

# Serie 2 - Átomos

Estructura de la materia 3 - 1°C 2020

## Configuraciones electrónicas y términos espectrales

En el ejercicio 3 (notas anteriores) vimos que dados  $L$  y  $S$ , qué estados orbitales podíamos armar. La idea ahora es al revés: dada cierta configuración electrónica, cuáles son los posibles  $L$  y  $S$  (y por ende  $J$ ) que podemos tener. Los posibles  $L$ ,  $S$  y  $J$  que podemos tener para cada configuración se denominan **términos espectrales** y se denotan como  $^{(2S+1)}L_J$ . La idea en estas notas es entender y calcular los distintos términos espectrales para diversas configuraciones. La forma de calcularlos depende de si tenemos electrones en capas distintas (por ejemplo un electrón en una capa  $2p$  y otro en  $3s$ ) o en una misma capa (por ejemplo 3 electrones en una capa  $5d$ ). En la sección 1 trataremos el primero de estos casos, donde se dice que los electrones son *no equivalentes*; en la sección 2 trataremos con el segundo caso donde los electrones se denominan *equivalentes*. Por otro lado, en la sección 3 veremos la forma de calcular el **estado fundamental** a partir de los términos espectrales, conocida como **Regla de Hund**. Por último, en la sección 4 algunos comentarios sobre los ejercicios finales.

## Índice

1. Electrones no-equivalentes	1
2. Electrones equivalentes	4
3. Regla de Hund	7
4. Comentarios finales	8
4.1. Ejercicio 8 . . . . .	8
4.2. Ejercicio 9 . . . . .	8
4.3. Ejercicio 10 . . . . .	8

## 1. Electrones no-equivalentes

El ejercicio 6 trata de estudiar cuáles son los términos posibles para cierta configuración con electrones no-equivalentes. Lo primero que debemos ver es cuántos estados nos podemos formar a partir de la cantidad de electrones que haya en la determinada capa en la que se encuentren. Recordemos la notación:  $S, P, D, F, \dots \iff L = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Esto quiere decir que en una capa  $S$  entrarán hasta  $2 e^-$  ( $L = 0 \implies m_l = 0$ ), en una capa  $P$  hasta  $6 e^-$  ( $L = 1 \implies m_l = \pm 1, 0$ ), etc. Dada una configuración  $(nl)^\alpha$ , donde  $\alpha$  es la cantidad de electrones en el nivel  $(nl)$ , entonces la cantidad de estados que podemos tener será

$$\Omega = \binom{2 \times \#m_l}{\alpha} \quad (1)$$

donde  $\#m_l$  es el cardinal de  $m_l$ <sup>1</sup>. A  $\Omega$  se lo suele denominar como la cantidad de **microestados** posibles. Lo primero que tenemos que ver **SIEMPRE** es la cantidad de microestados que tenemos. Esto nos va a ayudar a ver si lo que hicimos está bien y no contamos de más o de menos. Veamos los términos de algunas configuraciones (problema 6):

i)  $(ns)(n's)$

En ambos casos tenemos 1 electrón ( $\alpha = 1$ ) en una capa  $s$  ( $\#m = 1$ ), entonces resulta

$$\Omega = \binom{2}{1} \binom{2}{1} = 4 \quad (2)$$

Los números cuánticos resultan  $l_1 = l_2 = 0$  y  $s_1 = s_2 = 1/2$ , y por lo tanto  $L = 0$  y  $S = 0, 1$  (recordar  $|x_1 - x_2| \leq X \leq x_1 + x_2$ , con  $X = L, S$ ). Hagamos una tabla indicando las proyecciones de spin y de mom. angular posibles para ver los estados que podemos formar:

$M_L$	$M_S$
0	1
0	0
0	-1
0	0

Vemos que, efectivamente,  $\Omega = 4$ . A partir de esta tabla vamos a sacar los términos espectrales. **Notar** que el microestado con  $M_L = 0$  y  $M_S = 0$  está repetido. Esto está bien, y viene porque como tenemos  $S = 0, 1$ , entonces la proyección  $M_S = 0$  estará 2 veces (una de  $S = 1$  y otra de  $S = 0$ ). Dicho de otra forma, dado el microestado con proyección  $M_L = 0, M_S = 0$ , **no podemos saber** si viene de  $L = 0$  con  $S = 1$ , o de  $S = 0$ .

Para ver los términos espectrales  $^{(2S+1)}L_J$  posibles, vamos a seguir los siguientes pasos:

- Lo primero que hay que notar es que en todos los casos  $M_L = 0$ . Si  $M_L = 0$ , entonces necesariamente  $L = 0$ .
- Buscamos ahora el **máximo**  $M_S$  para el  $M_L$  anterior. Dicho valor es  $M_S = 1$ , es decir que  $S = 1$ .
- Tenemos  $L = 0, S = 1 \implies$  de los 4 estados,  $^3S_1$  contempla 3 de ellos que son:

$M_L$	$M_S$	
0	1	✓
0	0	✓
0	-1	✓
0	0	

**IMPORTANTE:** No importa qué microestado con  $M_L = M_S = 0$  tachemos - hay dos de ellos - lo importante es tachar alguno de ellos. Hacemos esto para no contar de más o de menos.

