

8.3.2 Términos espectroscópicos. Acoplamiento Russell-Saunders

Cada línea en el espectro de un átomo corresponde a una transición entre estados cuánticos. Para la asignación de las líneas, o interpretación espectroscópica, el problema clave a resolver era la naturaleza de esos estados inicial y final. En 1925, Russell y Saunders hicieron una propuesta para resolver este problema, la cual resultó perfectamente aplicable a átomos ligeros. En éstos, la interacción interelectrónica es mucho mayor que la espín-orbital. Entonces, puede plantearse un modelo de electrones independientes, con soluciones conocidas (determinantes de Slater) e incluir, como siguiente paso, la interacción interelectrónica.

En la aproximación de electrones independientes, cada electrón está caracterizado por una función orbital $\phi_{n,l,m}$ y una del espín. Así, para el electrón i -ésimo de un átomo tenemos una cuarteta de números cuánticos: (n_i, l_i, m_i, m_{s_i}) .

Una *configuración electrónica* no es más que el conjunto de parejas (n_i, l_i) de todos los n electrones del átomo:

$$\text{configuración} = \{(n_i, l_i), \text{ donde } i = 1, 2, \dots, n\}$$

Así, por ejemplo, la configuración $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ del neón puede escribirse como

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6 = \{(1, 0)(1, 0)(2, 0)(2, 0)(2, 1)(2, 1)(2, 1)(2, 1)(2, 1)(2, 1)\}$$

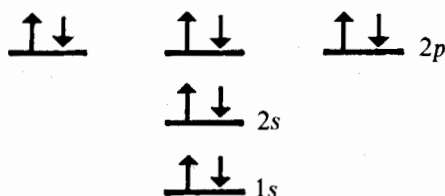
Por otra parte, un *microestado* es el conjunto de las cuartetas (n_i, l_i, m_i, m_{s_i}) de los n electrones del átomo:

$$\text{microestado} = \{(n_i, l_i, m_i, m_{s_i}), \text{ donde } i = 1, 2, \dots, n\}$$

Para la configuración dada del neón tenemos un único microestado:

$$\{(1, 0, 0, 1/2), (1, 0, 0, -1/2), (2, 0, 0, 1/2), (2, 0, 0, -1/2), (2, 1, -1, 1/2), \\ (2, 1, -1, -1/2), (2, 1, 0, 1/2), (2, 1, 0, -1/2), (2, 1, 1, 1/2), (2, 1, 1, -1/2)\}$$

que puede representarse esquemáticamente como



En general, dada una configuración electrónica, existen varios microestados posibles, salvo en las capas llenas o cerradas, donde existe uno solo. Ello se hizo evidente para el litio, en la sección anterior. Además, como pudo observarse en (8-79) y (8-80), dado un microestado puede construirse una función determinante que es propia del hamiltoniano modelo.

En esta sección daremos respuesta a las preguntas siguientes:

- 1) Dada una configuración electrónica, ¿cuántos microestados o funciones determinantes pueden obtenerse?
- 2) ¿Cómo pueden clasificarse estos microestados de acuerdo con los valores de sus números cuánticos M_L y M_S ?
- 3) ¿Cuáles son los posibles valores de L y S congruentes con los de M_L y M_S ? O de otra forma, ¿cuáles son los términos espectroscópicos consistentes con la configuración inicial?
- 4) En ausencia de interacción interelectrónica, todos los términos y estados cuánticos de una configuración son degenerados. ¿Cómo se desdoblán en presencia de dicha interacción?
- 5) ¿Cómo afecta a los términos el acoplamiento débil espín-orbital en los átomos ligeros?
- 6) ¿Y la presencia de un campo magnético externo?

Las respuestas se dan a continuación, en el mismo orden:

1. Lo primero que debe aprenderse es que en una configuración dada sólo son importantes para este efecto los electrones que no llenan totalmente las subcapas atómicas, es decir, los electrones en capas abiertas.

Ejemplo 8.9 Para las configuraciones atómicas siguientes, ¿cuáles son los electrones en capas abiertas?

- a) $(1s)^2(2s)^1(2p)^1$
- b) $(1s)^2(2s)^2(2p)^2(3s)^2$

Solución Todo subnivel atómico que contenga $2(2l + 1)$ electrones es una capa cerrada. Así,

- a) $(1s)^2$ es la porción cerrada de la configuración y los electrones en $(2s)^1(2p)^1$ son los correspondientes a capas abiertas.
- b) $(1s)^2(2s)^2(3s)^2$ es la parte cerrada de la configuración y $(2p)^2$ es la porción abierta.

La parte cerrada de una configuración puede ignorarse en lo que resta de esta sección, pues sabemos que sólo hay una forma de colocar dos electrones en un subnivel s , seis en un subnivel p , diez en uno d o catorce en uno f . Además, los electrones en una capa cerrada no contribuyen al momento angular del átomo, pues forman un 1S , con $L = 0$ y $S = 0$.

Por tanto, quienes deciden el número posible de microestados o el momento angular del átomo son los electrones de capas abiertas.

Ejemplo 8.10 ¿Cuántos posibles microestados pueden construirse para una configuración de capa abierta $(2s)^1(2p)^1$?

Solución Una configuración sólo indica los valores de n y l de cada electrón. En este caso tenemos:

- Electrón 1 ——— $n_1 = 2, l_1 = 0$
 Electrón 2 ——— $n_2 = 2, l_2 = 1$

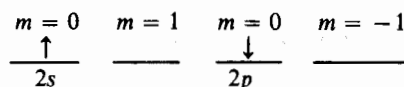
Para conocer el número de microestados posibles, debemos conocer los valores factibles de m y m_s , para cada electrón. Por ejemplo, para el primero es forzoso que $m_1 = 0$, pero m_{s_1} puede valer $+1/2$ o $-1/2$, o sea, que existen dos posibilidades. Para el segundo electrón, m_2 puede ser $+1$, 0 o -1 y $m_{s_2} = +1/2$ o $-1/2$ (un total de $3 \times 2 = 6$ posibilidades).

En forma de diagrama, los posibles microestados para cada electrón se presentan en la figura 8.13.

En resumen, dado que existen dos formas de colocar el electrón $2s$ y seis para aquel $2p$, hay un total de $2 \times 6 = 12$ posibles microestados para la configuración $(2s)^1(2p)^1$.

PROBLEMA 8.19 Diagrame esquemáticamente los 12 diferentes microestados de la configuración $(2s)^1(2p)^1$.

Respuesta Uno de ellos es



En general, cuando un subnivel de una l dada está ocupado por un solo electrón, existen

$$\Omega = 2(2l + 1) \tag{8-84}$$

microestados posibles, ya que son factibles $2l + 1$ diferentes valores de m y dos para el número cuántico de la componente en z del espín, m_s .

Cuando se tengan, como en el ejemplo 8.10, dos o más subniveles ocupados con un electrón, el número total de microestados debe calcularse multiplicando las correspondientes frecuencias (8-84). Es decir, para la configuración $(n_1, l_1)^1(n_2, l_2)^1$ tenemos

$$\Omega = [2(2l_1 + 1)][2(2l_2 + 1)] \tag{8-85}$$

microestados.

