previamente el potencial de ionización correspondiente por extrapolación de los datos contenidos en A. E. L.

TABLA VI
Valores de Z_i en una serie espectral

K I (Z = 19)		Ca II (Z = 20)		Al III (Z = 13)	
Electrón	Z_i	Electrón	Z_i	Electrón	Z_i
4 p	14,8	3 d	13,9	3 p	10,8
5 p	14,9	4 d	13,7	4 p	10,8
6 p	15,0	5 d	13,6	5 p	11,3
7 p	15,0	6 d	13,5	6 p	11,1
8 p	15,1	7 d	13,9		
9 p	15,2			$\Delta Z \approx 2$	
10 p	15,3	$\Delta Z \approx 6$			
11 p	15,2				
$\Delta Z \approx 4$					

Un estudio comparativo de los datos contenidos en las tablas anteriores permite llegar a las siguientes conclusiones de tipo general:

a) En todas las configuraciones electrónicas con un solo electrón externo de fórmula general $1s^2nl$ ($l = 1, 2, 3$), Z_i es muy aproximadamente igual a $Z - 2$, independientemente del valor de n y de l . Es decir, que a excepción del electrón s ($Z_i = 0$) todos los electrones agregados a un "corazón" atómico $1s^2$ pueden considerarse como "no penetrantes".

b) En átomos o iones más complejos, Z_i para un electrón p externo a un conjunto de orbitales completos, también vale en general $Z - 2$, para cualquier valor de n . En esta regla son excepción los metales alcalinos neutros, para los cuales efectivamente $Z_i = Z - n$, siendo n el valor del número cuántico principal correspondiente al electrón p de menor energía, $n = 2$ para Li I, $n = 3$ para Na I, $n = 4$ para K I, etc. Pero este valor de Z_i permanece prácticamente constante dentro de cada serie p al ir aumentando el valor de n .

c) Para átomos o iones con la configuración electrónica $1s^22s^2nd$, Z_i vale aproximadamente $Z - 3$, y para las configuraciones $1s^22s^22p^6nd$ y $1s^22s^22p^6nf$, Z_i vale aproximadamente $Z - 10$ para ambos tipos de electrones indicando su carácter no-penetrante.

d) En sistemas atómicos más complejos no se obtienen resultados lo suficientemente regulares para poder deducir reglas semejantes a las anteriores, aunque el valor de Z_i continúa siendo una buena indicación de la penetrabilidad del electrón que se considera.

e) Para una determinada configuración electrónica, $Z - Z_i$ tiende a disminuir al aumentar la carga iónica (tablas I y III), es decir, aumenta ligeramente la penetrabilidad. La menor penetrabilidad de los electrones p de los metales alcalinos neutros (Na y K, por ejemplo) está de acuerdo con su mayor radio iónico.

f) Las relaciones anteriores se cumplen bastante bien cuando los valores experimentales de δ representan únicamente el desdoblamiento debido a la interacción spin-órbita, pero cuando existen interaccio-

nes entre configuraciones (electrón 3d de la serie isoelectrónica del K I por ejemplo) son de esperar desviaciones más o menos grandes.

g) En el curso de este trabajo se ha estudiado también el efecto de la presencia de un electrón s en la configuración de valencia. La tabla V contiene una serie de resultados donde se ve cómo la presencia del electrón s en la configuración $1s^22s^22p^63s3p$ no influye prácticamente en el valor de Z_i que continúa siendo aproximadamente igual a $Z - 2$, como en el caso de un electrón p aislado.

Con los valores de Z_i determinados en el curso de este trabajo es posible llevar a cabo una comparación entre los valores teóricos δ/Z_i calculados por Malli y Fraga (1), y los valores "experimentales" obtenidos a partir de los datos del espectro. En las tablas VII, VIII, IX y X se presentan estas comparaciones para los átomos neutros y los iones monovalentes positivos con electrones de valencia $2p$, $3p$ y $4p$, y también para los átomos neutros e iones positivos monovalentes cuyas configuraciones de valencia contienen electrones $3d$ equivalentes.

TABLA VII

Valores de δ/Z_i para átomos neutros con electrones "p" equivalentes en su capa de valencia

Espectro	Config.	Término espectral	δ/Z_i calc.	δ/Z_i exp.	δ/Z_i exp.
			M-F (1)	($Z_i = Z - 2$)	($Z_i = Z - n$)
B I	2 p	3P	6,8	5,3	5,3
C I	2 p ²	3P	14,8	10,9	10,9
O I	2 p ⁴	3P	43,6	37,8	37,8
F I	2 p ⁵	2P	66,1	57,7	57,7
Al I	3 p	2P	9,5	10,2	11,2
Si I	3 p ²	3P	18,0	18,6	20,3
S I	3 p ⁴	3P	42,4	41,0	44,1
Cl I	3 p ⁵	2P	59,3	58,7	62,9
Ga I	4 p	2P	25,3	28,5	30,6
Ge I	4 p ²	3P	42,0	47,0	48,6
Se I	4 p ⁴	3P	81,3	79,2	84,5
Br I	4 p ⁵	2P	105,0	111,7	118,9

TABLA VIII

Valores de δ/Z_i para iones positivos con electrones "p" equivalentes en su capa de valencia

