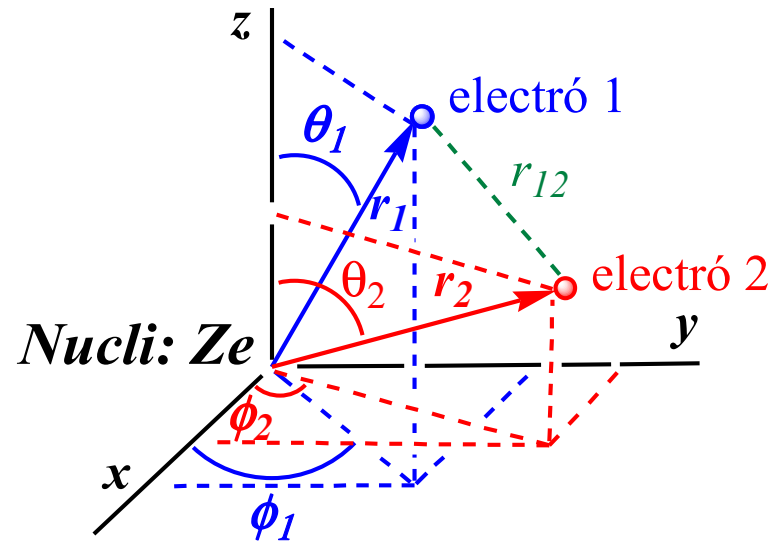


Àtoms polieletrònics

Àtom amb dos electrons

Problema amb el doble de variables, ja que ara tenim 2 electrons



$$\hat{H} \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = E \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$$

Àtoms polieletrònics

Àtom amb dos electrons

$$\hat{H} \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = E \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2 + \hat{V}_{12}$$

Aquest terme depèn de les variables dels dos electrons (mireu els apunts)

Aquest fet fa que sigui **irresoluble matemàticament parlant!!!!**

Haurem d'aplicar alguna **aproximació** per resoldre l'equació!!

Àtoms polieletrònics

Aproximació de les partícules independents

Tal com diu el seu nom, anem a suposar que cada electró es mou, **independentment** dels altres electrons, en el camp elèctric generat pel nucli. El que estem dient és que menyspreem el terme de repulsió entre electrons.

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2$$

Per tant, és com si podem separar el nostre problema en dos problemes independent, el de l'electró (1) i el de l'electró (2)

$$\hat{H}_1 = \hat{T}_1 + \hat{V}_1$$

$$\hat{H}_2 = \hat{T}_2 + \hat{V}_2$$

Àtoms polieletrònics

Aproximació de les partícules independents

Si recordeu, al final de la partícula en un caixa (quan fèiem el cas de tres dimensions), vàrem parlar de que era com tractar tres problemes diferents (funcions de variables separables, igual que ara aquí), i que la funció d'ona era el producte de funcions i l'energia la suma d'energies. Per tant:

$$\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = \Psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$$

Funcions orbitals d'àtoms hidrogenoides

Fixeu-vos que aquestes solucions ja les tenim, són les que hem trobat per l'àtom d'hidrogen, és a dir, els orbitals atòmics.

$$\Psi_1 \Rightarrow E_1 \quad \Psi_2 \Rightarrow E_2 \quad E = E_1 + E_2$$

Generalitzant: àtom amb n electrons

$$\Psi = \prod_{i=1}^{i=n} \Psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad \Rightarrow \quad E = \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Àtoms polieletrònics

Aproximació orbital

$$\Psi = \prod_{i=1}^{i=n} \Psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad \Rightarrow \quad E = \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Introdueix en els àtoms polieletrònics la idea d'*orbital* com estat d'un electró dels àtoms

- Un *orbital* d'un àtom hidrogenoide és una solució exacta de l'equació d'Schrödinger i representa un dels estats energètics de l'àtom
- Un orbital d'un àtom polieletrònic és el resultat d'una aproximació i representa l'estat d'energia d'un dels seus electrons

Àtoms polieletrònics



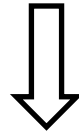
Wolfgang E. Pauli

Principi d'exclusió de Pauli

$$\Psi = \prod_{i=1}^{i=n} \Psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$$

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s} = \Psi_{n,l,m_l} \Psi_{m_s}$$

Un *spinorbital* descriu el comportament d'un sol electró



Cada *funció orbital* pot descriure només dos electrons, cadascun d'ells descrit per una *funció d'spin* diferent.