$m = 0$	$m = 1$	$m = 0$	$m = -1$
	\uparrow —	—	— $2p$
$2s$ \uparrow —	\downarrow —	—	— $2p$
	—	\uparrow —	— $2p$
$2s$ \downarrow —	—	\downarrow —	— $2p$
	—	—	\uparrow — $2p$
	—	—	\downarrow — $2p$

(a)

(b)

Figura 8.13 (a) Posibles microestados de la $(2s)^1$. (b) Posibles microestados para la configuración $(2p)^1$.

PROBLEMA 8.20 Calcule el número de microestados para las configuraciones abiertas:

- a) $(3s)^1(3d)^1$
- b) $(4f)^1(5p)^1$

Respuesta a) $\Omega = [2(1)][2(5)] = 20$

Cuando un subnivel abierto tipo p , d o f contiene dos o más electrones, el cálculo combinatorio se complica un poco, debido al principio de exclusión.

Ejemplo 8.11 Diagrame los posibles microestados de una configuración $(np)^2$.

Existen 15 formas de escoger m y m_s para los electrones sin que ambos pares sean iguales, violando el principio de exclusión. Ellas se muestran en la figura 8.14.

Si el subnivel contiene dos electrones, el primero puede colocarse en cualquiera de las $(2l + 1)$ posibilidades para m y los dos del espín. Sin

$m = 1$	$m = 0$	$m = -1$	$m = 1$	$m = 0$	$m = -1$
① $\uparrow\downarrow$	—	—	⑩ —	$\uparrow\downarrow$	—
② \uparrow	\uparrow	—	⑪ —	\uparrow	\uparrow
③ \uparrow	\downarrow	—	⑫ —	\uparrow	\downarrow
④ \uparrow	—	\uparrow	⑬ —	\downarrow	\uparrow
⑤ \uparrow	—	\downarrow	⑭ —	\downarrow	\downarrow
⑥ \downarrow	\uparrow	—	⑮ —	—	$\uparrow\downarrow$
⑦ \downarrow	\downarrow	—			
⑧ \downarrow	—	\uparrow			
⑨ \downarrow	—	\downarrow			

Figura 8.14 Los 15 microestados posibles para una configuración $(np)^2$.

embargo, el segundo no puede tener m y m_s idénticos al anterior, así que sólo tiene $2(2l + 1) - 1$ posibilidades. Por tanto, multiplicando las posibilidades para el primero y segundo electrones, tendríamos aparentemente $[2(2l + 1)][2(2l + 1) - 1]$ microestados. No obstante, como ambos electrones son indistinguibles, tenemos una duplicación innecesaria. Es decir, el microestado con, digamos, $m_1 = 0, m_{s_1} = -1/2, m_2 = 1, m_{s_2} = 1/2$ es indistinguible de aquél con $m_1 = 1, m_{s_1} = 1/2, m_2 = 0, m_{s_2} = -1/2$. Así, para un par de electrones en un subnivel dado tenemos que dividir el resultado anterior entre dos:

$$\Omega = \frac{[2(2l + 1)][2(2l + 1) - 1]}{2} \quad (8-86)$$

PROBLEMA 8.21 Indique el número posible de microestados para las configuraciones:

- a) $(nd)^2$
b) $(np)^2(nd)^1$

Respuesta a) $\Omega = 45$ b) $\Omega = (15)(10) = 150$

PROBLEMA 8.22 Demuestre que también son 15 los microestados posibles para una configuración $(np)^4$.

El problema anterior ilustra un principio básico de combinatoria: existe el mismo número de posibilidades de colocar m objetos, en cualquiera de n compartimientos (sin que se repitan dos objetos en el mismo lugar), que colocar $n - m$ objetos en los mismos n compartimientos. Para ejemplificar esto, analícese los microestados (a) y (b) de la figura 8.15.

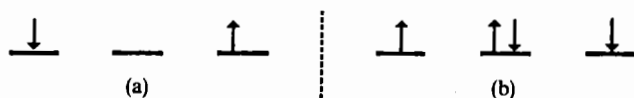


Figura 8.15 El microestado en (a) es uno de los posibles para la configuración $(2p)^2$. Colocando huecos vacíos donde hay electrones en (a) y electrones donde en (a) hay huecos, se genera el microestado (b) correspondiente a la configuración $(2p)^4$.

Se estará de acuerdo con que, en la configuración $(2p)^4$, el problema puede visualizarse como las posibilidades de acomodar dos huecos vacíos en seis compartimientos, que son 15 diferentes, como ocurría con la configuración $(2p)^2$.

De igual forma, serán iguales el número de microestados para las configuraciones d^3 y d^7 o las f^5 y f^9 .

Cuando más de dos electrones ocupan un subnivel, la fórmula (8-86) puede generalizarse, resultando, para una configuración $(n, l)^k$,

$$\Omega = \frac{[2(2l + 1)!]}{k![2(2l + 1) - k]!} \quad (8-87)$$

Ejemplo 8.12 ¿Cuál es el número de microestados para una configuración $(3d)^3$?

Solución Aplicando (8-87) con $k = 3$ electrones y $l = 2$,

$$\Omega = \frac{10!}{3!(10 - 3)!}$$

Recordando que $10! = (10)(9)(8)(7)!$,

$$\Omega = \frac{(10)(9)(8)(7!)}{(3!)(7!)} = \frac{(10)(9)(8)}{(3)(2)(1)} = 120$$

Existen, por tanto, 120 microestados para esta configuración.

Ejemplo 8.13 Calcule el número de microestados de una configuración $(4f)^{12}$.

Solución Este número sería idéntico al correspondiente a la configuración $(4f)^{14-12} = (4f)^2$, debido al principio de equivalencia entre electrones y huecos. De cualquier forma, la ecuación (8-87) puede emplearse con confianza:

$$\Omega = \frac{14!}{12!2!} = \frac{(14)(13)}{(2)(1)} = 91 \text{ microestados}$$

2. Los valores de M_L y M_S pueden obtenerse como la suma de aquellos de m y m_s para los electrones individuales, según lo indican (8-81) y (8-82).

Con referencia a los 15 microestados para la configuración $(2p)^2$ del ejemplo 8.11, estas sumas son, por ejemplo:

CONFIGURACION	M_L	M_S
①	$1 + 1 = 2$	$1/2 - 1/2 = 0$
②	$1 + 0 = 1$	$1/2 + 1/2 = 1$
③	$1 + 0 = 1$	$1/2 - 1/2 = 0$
④	$1 - 1 = 0$	$1/2 + 1/2 = 1$
⑤	$1 - 1 = 0$	$1/2 - 1/2 = 0$
⑥	$1 + 0 = 1$	$-1/2 + 1/2 = 0$
⑦	$1 + 0 = 1$	$-1/2 - 1/2 = -1$
⑧	$1 - 1 = 0$	$-1/2 + 1/2 = 0$
⑨	$1 - 1 = 0$	$-1/2 - 1/2 = -1$
⑩	$0 + 0 = 0$	$1/2 - 1/2 = 0$
⑪	$0 - 1 = -1$	$1/2 + 1/2 = 1$
⑫	$0 - 1 = -1$	$1/2 - 1/2 = 0$
⑬	$0 - 1 = -1$	$-1/2 + 1/2 = 0$
⑭	$0 - 1 = -1$	$-1/2 - 1/2 = -1$
⑮	$-1 - 1 = -2$	$1/2 - 1/2 = 0$

Es conveniente clasificar estos 15 microestados en una matriz, de acuerdo con sus valores de M_L y M_S , como se tiene en la figura 8.16.