Espectro	Config.	Término espectral	δ/Z_i calc.	δ/Z_i exp.	δ/Z_i exp.
			M-F (1)	($Z_i = Z - 2$)	($Z_i = Z - n$)
C II	2 p	2P	19,5	16,0	16,0
N II	2 p ²	3P	33,6	26,3	26,2
F II	2 p ⁴	3P	77,7	70,1	70,1
Ne II	2 p ⁵	2P	109,5	97,8	97,8
Si II	3 p	2P	23,2	23,9	26,1
P II	3 p ²	3P	35,5	36,2	39,2
Cl II	3 p ⁴	3P	68,3	66,4	71,1
A II	3 p ⁵	2P	90,2	89,5	95,5
Ge II	4 p	2P	53,5	58,9	63,1
As II	4 p ²	3P	73,6	81,9	87,6
Br II	4 p ⁴	3P	120,4	116,4	123,9
Kr II	4 p ⁵	2P	148,4	158,0	167,8

TABLA IX

Valores δ/Z_i para átomos con la configuración de valencia $3d^n$

Espectro	Config.	Término espectral	δ/Z_i calc. M-F (1)	δ/Z_i exp. ($Z_i = Z-6$)
Sc I	3 d	2D	20,9	11,2
Ti I	3 d ²	3F	29,4	24,2
V I	3 d ³	4F	38,6	32,5
Cr I	3 d ⁴	5D	—	30,9
Fe I	3 d ⁶	5D	72,7	48,9
Co I	3 d ⁷	4F	86,6	86,2
Ni I	3 d ⁸	3F	102,0	100,8
Cu I	3 d ⁹	2D	—	88,8

TABLA X

Valores de δ/Z_i para iones positivos con la configuración electrónica $3d^n$

Espectro	Config.	Término espectral	δ/Z_i calc. M-F (1)	δ/Z_i exp. ($Z_i = Z-6$)
Ca II	3 d	2D	—	4,3
Sc II	3 d ²	3F	17,4	12,3
Ti II	3 d ³	4F	25,1	19,2
V II	3 d ⁴	5D	33,6	20,0
Mn II	3 d ⁶	6D	53,7	33,3
Fe II	3 d ⁷	4F	65,6	62,2
Co II	3 d ⁸	3F	78,9	76,1
Ni II	3 d ⁹	2D	93,8	68,5

En el primer caso, y para mayor sencillez, se ha considerado que Z_i puede expresarse por la diferencia $Z - 2$, y en el caso de los electrones d equivalentes por el valor $Z - 6$, que es valor medio encontrado para la carga efectiva que actúa sobre un electrón $3d$ en la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d$ (tabla IV). La concordancia entre los valores "teóricos" y los "experimentales" es bastante buena en el caso de las configuraciones con electrones p , pero las desviaciones son más notables en los ejemplos que contienen electrones d .

Otra aplicación de estos cálculos puede ser la determinación de δ o n^* en espectros con número insuficiente de datos para determinar esas magnitudes directamente, por ejemplo, el cálculo de la separación de los dobletes P en iones isoelectrónicos con los metales alcalinos y elevado valor de Z_o , y también para el cálculo de las energías de ionización de elementos muy ionizados conociendo únicamente el primer miembro de una serie np .

BIBLIOGRAFIA

1. G. MALLI y S. FRAGA: *An. R. S. Esp. Fis. Quím.*, **63A**, 329 (1967).
2. E. CLEMENTI: *Tables of Atomic Functions*. Int. Bus. Mach. Corp., 1965, y G. MALLI: *Can. J. Phys.*, **44**, 3121 (1966).
3. H. B. G. CASIMIR: *On the Interaction Between Atomic Nuclei and Electrons*. W. H. Freeman and So. San Francisco, 1963.
4. R. G. BARNES y W. V. SMITH: *Phys. Rev.*, **93**, 95, (1954).
5. B. EDLÉN: *Handbuch der Physik*, **27**, 80 (1954).
6. C. M. SITTERLY: *Atomic Energy Levels*. Circ. 467 N. B. S. Washington, 1948 y 1952.

CALENDARIO DE CONGRESOS

Fechas	Temas	Lugar de celebración
8-11 julio 1968	<i>Resonancia magnética nuclear.</i>	Universidad de Sao Paulo (Brasil).
5-23 agosto 1968	<i>Propiedades de los sólidos en el infrarrojo lejano.</i>	Instituto de la O. T. A. N. (Delft (Hollandia)).
27-30 agosto 1968	<i>Luminiscencia molecular.</i>	Universidad de Loyola, Chicago, USA.
16-18 septiembre 1968.	<i>Mediciones con laser.</i>	Unión Científica Internacional de la Radio Varsovia (Polonia).
4-6 septiembre 1968 ...	<i>Física y Química de la Electrofotografía.</i>	Instituto de Optica, Rochester USA.
9-13 septiembre 1968 ...	<i>Cursos de Verano de Espectroscopia.</i>	Real Instituto de Química, Londres (Inglaterra).
8-10 octubre 1968	<i>Reunión de la Sociedad Americana de Optica.</i>	Pittsburg (Pa), USA.
11-15 marzo 1969	<i>Reunión de la Sociedad Americana de Optica.</i>	San Diego (California), USA.
1969	<i>Reunión de la Sociedad Europea de Física.</i>	Florenia (Italia).
1969	<i>Congreso Europeo de Espectroscopia Atómica.</i>	París o Amsterdam.