Cap àtom pot contenir dos electrons amb els 4 nombres quàntics iguals

Àtoms polieletrònics

Principi d'exclusió de Pauli

Àtom d'Heli $Z = 2$, 2 electrons

$$\Psi = {}^1\Psi_{1s}^{\alpha} {}^2\Psi_{1s}^{\beta}$$

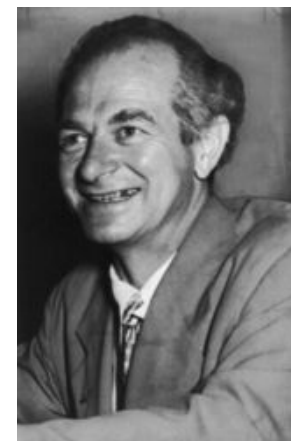
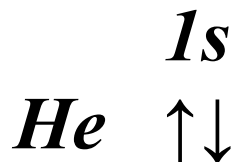
Tenim dos electrons, i cadascun d'ells vindrà descrit per una funció d'ona, és a dir, un orbital.

$${}^1\Psi_{1s}^{\alpha} = \Psi_{1s}\alpha$$

Un electró es troba en un orbital **1s**, amb spin **alfa** i l'altre en un orbital **1s** però spin **beta**.

$${}^2\Psi_{1s}^{\beta} = \Psi_{1s}\beta$$

Una manera de representar-ho és mitjançant el **Diagrama de les caixes orbitàliques de Pauling**



Linus C. Pauling

Àtoms polieletrònics

Aproximació orbital

Àtom d'Hel·li $Z = 2$, 2 electrons

Dins de la **aproximació orbital**, considerem l'He com un sistema amb **dos electrons independents**, cadascun d'ells descrits per una funció d'ona (orbital), que en aquest cas serà un **orbital 1s** (transparència anterior).

Per tant, **l'energia del He** serà **la suma de les energies** de cadascun d'aquests electrons.

$$E = E_1 + E_2$$

$$E = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

Aquesta era l'expressió de l'energia que vàrem obtenir al resoldre l'equació de Schrödinger per àtoms hidrogenoids

$$\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13,6 \text{ eV}$$

Un cop substituïdes totes les constants, obtenim aquest valor (que de fet no és res més que la energia de ionització de l'hidrogen)

Àtoms polieletrònics

Aproximació orbital

Àtom d'He $Z = 2$, 2 electrons

$$E = E_1 + E_2$$

$$Z = 2$$
$$n_1 = n_2 = 1$$

Els dos electrons es troben
en el nivell $n=1$ (orbital $1s$)

$$E = -13,6 Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) = -108,8 \text{ eV}$$

**Energia de
l'àtom d'He**
considerant
l'aproximació
orbital.

Experimentalment s'obté un valor de **-79,014 eV**,
molt lluny del valor calculat **(38% d'error)**

Àtoms polieletrònics

Influència de l'**apantallament** dels electrons interns

Introducció, almenys en part, de les interaccions electró-electró

Segons l'aproximació anterior, cada electró és independent un de l'altre. La pregunta que ens fem ara, és si la càrrega nuclear que veu cada nucli és la mateixa si estan “sols” o si hi ha més electrons que provoquen aquesta repulsió electró-electró?

Parlarem de que cada electró veu una càrrega efectiva, degut a la repulsió que provoquen la resta d'electrons. Z_i^*
Aquesta serà més petita que la no efectiva.

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} eV$$

- Z és un paràmetre de l'àtom (nombre de protons del nucli)
- Z_i^* pren un valor diferent per cada electró situat a un orbital

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Càlcul de les càrregues nuclears efectives: Regles d'Slater

$$Z_i^* = Z - \sigma_i$$

A on Z^* és la càrrega efectiva, que es calcula a partir de la Z (càrrega nuclear) menys σ , que representa l'apantallament degut als altres electrons.



John C. Slater

L'apantallament es pot aproximar amb les anomenades regles de Slater, a on, es té en compte que cada tipus d'electró apantalla de forma diferent, depenent de si està més enfora (que no apantalla), o si està al mateix nivell (que només apantalla un %) o si està entre el nucli i l'electró que li estem mirant la càrrega efectiva (que a vegades apantalla totalment).