Ejemplo 8.14 Clasifique los 45 microestados de una configuración $(nd)^2$.

Solución Con el cuidado de no duplicar microestados y no olvidar alguno de ellos, podemos arribar a la matriz de la figura 8.17.

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		① $\uparrow\downarrow$ — —	
1	② \uparrow \uparrow —	③ \uparrow \downarrow — ⑥ \downarrow \uparrow —	⑦ \downarrow \downarrow —
0	④ \uparrow — \uparrow	⑤ \uparrow — \downarrow ⑧ \downarrow — \uparrow ⑩ — $\uparrow\downarrow$ —	⑨ \downarrow — \downarrow
-1	⑪ — \uparrow \uparrow	⑫ — \uparrow \downarrow ⑬ — \downarrow \uparrow	⑭ — \downarrow \downarrow
-2		⑮ — — $\uparrow\downarrow$	

Figura 8.16 Clasificación de los microestados $(2p)^2$, según M_L y M_S .

PROBLEMA 8.23 Clasifique los 30 microestados de la configuración $(ns)^1(np)^2$.

Antes de pasar a la siguiente respuesta, conviene recalcar que un microestado representa una función de onda tipo determinante. Por ejemplo, el microestado número 44 de la figura 8.17 está descrito por

$$\Psi_{44} = |3d_{-1}\downarrow 3d_{-2}\downarrow| \quad (8-88)$$

Cuando a esta función se aplican los operadores \hat{L}_z y \hat{S}_z , se obtiene

$$\hat{L}_z \Psi_{44} = -3\hbar \Psi_{44}, \quad \text{o sea, } M_L = -3$$

$$\hat{S}_z \Psi_{44} = -1\hbar \Psi_{44}, \quad \text{o sea, } M_S = -1$$

Resumiendo, los valores de M_L y M_S que caracterizan a cada microestado no son más que los valores propios de \hat{L}_z y \hat{S}_z para la función determinante que cada microestado representa.

3. En ciertos casos, las funciones determinantes de cada microestado son también propias de \hat{L}^2 y \hat{S}^2 . Por ejemplo, para (8-88), sin demostrar el resultado, éste es

$$L^2 \Psi_{44} = 3(3+1)\hbar^2 \Psi_{44}, \quad \text{es decir, } L = 3$$

$$\hat{S}^2 \Psi_{44} = 1(1+1)\hbar^2 \Psi_{44}, \quad \text{o sea, que } S = 1$$

Podemos concluir el ejemplo indicando que el microestado 44 de la configura-

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
4		¹ ↑↓ — — — —	
3	² ↑↑ ↑ — — —	³ ↑↑ ↓ — — — ⁴ ↑↓ ↑ — — —	⁵ ↑↓ ↓ — — —
2	⁶ ↑↑ — ↑ — —	⁷ — ↑↑ — — — — ⁸ ↑↑ — ↓ — — — — ⁹ ↑↓ — ↑ — — — —	¹⁰ ↑↓ — ↓ — — —
1	¹¹ — ↑↑ ↑ — — — ¹² ↑↑ — — ↑ — —	¹³ ↑↑ — — ↓ — — — ¹⁴ ↑↓ — — ↑ — — — ¹⁵ — ↑↑ ↓ — — — ¹⁶ — ↓↑ — — — —	¹⁷ — ↓↓ — — — — ¹⁸ ↑↓ — — ↓ — —
0	¹⁹ ↑ — — — — ↑ ²⁰ — ↑ — — — ↑	²¹ — — ↑↑ — — — — ²² — ↑↑ — — ↓ — — — ²³ — ↓↑ — — ↑ — — — ²⁴ ↑↑ — — — — ↓ — — — ²⁵ ↑↓ — — — — ↑ — — —	²⁶ — ↓ — — — ↓ — — — ²⁷ ↑↓ — — — — ↓ — — —
-1	²⁸ — — ↑↑ — — — — ²⁹ — ↑ — — — — ↑	³⁰ — ↓ — — — — ↑ ³¹ — ↑ — — — — ↓ ³² — — ↑↑ — — — — ³³ — — ↓↑ — — — —	³⁴ — — ↓↓ — — — — ³⁵ — ↓ — — — — ↓
-2	³⁶ — — — ↑ — — — —	³⁷ — — — — ↑↑ — — — — ³⁸ — — — — ↑ — — — — — ³⁹ — — — — ↓ — — — — —	⁴⁰ — — — ↓ — — — —
-3	⁴¹ — — — — ↑↑ — —	⁴² — — — — ↑ — — — — — ⁴³ — — — — ↓ — — — — —	⁴⁴ — — — — ↓ — — — —
-4		⁴⁵ — — — — — ↑↑	

Figura 8.17 Matriz de microestados de la configuración $(nd)^2$.

ción $(nd)^2$ está caracterizado por la cuarteta de números cuánticos de momento angular total ($L = 3, S = 1, M_L = 3, M_S = -1$). Así, forma parte de un triplete $F : ^3F$. Este término, con $L = 3$ y $S = 1$, contiene varios estados cuánticos, pues M_L puede tomar $7 = 2L + 1$ diferentes valores

$$M_L = \underline{-3}, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

y

$$M_S = \underline{-1}, 0, 1$$

El estado 44 corresponde a los valores subrayados de M_L y M_S , pero es claro que existen en total $(2L + 1)(2S + 1)$ posibilidades (21 en el caso nuestro 3F). Así, la degeneración de un término cualquiera ^{2S+1}L es

$$\Omega_{2S+1L} = (2L + 1)(2S + 1) \quad (8-89)$$

Hallar los valores de L y S para los estados cuánticos no es simple. Sin embargo, existe un procedimiento sistemático para encontrar los términos correspondientes a una configuración dada, el que ejemplificaremos inmediatamente.

Ejemplo 8.15 Encuentre los términos espectroscópicos de la configuración $(np)^2$ de la figura 8.16.

Solución El procedimiento se inicia reconociendo el microestado con mayor valor de M_L . Si existen varios, se escoge aquel con el máximo M_S .

En nuestro caso, el estado ① tiene $M_L = 2$ y $M_S = 0$. Como no existe otro estado con $M_L = 2$, este valor debe provenir de un término D , donde $L = 2$. Además, el número cuántico del espín total debe ser $S = 0$, ya que $M_S = 0$. Concluimos que el estado ① es parte de un 1D . Según (8-89), la degeneración de este término es

$$\Omega_D = 5$$

Esto indica que existen cinco estados en este término, correspondientes a los siguientes valores de M_L y M_S :

	M_L	M_S
	2	0
	1	0
$L = 2, S = 0$	0	0
	-1	0
	-2	0

El primero de ellos es el estado ①. ¿Y los otros cuatro? Sin importarnos exactamente qué microestado o combinación de microestados son aquellos del 1D procedemos a cancelar, en la matriz de la figura 8.16, cinco estados con esos valores de M_L y M_S (véase Fig. 8.18).