Àtoms polieletrònics

$$Z_i^* = Z - S_i$$

1 - S'ordena la configuració electrònica de l'àtom de la següent manera:

$(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p)(5d)(5f)(6s6p)\dots\text{etc.}$

2- L'apantallament, σ_i , per a un orbital associat amb algun dels grups anteriors és la suma de les següents contribucions:

- (a) **Zero** per als electrons de grups situats a la **dreta** del grup considerat
- (b) **0,35** per cada electró del **mateix grup** que el considerat (**0,30** si és un grup **1s**)
- (c) Per orbitals **s o p**, **0,85** per als electrons situats en el nivell **n-1** i **1,00** per cada electró més intern. Per **orbitals d o f**, **1,00** per a tots els electrons més interns



John C. Slater

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Àtom d'Heli $Z = 2$, 2 electrons

Configuració electrònica

1. $(1s)^2$

Si jo estic mirant la càrrega efectiva de un electró 1s, tinc un altre electró 1s que **m'apantalla 0,30** (mireu regles)

2. $\sigma_{1s} = 0,30$

3. $Z_{1s}^* = 2 - 0,30 = 1,70$

Càrrega efectiva que nota un electró 1s (degut a que té un altre electró al mateix nivell, que crea un apantallament (repulsió) que disminueix la càrrega nuclear que "veu").

$$E = E_1 + E_2$$

$$E_1 = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z_1^{*2}}{n_1^2}$$

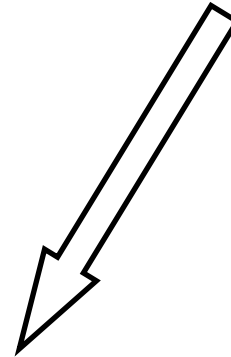
$$E_2 = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z_2^{*2}}{n_2^2}$$

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Àtom d'Heli $Z = 2$, 2 electrons

$$\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13,6 \text{ eV} \quad E = -13,6 \left(\frac{Z_1^{*2}}{n_1^2} + \frac{Z_2^{*2}}{n_2^2} \right) \text{ eV}$$



$$Z_1^* = Z_2^* = 1,70$$
$$n_1 = n_2 = 1$$

$$E = -78,61 \text{ eV}$$

Experimental: -79,014 eV

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Si tenim **un àtom amb n electrons**

Energia de l'àtom $E = -13,6 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} eV$ Suma de les energies dels diferents electrons

Energia d'un orbital, i $E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} eV$ Energia de cadascun dels electrons, tenint en compte l'apantallament

Correcció semiempírica

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}} eV$$

Hem de tenir en compte també la correcció en el nivell n

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Càrregues nuclears efectives

Self-consistent field (SCF) de Hartree-Fock



Douglas R. Hartree



Vladimir A. Fock

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Enn el cas de l'Heli, la seva funció d'ona era el producte de la funció d'ona (orbital) que descriu cadascun dels electrons. Tal com he dit:

$$\Psi = \psi_{1s}^{\alpha} \psi_{1s}^{\beta}$$

Normalment, això ho escriguem com **$1s^2$** (és a dir, cadascun dels electrons està descrit per una funció d'ona que no és res més que l'orbital $1s$)

Recordeu que per tal de tenir l'estat fonamental de qualsevol àtom, els seus electrons "ocupen" els orbitals de més baixa energia. Però, com s'ordenen els orbitals? (energèticament parlant)

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} eV$$

Per àtoms hidrogenoides Però, quan hi ha més de un electró, l'energia depèn també de n i l .

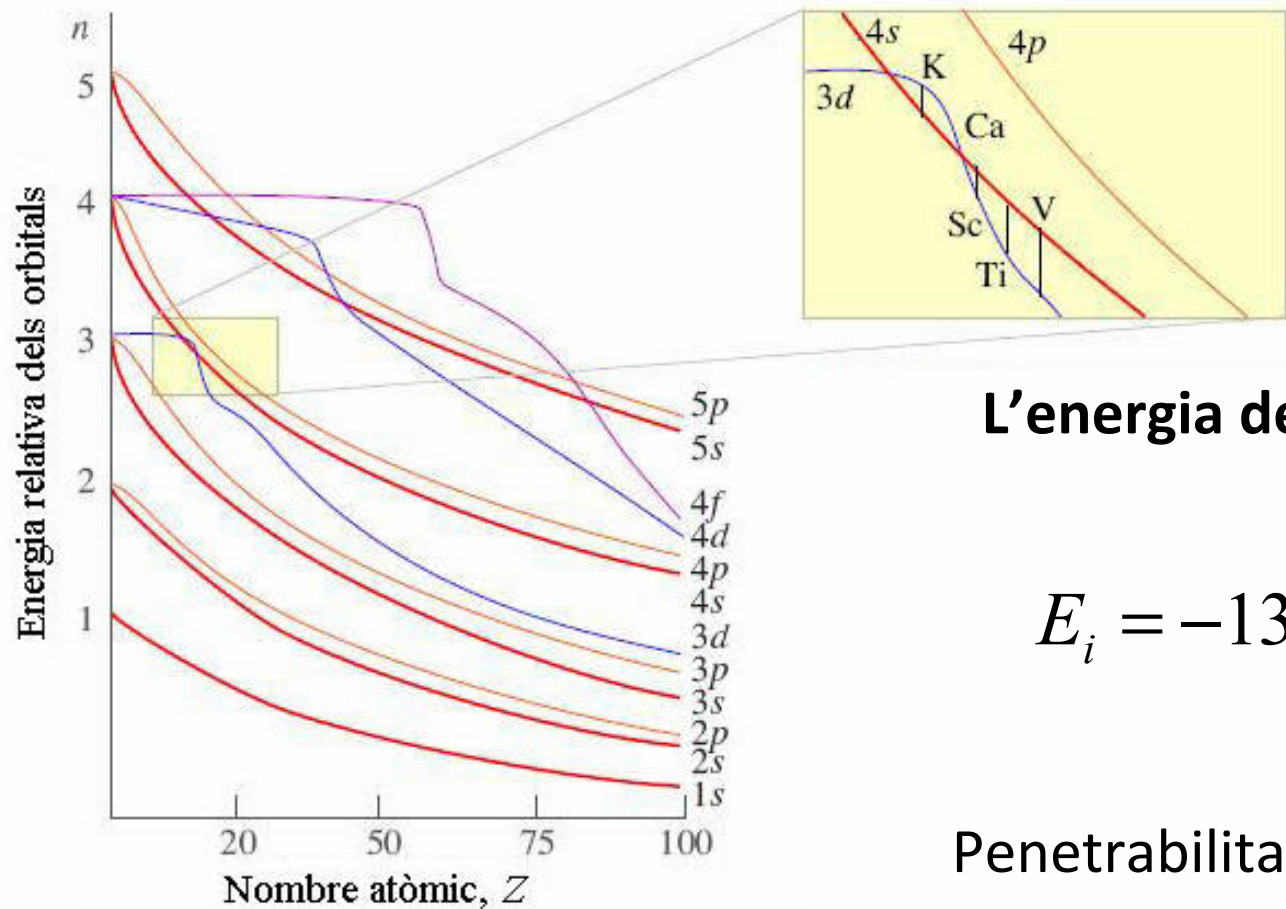
Energia relativa dels orbitals

Penetrabilitat: $s > p > d > f$

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Energia relativa dels orbitals