Una vez cancelados los estados del primer término, procede otra vez la identificación del microestado con mayor valor de M_L . En nuestro caso, los microestados ②, ④ y ⑥ tienen $M_L = 1$, pero escogemos el ② por tener $M_S = 1$. Estos valores máximos de

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		⊗	
1	②	⊗ ⑥	⑦
0	④	⑧ ⊗ ⑩	⑨
-1	⑪	⊗ ⑬	⑭
-2		⊗	

Figura 8.18 El estado con los máximos valores de M_L y M_S determina el primer término, con $L = M_L$ y $S = M_S$. Procede después cancelar los estados con valores de M_L desde $-L$ hasta L y de M_S desde $-S$ hasta S .

M_L y M_S indican que el estado ② es parte de un término con $L = 1$ y $S = 1$, es decir, un 3P .

La degeneración de este término, usando (8-89), resulta ser

$$\Omega_p = (3)(3) = 9$$

Procedemos, entonces, a cancelar nueve estados con valores de $M_L = 1, 0, -1$ y de $M_S = 1, 0, -1$.

Resta sólo un estado, con $M_L = 0$ y $M_S = 0$, que debe provenir de un 1S , con $L = 0$ y $S = 0$. Además, como ya sabemos,

$$\Omega_s = 1$$

Concluimos que los 15 microestados de la configuración $(np)^2$ dan lugar a tres términos.

TERMINOS	DEGENERACION
1D	5
3P	9
1S	1
Total	15

Tabla 8.2 Términos correspondientes a la configuración $(np)^2$.

Ejemplo 8.16 Obtenga los términos correspondientes a la configuración $(nd)^2$ del ejemplo 8.14.

Solución Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo anterior:

- a) Dado el microestado ① de la figura 8.17, se tiene un término $L = 4$ y $S = 0$, o sea, 1G , con degeneración 9.
- b) Cancelamos nueve microestados con $M_S = 0$ y $M_L = 4, 3, 2, \dots, -3, -4$ (véanse las cruces en el diagrama de la figura 8.19).
- c) El microestado restante con mayores M_L y M_S es el 2. Entonces tenemos un segundo término con $S = 1$ y $L = 3$, es decir, 3F .

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
4		1	
3	2	3 4	5
2	6	7 8 9	10
1	11 12	13 14 15 16	17 18
0	19 20	21 22 23 24 25	26 27
-1	28 29	30 31 32 33	34 35
-2	36	37 38 39	40
-3	41	42 43	44
-4		45	

Figura 8.19 Proceso de cancelación de los términos 1G (cruces), 3F (diagonales) y 1D (recuadros) de la configuración d^2 . Restan sólo los microestados correspondientes a un 3P (los números 12, 16, 18, 20, 24, 27, 29, 33, 35) y aquel de un 1S (número 25).

- d) Cancelamos 21 microestados con $M_s = 1, 0, -1$ y $M_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ (véanse las diagonales en la figura 8.19).
- e) Tomando ahora el microestado 9, éste es parte de un término con $L = 2$ y $S = 0$, un 1D .
- f) Tachamos ahora cinco estados con $M_s = 0$ y $M_l = 2, 1, 0, -1, -2$, lo cual hemos hecho rodeándolos de un cuadro en la figura 8.19.
- g) Es claro que sólo restan los estados correspondientes a un 3P y un 1S .

Resumiendo, la configuración $(nd)^2$ contiene los términos:

TERMINOS	DEGENERACION
1G	9
3F	21
1D	5
3P	9
1S	1
Total	45

Tabla 8.3 Términos correspondientes a la configuración $(nd)^2$.

PROBLEMA 8.24 Especifique los términos correspondientes a una configuración $(ns)^1(np)^2$.

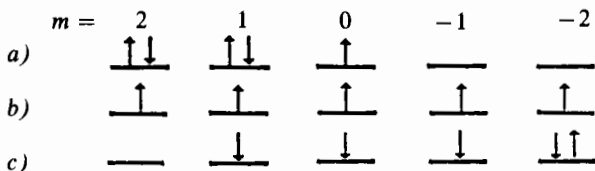
Respuesta $^1P, ^2D, ^2P, ^2S$.

En la tabla 8.4 resumimos los términos correspondientes a configuraciones con uno o más electrones en un subnivel dado.

CONFIGURACION	TERMINOS
$(ns)^2; (np)^6; (nd)^{10}$	1S
$(np)^1; (np)^5$	2P
$(np)^2; (np)^4$	$^3P, ^1D, ^1S$
$(np)^3$	$^4S, ^2D, ^2P$
$(nd)^1; (nd)^9$	2D
$(nd)^2; (nd)^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$(nd)^3; (nd)^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$(nd)^4; (nd)^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
$(nd)^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

Tabla 8.4 Términos de Russell-Saunders para varias configuraciones de capa abierta y cerrada. Entre paréntesis se especifica el número de veces que aparece un término dado.

PROBLEMA 8.25 ¿A qué términos corresponden los siguientes microestados de la configuración $(nd)^5$?

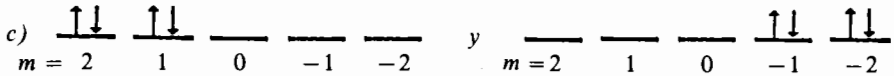


Respuesta a) 2I b) 6S c) 4G

PROBLEMA 8.26 Escriba dos microestados correspondientes a cada uno de los siguientes términos de la configuración $(nd)^4$:

a) 5D b) 3H c) 1I

Respuesta



PROBLEMA 8.27(a) Escriba una función determinante para un estado perteneciente al de la configuración $(nd)^3$.

Respuesta

$$\Psi = |nd_2 \uparrow nd_1 \uparrow nd_0 \uparrow|$$

4. Ya sabemos cuáles son, o cómo obtener, los términos para una configuración electrónica dada. Dentro del modelo de electrones independientes, todos tienen la misma energía, pues ésta sólo depende del número cuántico n de todos los electrones.

Cuando se permite que actúe la interacción interelectrónica, la energía de los diversos términos se modifica, rompiéndose la degeneración. Este fenómeno ocurre, por supuesto, en los átomos reales.

Como se mencionó para el helio, en la sección 8.2.7, la mayor estabilidad la adquieren los términos con degeneración más grande o multiplicidad del espín. Esta es la *primera regla de Hund*.

Por otra parte,

para los términos de una configuración con la misma multiplicidad del espín, la estabilidad aumenta para aquellos con la mayor L . Esto mismo sucede en el helio y constituye la *segunda regla de Hund*.

Sin embargo, aunque general, esta regla no es infalible; hay excepciones. Es decir, en la tabla 8.4 los términos están ordenados de izquierda a derecha en orden decreciente de estabilidad. En la figura 8.20 presentamos un diagrama energético para los términos de la configuración $(np)^2$.