L'energia depèn de n i l

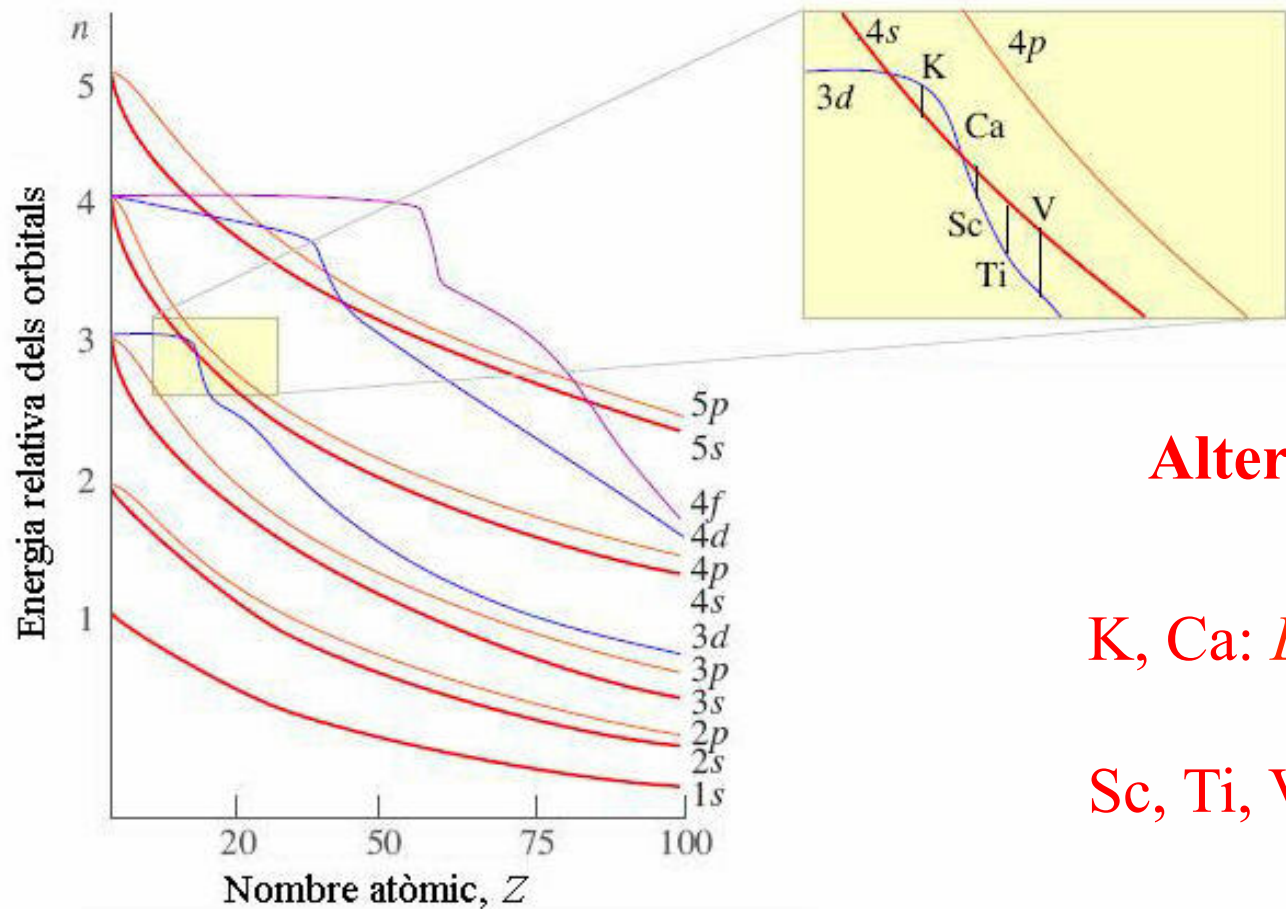
$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}} eV$$

Penetrabilitat: $s > p > d > f$

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Energia relativa dels orbitals



Alteracions

$$\text{K, Ca: } E_{4s} < E_{3d}$$

$$\text{Sc, Ti, V: } E_{3d} < E_{4s}$$

Àtoms polieletrònics

Configuració electrònica

La configuració electrònica no és res més que funció d'ona del nostre àtom, és a dir, el producte de les funcions d'ona (orbitals) que descriuen el comportament dels diferents electrons. Sempre començant pel de més baixa energia i anar pujant.