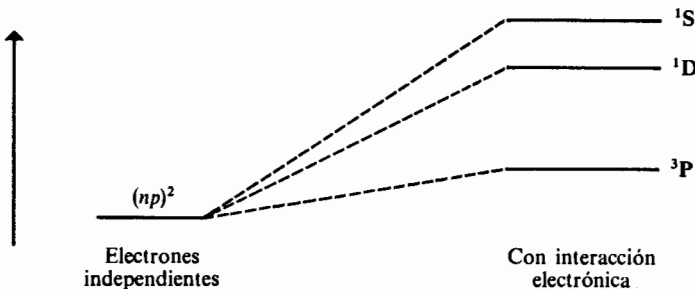


Figura 8.20 Desdoblamiento energético de los términos correspondientes a la configuración $(np)^2$.

PROBLEMA 8.27(b) Para algunos iones metálicos, con la configuración $(nd)^2$ se ha encontrado espectroscópicamente el siguiente orden de términos de menor a mayor estabilidad:

$${}^1S, {}^1G, {}^3P, {}^1D, {}^3F$$

¿Existe una violación a las reglas de Hund?

Ejemplo 8.17 Para un átomo donde el acoplamiento Russell-Saunders sea válido se tienen las siguientes reglas de selección para las transiciones entre dos términos:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \end{aligned} \tag{8-90}$$

Si éstas fueran todas las reglas, indique qué transiciones serían permitidas entre los términos correspondientes a la configuración:

- a) $(nd)^8$
- b) $(nd)^3$

Solución

- a) Entre los dos posibles estados triplete de la tabla 8.4 tenemos $\Delta L = 2$, al igual que para los tres singuletes; así que no existen transiciones permitidas.
- b) Cumplen con (8-90) las siguientes transiciones:

$$\begin{aligned} {}^2P &\rightarrow {}^2D \text{ (cualquiera de los dos que existen)} \\ {}^2D &\rightarrow {}^2D \text{ (entre los dos términos } {}^2D) \\ {}^2D &\text{ (cualquiera de los dos)} \rightarrow {}^2F \\ {}^2F &\rightarrow {}^2G \\ {}^2G &\rightarrow {}^2H \end{aligned}$$

Las transiciones inversas serían permitidas, pero corresponderían a absorciones y no a emisiones.

5. Tanto en el hidrógeno, sección 7.5.3, como en el helio, sección 8.2.9, hemos analizado el efecto del acoplamiento espín-orbital. Cuando éste se incluye en el hamiltoniano, existen nuevos desdoblamientos energéticos. Las nuevas funciones de onda dependen, entonces, de los cuatro números cuánticos (L, S, J, M_J) en lugar de (L, S, M_L, M_S) . Los posibles valores de J y M_J , números cuánticos del momento angular total, fueron dados en (8-76) y (8-77), según el acoplamiento de Russell-Saunders:

$$\begin{aligned} J &= L + S, \quad L + S - 1, \dots, |L - S| \\ M_j &= -J, -J + 1, \dots, J \end{aligned}$$

Ejemplo 8.18 Obtenga los posibles valores de J para un término 3P .

Solución En este caso, $L = 1$ y $S = 1$, así que J toma valores entre $1 + 1$ y $|1 - 1|$:

$$J = 2, 1, 0$$

Así, los términos espectroscópicos que se generan son:

$${}^3P_2, {}^3P_1 \text{ y } {}^3P_0$$

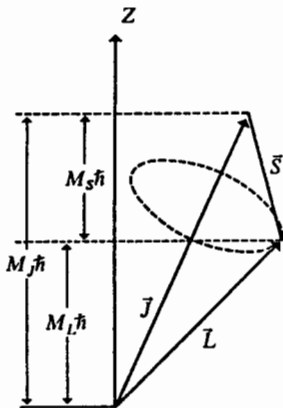


Figura 8.21 Cuando la interacción magnética entre el momento angular orbital, \vec{L} , y el del espín, \vec{S} , del átomo se incluyen en el hamiltoniano, ambos vectores dejan de ser «constantes de movimiento». Debido a ello, precesan alrededor de su resultante, el vector de momento angular total, \vec{J} . Las magnitudes $|\vec{L}|$ y $|\vec{S}|$ se conservan, pero sus componentes en Z cambian con el tiempo. A su vez, el vector \vec{J} precesa alrededor del eje Z , manteniéndose constante su proyección sobre éste.

PROBLEMA 8.28 Empleando el acoplamiento Russell-Saunders, obtenga los términos en los que se desdobra un término 4F al incluir la interacción espín-orbital en el hamiltoniano.

La degeneración de un término con un valor dado de J es

$$\Omega_J = 2J + 1$$

que corresponde al número de posibles valores de M_J . Entonces, del ejemplo 8.18, los nueve estados correspondientes a un 3P se desdoblan según se indica en la tabla 8.5.

TERMINOS CON J	DEGENERACION ($2J + 1$)
3P_2	5
3P_1	3
3P_0	1
Total	9

Tabla 8.5 Términos con espín-órbita para un 3P y sus degeneraciones.

Pero, ¿cuál de esos tres términos adquiere la menor energía? La respuesta la dio primeramente Hund, y corresponde a su tercera regla empírica:

Tercera regla de Hund: Dada cierta configuración y un término de ella, el desdoblamiento espín-órbita ocurrirá de tal forma que:

- Los estados con la menor J serán los de menor energía si la configuración contiene *menos de la mitad* de los electrones posibles en la subcapa incompleta.
- Los estados con la menor J serán los de mayor energía si la configuración tiene *la mitad o más* de los electrones en su nivel abierto.

Para el caso de un 3P , la regla está ejemplificada en la figura 8.22.

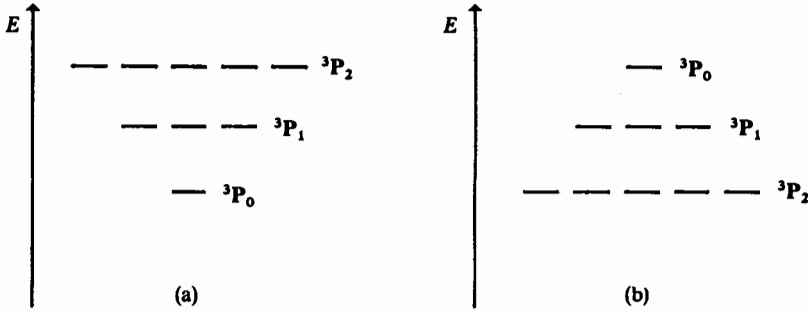


Figura 8.22 El orden (a) ocurrirá si el 3P proviene de una configuración $(2p)^2$ y el (b) para una $(2p)^4$, pues la mitad de los electrones que puede tener la subcapa $2p$ es de 3.

6. Finalmente, en presencia de un campo magnético, tiene lugar un desdoblamiento adicional. Ya revisamos, en la sección 5.1.2, que todo momento angular clásico genera un momento magnético (5-11), que interacciona con un campo magnético, \vec{B} , produciendo un cambio en la energía potencial (5-13) del átomo. Posteriormente, esta interacción se analizó cuánticamente para el hidrógeno en la sección 7.5.4, llegándose a las ecuaciones (7-164) a (7-177). Esta última puede adaptarse a átomos polielectrónicos si en lugar de m_j se emplea M_J ; es decir, la energía de interacción con el campo sería

$$\Delta E = \mu_B g_J M_J |B| \tag{8-91}$$

Como ΔE depende de M_J , cada estado cuántico de un término quedará afectado por la interacción. Así, por ejemplo, los tres estados de un 3P_1 se desdoblarán como indica la figura 8.23.