Configuració electrònica fonamental

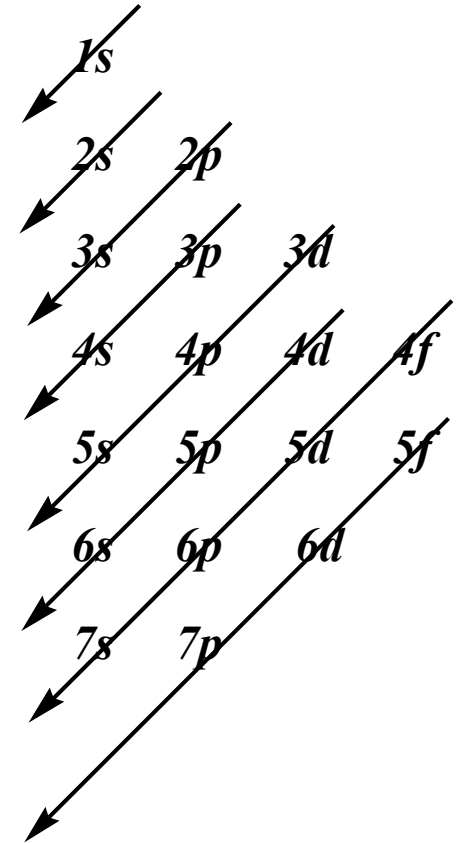
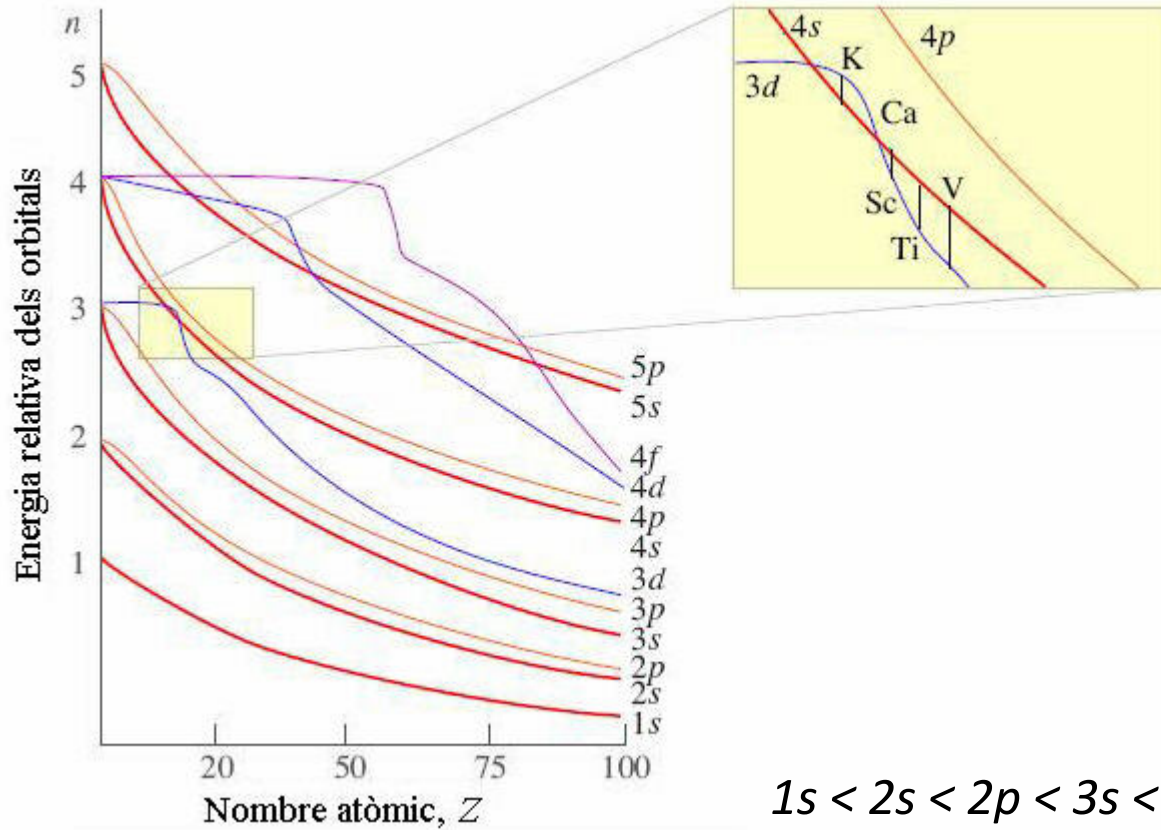
La de l'estat fonamental (estat de mínima energia).