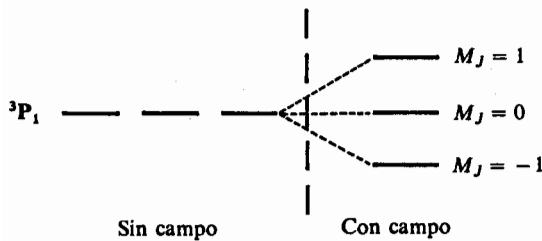


Figura 8.23 Desdoblamiento de los estados del término 3P_1 en presencia de un campo magnético externo.

Ejemplo 8.19 Presente un diagrama donde se muestren las energías de los estados atómicos para una configuración $(2p)^2$ en los modelos siguientes:

- a) Electrones independientes.
- b) Añadiendo interacción interelectrónica.
- c) Añadiendo acoplamiento espín-órbita.
- d) Añadiendo un campo magnético.

Solución Las respuestas a) y b) están dadas en la figura 8.20; parte de la c), en la 8.22, y de la d), en la 8.23. Haciendo lo que resta, que es simple, obtenemos la figura 8.24.

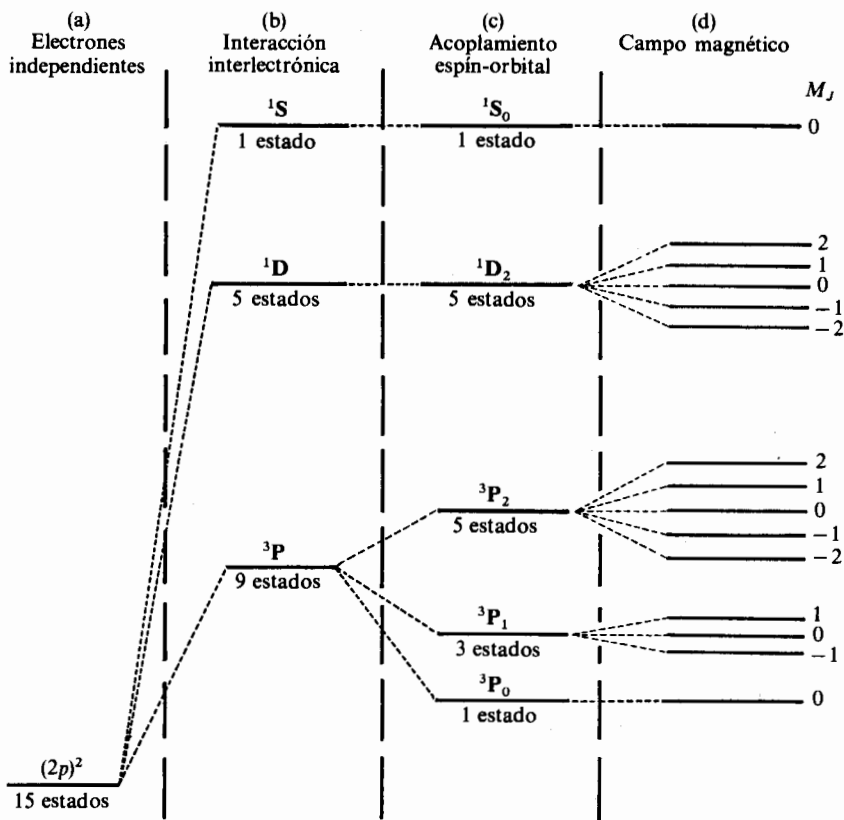


Figura 8.24 Dependiendo del hamiltoniano que se emplee (modelo de átomo) resultan diferentes descripciones de los estados, con números cuánticos característicos y energías atómicas diferentes en cada uno. He aquí el ejemplo de un átomo con configuración de valencia $(2p)^2$. En (d) la separación de los niveles depende de g_J , y varía de término a término, dando lugar al efecto anormal de Zeeman. $g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$.

PROBLEMA 8.29 Realice el equivalente a la figura 8.24 para una configuración de valencia $(2p)^3$.

Limitaciones. El esquema de Russell y Saunders que hemos venido aplicando es sólo útil para átomos ligeros, en los que la magnitud de la interacción interelectrónica domina sobre el acoplamiento espín-órbita, y, por ello, el término $\hat{L} \cdot \hat{S}$ puede tratarse como una pequeña perturbación.

Conforme se avanza en la tabla periódica, aumentando con ello Z , el supuesto anterior va perdiendo paulatinamente su validez. En átomos pesados

sucede que la interacción espín-orbital domina a la interelectrónica. Entonces, conviene hacer el tratamiento en el orden inverso: iniciar con el término $\hat{L} \cdot \hat{S}$ (en cuyo caso aparecen números cuánticos de momento angular para cada electrón, j_i y m_{j_i}) e incluir posteriormente el interelectrónico, acoplando los momentos angulares totales de todos los electrones (*acoplamiento j-j*).

Debe quedar claro que tanto el acoplamiento Russell-Saunders como el *j-j* son modelos útiles para discutir la estructura electrónica de los átomos en casos extremos. En la realidad siempre hay una situación intermedia entre ambos.

8.3.3 De vuelta al principio de construcción

En todo lo que va de los capítulos correspondientes a mecánica cuántica no hemos citado el principio de la construcción progresiva, propuesto por Bohr, tema de la sección 4.3. En sus trabajos de 1913 a 1923, Niels Bohr había llegado a la explicación del ordenamiento periódico de los átomos. En la sección 4.3.1 analizamos cómo los espectros de los metales alcalinos dieron la pauta para postular el principio de la construcción, que fue presentado en la sección 4.3.2 usando el modelo de Bohr-Sommerfeld. Nos toca ahora conectar el principio con la mecánica cuántica, la cual debe dar razones de su existencia.

Empleando *l* en lugar de *k*, indica el

Principio de construcción progresiva

Para construir la configuración del estado basal de un átomo, váyanse llenando los orbitales en orden creciente de la suma $(n + l)$. Cuando $(n + l)$ coincida para dos orbitales, llénese antes el de menor *n*.

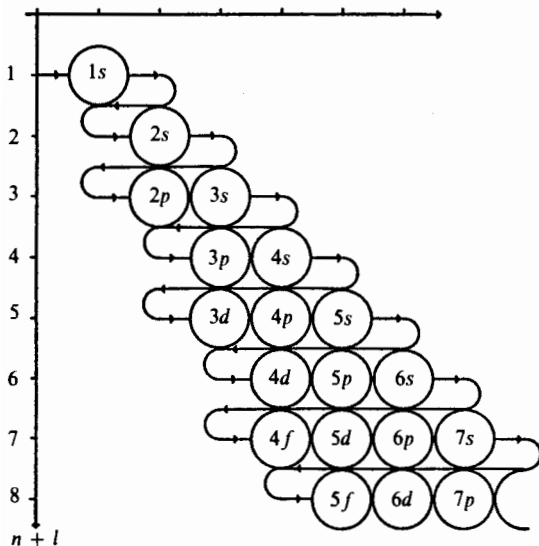


Figura 8.25(a) De arriba hacia abajo crece el valor de $(n + l)$. Los orbitales en la misma fila tienen idéntica suma $(n + l)$, pero debe llenarse primero el de menor *n*; o sea, el que está más a la izquierda.