Principi d'Aufbau

La configuració electrònica fonamental s'obté omplint els orbitals per ordre creixent d'energia

Àtoms polieletrònics

Principi d'Aufbau



$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p \dots$

Àtoms polieletrònics

Configuracions electròniques

Configuracions de capa tancada

Quan els orbitals s i p amb el mateix nombre quàntic principal n estan plens d'electrons

$1s^2$ [He]

[He] $2s^2 2p^6$ [Ne]

[Ne] $3s^2 3p^6$ [Ar]

[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^6$ [Kr]

[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^6$ [Xe]

[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$ [Rn]

Els electrons que omplen una capa tancada són energèticament molt estables i no participen en les interaccions químiques

Àtoms polieletrònics

Configuracions electròniques

Electrons de la capa de valència

Els electrons que en una configuració electrònica no formen part dels orbitals de les capes tancades

Són els responsables de la major part de les propietats dels àtoms incloent les interaccions químiques

Capa de valència interna i externa

Capa de valència interna: semicapes $(n-1)d^{10}$ i $(n-2)f^{14}$

Electrons de la capa valència interna: no participen en les interaccions químiques



Capa tancada

Capa interna de valència

Capa externa de valència

Àtoms polieletrònics

Configuracions electròniques

Excepcions: metalls de transició

Nb [Kr]4d⁴5s¹ Ru [Kr]4d⁷5s¹ Rh [Kr]4d⁸5s¹ Pt [Xe]4f¹⁴5d⁹6s¹

$DE_{(n-1)d-ns}$ calculada: molt petita

Cr [Ar]3d⁵4s¹ Cu [Ar]3d¹⁰4s¹ Mo [Kr]4d⁵5s¹ Pd [Kr]4d¹⁰

Ag [Kr]4d¹⁰5s¹ Au [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s¹

Estabilitat especial de les *configuracions esfèriques*

Configuracions esfèriques: configuracions amb els subnivells, o subcapes, complets, a la meitat o buits

Àtoms polieletrònics

Configuracions electròniques

Excepcions

En formar cations, els electrons es treuen primer dels orbitals np , després dels ns i finalment dels $(n-1)d$.



Els orbitals $(n-1)d$ permeten que els electrons estiguin més separats entre ells disminuint les repulsions interelectròniques

Estabilitat especial de les *configuracions esfèriques*

Excepcions: metalls de transició interna

La, Ce, Gd, Ac, Th, Pa, U, Np, Cm.



Àtoms polieletrònics

Important

Regles de Hund

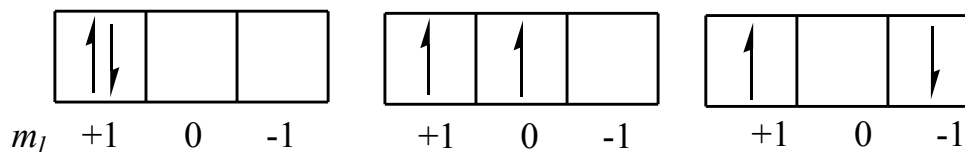
Electrons en orbitals de valència p , d i f no plens

Friedrich Hund



Diferents *estats energètics*

E.g: Configuració p^2

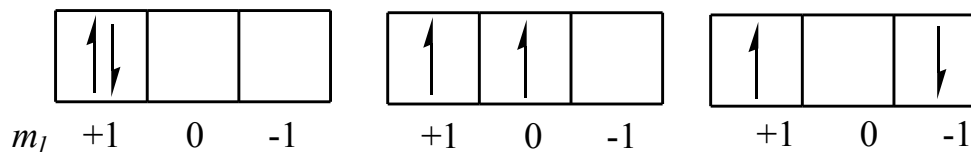


multiplicitat de l'estat electrònic:

$$2S + 1$$

on

$$S = \sum m_s$$



$$S = 0$$

$$2S+1 = 1$$

Singlet

$$S = 1$$

$$2S+1 = 3$$

Triplet

$$S = 0$$

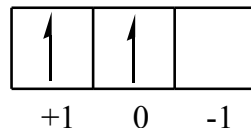
$$2S+1 = 1$$

Singlet

Àtoms polieletrònics

Regles de Hund

L'estat de **mínima energia** és aquell que presenta la **màxima multiplicitat**



Triplet

La major estabilitat d'una configuració es troba quan **hi ha més electrons desaparellats** i aquests tenen l'spin paral·lel

La situació amb més electrons desaparellats és energèticament més estable perquè minimitza les repulsions interelectròniques

La major estabilitat en funció del paral·lelisme dels spins te a veure amb l'acoblament spin-òrbita