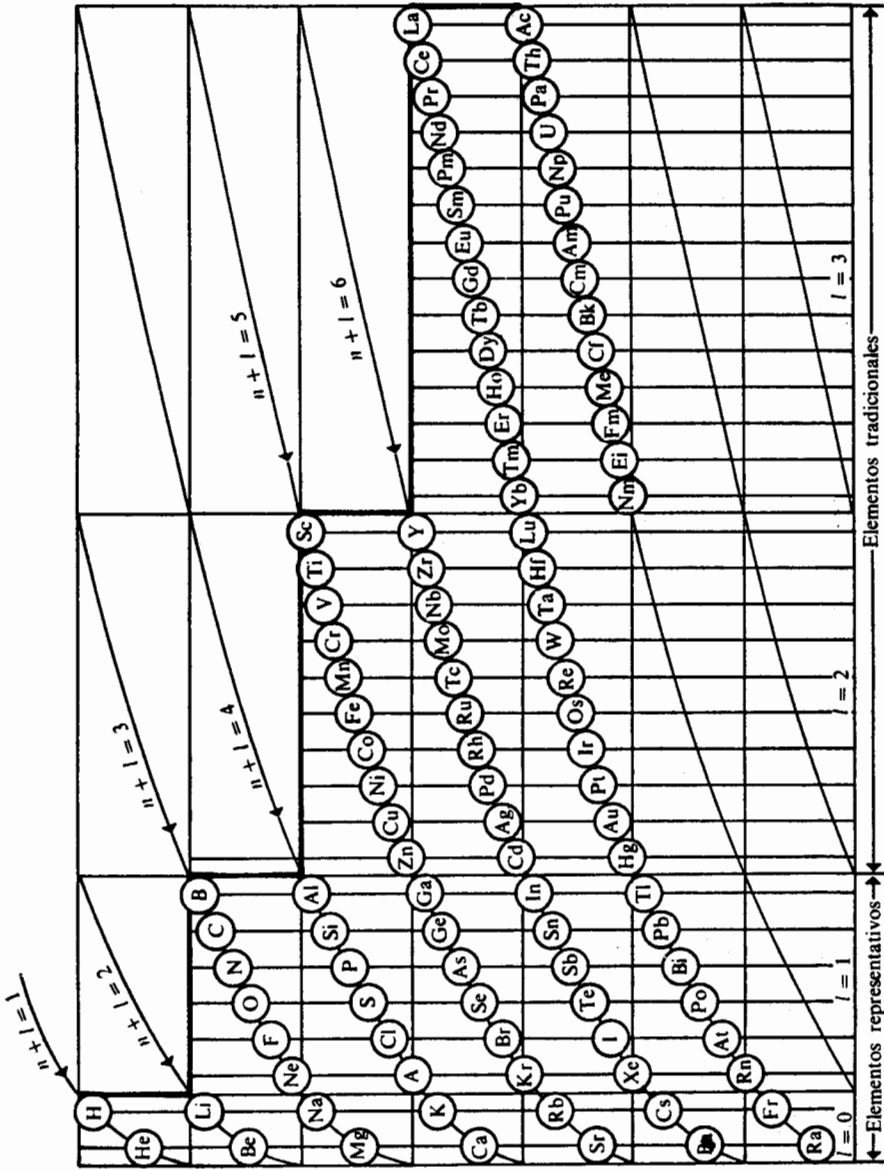


Figura 8.25(b) Tabla periódica construida siguiendo la regla de la diagonal por J. Keller. En esta disposición, las tierras raras y los actínidos no aparecen, como en otras tablas, en forma de un añadido o como un «doble». Note los aún no reconocidos símbolos de los últimos elementos en esa fecha (1958).

Z	ATOMO	CONFIGURACION	Z	ATOMO	CONFIGURACION
1	H	1s ¹	53	I	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
2	He	1s ²	54	Xe	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶
3	Li	He: 2s	55	Cs	Xe: 6s ¹
4	Be	He: 2s ²	56	Ba	Xe: 6s ²
5	B	He: 2s ² 2p	57	<u>La</u>	Xe: 6s ² 5d
6	C	He: 2s ² 2p ²	58	<u>Ce</u>	Xe: (6s ² 4f5d)
7	N	He: 2s ² 2p ³	59	Pr	Xe: (6s ² 4f ³)
8	O	He: 2s ² 2p ⁴	60	Nd	Xe: 6s ² 4f ⁴
9	F	He: 2s ² 2p ⁵	61	Pm	Xe: (6s ² 4f ⁵)
10	Ne	He: 2s ² 2p ⁶	62	Sm	Xe: 6s ² 4f ⁶
11	Na	Ne: 3s ¹	63	Eu	Xe: 6s ² 4f ⁷
12	Mg	Ne: 3s ²	64	Gd	Xe: 6s ² 4f ⁷ 5d ¹
13	Al	Ne: 3s ² 3p	65	Tb	Xe: (6s ² 4f ⁹)
14	Si	Ne: 3s ² 3p ²	66	Dy	Xe: (6s ² 4f ¹⁰)
15	P	Ne: 3s ² 3p ³	67	Ho	Xe: (6s ² 4f ¹¹)
16	S	Ne: 3s ² 3p ⁴	68	Er	Xe: (6s ² 4f ¹²)
17	Cl	Ne: 3s ² 3p ⁵	69	Tm	Xe: 6s ² 4f ¹³
18	Ar	Ne: 3s ² 3p ⁶	70	Yb	Xe: 6s ² 4f ¹⁴
19	K	Ar: 4s ¹	71	Lu	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d
20	Ca	Ar: 4s ²	72	Hf	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ²
21	Sc	Ar: 4s ² 3d	73	Ta	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ³
22	Ti	Ar: 4s ² 3d ²	74	W	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴
23	V	Ar: 4s ² 3d ³	75	Re	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵
24	Cr	Ar: 4s3d ⁵	76	Os	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶
25	Mn	Ar: 4s ² 3d ⁵	77	Ir	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
26	Fe	Ar: 4s ² 3d ⁶	78	Pt	Xe: 6s4f ¹⁴ 5d ⁹
27	Co	Ar: 4s ² 3d ⁷	79	Au	Xe: 6s4f ¹⁴ 5d ¹⁰
28	Ni	Ar: 4s ² 3d ⁸	80	Hg	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
29	Cu]	Ar: 4s3d ¹⁰	81	Tl	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p
30	Zn	Ar: 4s ² 3d ¹⁰	82	Pb	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²
31	Ga	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p	83	Bi	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³
32	Ge	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	84	Po	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴
33	As	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	85	At	Xe: (6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵)
34	Se	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	86	Rn	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶
35	Br	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	87	Fr	Rn: (7s ¹)
36	Kr	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	88	Ra	Rn: 7s ²
37	Rb	Kr: 5s ¹	89	Ac	Rn: 7s ² 6d
38	Sr	Kr: 5s ²	90	Th	Rn: 7s ² 6d ²
39	Y	Kr: 5s ² 4d	91	<u>Pa</u>	Rn: (7s ² 5f ² 6d)
40	Zr	Kr: 5s ² 4d ²	92	<u>U</u>	Rn: 7s ² 5f ³ 6d
41	Nb	Kr: 5s4d ⁴	93	Np	Rn: (7s ² 5f ⁴ 6d)
42	Mo	Kr: 5s4d ⁵	94	Pu	Rn: (7s ² 5f ⁶)
43	Te	Kr: 5s ² 5d ⁵	95	Am	Rn: (7s ² 5f ⁷)
44	Ru	Kr: 5s4d ⁷ ←	96	Cm	Rn: (7s ² 5f ⁷ 6d)
45	Rh	Kr: 5s4d ⁸ ←	97	Bk	Rn: (7s ² 5f ⁹)
46	Pd	Kr: 4d ¹⁰ ←	98	Cf	Rn: (7s ² 5f ¹⁰)
47	Ag	Kr: 5s4d ¹⁰ ←	99	Es	Rn: (7s ² 5f ¹¹)
48	Cd	Kr: 5s ² 4d ¹⁰	100	Fm	Rn: (7s ² 5f ¹²)
49	In	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p	101	Md	Rn: (7s ² 5f ¹³)
50	Sn	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	102	No	Rn: (7s ² 5f ¹⁴)
51	Sb	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	103	Lw	Rn: (7s ² 5f ¹⁴ 6d)
52	Te	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴			

Tabla 8.6 Configuraciones basales de los átomos. Entre paréntesis se muestran aquellas que aún no han sido confirmadas experimentalmente.

La aplicación de este principio empírico es simple a través de diagramas nemotécnicos, como el de la figura 8.25(a), o el propuesto por el mexicano J. Keller, de la figura 4.22, llamado «regla de la diagonal». Es necesario prevenir al lector que, aunque el principio no falla para átomos ligeros (hasta $Z = 20$), el experimento ha demostrado que no es aplicable en unos 10 átomos, existiendo otros 20 donde no se tiene aún certeza de su configuración basal.

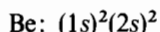
En la tabla 8.6 presentamos las configuraciones basales verificadas experimentalmente de los 103 elementos con símbolo químico aceptado.

En la figura 8.25(b) se muestra una tabla periódica donde los números cuánticos que aparecen corresponden al último electrón «añadido» de acuerdo con el principio de construcción.

PROBLEMA 8.30 Identifique en la tabla 8.6 los elementos para los que no es válido el principio de construcción.

Pues bien, ¿cómo se conecta este principio de construcción con la mecánica cuántica? Tomemos un ejemplo: el berilio.

El principio de construcción indica que su configuración basal es la



Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, esto significa que la función determinante de Slater con la menor energía es

$$\Psi_{1S} = |1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow 2s\downarrow|$$

que corresponde a un 1S .

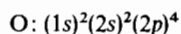
La pregunta que se antoja es ¿por qué es ésta la función de onda que minimiza la energía y no cualquiera de otra configuración? Desde luego, para el berilio podemos construir una infinidad de determinantes a partir de otras tantas configuraciones, entre otras las de la tabla 8.7.

	CONFIGURACION	Ω NUMERO DE POSIBLES FUNCIONES- DETERMINANTE	TERMINOS
Basal	$(1s)^2(2s)^2$	1	1S
Excitadas	$(1s)^2(2s)^1(2p)^1$	12	$^3P, ^1P$
	$(1s)^2(2p)^2$	15	$^3P, ^1D, ^1S$
	$(1s)^2(3s)^2$	1	1S
	$(1s)^2(2p)^1(3s)^1$	12	$^3P, ^1P$

Tabla 8.7 Algunas de las posibles configuraciones del berilio, su degeneración y términos que generan de acuerdo con lo descrito en la sección anterior.

Ejemplo 8.20 ¿Cuál es el término basal del oxígeno ($Z = 8$)?

Solución Antes que nada, se emplea el principio de construcción, aunque para no fallar, es más conveniente consultar la tabla 8.6.



La «parte abierta» de la configuración es $(2p)^4$; así que, de la tabla 8.4, tendremos los términos 3P , 1D , 1S . De acuerdo con la primera regla de Hund, el 3P es el más estable. Si se incluye el acoplamiento espín-órbita, será el 3P_2 el término del estado basal (véase Fig. 8.22).

PROBLEMA 8.31 Repita el ejemplo 8.20 para: a) titanio, y b) cobre.

Respuesta a) 3F_2 b) $^2S_{1/2}$

Ejemplo 8.21 Sin consultar la tabla de términos 8.4, indique cuál es el del estado basal del vanadio ($Z = 23$).

Solución La capa abierta del vanadio es $(3d)^3$. Para satisfacer la primera regla de Hund (máxima multiplicidad del espín) y la segunda (máximo valor de L), construimos el siguiente microestado, que será sin duda uno del término basal (por ocupar los orbitales con mayor m y el mismo m_s):

$$\begin{array}{cccccc}
 3d & \uparrow & \uparrow & \uparrow & - & - \\
 m & 2 & 1 & 0 & -1 & -2
 \end{array}$$

Vemos que $M_L = 3$ y $M_S = 3/2$ para este microestado, por lo cual el término basal debe ser uno con $L = 3$ y $S = 3/2$, o sea, un 4F . Usando la tercera regla de Hund, por tratarse de una subcapa menos que semillena, será el $^4F_{3/2}$, con el menor valor de J , o sea, $J = |L - S|$.

PROBLEMA 8.32 Repita el ejemplo 8.21 para: a) rutenio, y b) hierro.

Respuesta a) 5F_5 b) 5D_4

Desde luego, el mejor criterio para conocer por qué el principio de Bohr es válido en casi toda la tabla periódica consiste en calcular la energía electrónica del átomo empleando diversas funciones de onda, hasta verificar que la que reproduce la energía mínima es consistente con los resultados experimentales. En el helio, de hecho, hemos llegado a la conclusión teórica de que es más estable la configuración $(1s)^1(2s)^1$ que la $(1s)^1(2p)^1$ (véase Sec. 8.2.8), así como la validez de la primera regla de Hund (véase Sec. 8.2.7).

Toca ahora el turno a átomos con más electrones, aunque esta vez seremos aún menos rigurosos. El primer paso es, entonces, discutir cómo se calcula dicha energía electrónica en estos casos.

8.3.4 La energía total electrónica

La explicación teórica sobre las configuraciones basales puede lograrse a través de la mecánica cuántica. Sin embargo, como se ha visto para el átomo de helio, uno se tropieza con dificultades desde el inicio, con la imposibilidad de resolver en forma cerrada la ecuación de Schroedinger.

El operador hamiltoniano para un átomo donde sólo se consideren interacciones electrostáticas es, en unidades atómicas,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{8-92}$$