- Volvemos a repetir lo anterior con los estados que nos queden. En este caso, el único estado es  $M_L = M_S = 0 \implies L = S = 0 \implies ^1S_0$ .

---

<sup>1</sup>Es decir, la cantidad de elementos del conjunto  $m_l$ . Por ejemplo si  $L = 2 \implies m_l = \pm 2, \pm 1, 0 \implies \#m_l = 5$ .

Los términos espectrales posibles son entonces  ${}^3S_1$  y  ${}^1S_0$ . Notar que la degeneración en cada caso resulta  $g({}^3S_1) = 3$  y  $g({}^1S_0) = 1$ , que da los 4 estados efectivamente<sup>2</sup>.

ii)  $(ns)(n'p)$

Repetimos los mismos pasos de antes. En este tenemos

$$\Omega = \binom{2}{1} \binom{6}{1} = 12 \quad (3)$$

Por otro lado,  $l_1 = 0, l_2 = 1$  y  $s_1 = s_2 = 1/2$  entonces resulta  $L = 1, S = 0, 1$ .

$M_L$	$M_S$	$M_L$	$M_S$	(4)
1	1	1	0	
1	0	1	-1	
0	1	0	0	
0	0	0	-1	
-1	1	-1	0	
-1	0	-1	-1	

- Vemos que en este caso tenemos varios valores de  $M_L$ . Miramos el valor máximo  $M_L^{\text{máx}} = 1$ . Como  $M_L^{\text{máx}} = 1$ , entonces viene de  $L = 1$ .
- $M_S^{\text{máx}} = 1 \implies S = 1$ .
- Tenemos  $L = 1, S = 1 \implies$  de los 12 microestados, 9 vendrán de este término espectral  ${}^3P_J$ , con  $J = 0, 1, 2$ .

$M_L$	$M_S$		$M_L$	$M_S$	(5)	
1	1	✓	1	0		
1	0	✓	1	-1		✓
0	1	✓	0	0		
0	0	✓	0	-1		✓
-1	1	✓	-1	0		
-1	0	✓	-1	-1		✓

- Los 3 estados que nos quedan vemos que vienen de  $L = 1, S = 0$ . Es decir, de un término espectral  ${}^1P_1$

En conclusión, los términos espectrales posibles son  ${}^3P_{\{0,1,2\}}$  y  ${}^1P_1$  con  $g = 9$  y  $g = 3$  respectivamente.

iii)  $(ns)(n'd)$

En este caso  $\Omega = 20$  y los términos espectrales posibles son  ${}^3D_{\{1,2,3\}}$  y  ${}^1D_2$ . Verifiquen que efectivamente es así y contar que los microestados con las degeneraciones en cada nivel estén bien.

---

<sup>2</sup>Recordar que la degeneración viene dada según  $g = \sum_J (2J + 1) = (2S + 1)(2L + 1)$ .

## 2. Electrones equivalentes

Habiendo visto el caso para electrones no-equivalentes, veamos ahora el de electrones equivalentes, es decir en una misma capa; este es el caso del problema 7. Nos piden que calculemos los términos espectrales del Carbono, cuya configuración electrónica es  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . **En general**, para estudiar los términos espectrales nos vamos a concentrar **solamente en las capas no llenas**. Para el caso del carbono, esta es  $(2p)^2$ , es decir que tenemos

$$\Omega = \binom{6}{2} = 15 \quad (6)$$

microestados posibles. Notemos que si hubiésemos tenido en cuenta las otras capas, estas no aportan nada ya que

$$\Omega = \binom{2}{2} \binom{2}{2} \binom{6}{2} = 1 \cdot 1 \cdot 15 \quad (7)$$

Por este motivo nos concentramos solamente en las capas no llenas. Vamos a resolver este problema de dos formas distintas: el primero es armando la tabla tal cual como venimos haciendo. La otra forma es ir ubicando los microestados posibles según sus proyecciones de  $L$  y  $S$  en una matriz, conocida como *matriz de microestados*. Comencemos con el primer caso:

### Tablita

Ubicamos los 2 electrones con sus respectivos spines en las distintas capas  $p$  y vemos qué estados obtenemos con sus respectivos  $M_L$  y  $M_S$  (recordar  $p \rightarrow m_l = 1, 0, -1$ ).

1	0	-1	$M_L$	$M_S$		1	0	-1	$M_L$	$M_S$	
		↑↓	-2	0	↑		↓	0	0		(8)
	↓	↑	-1	0			↑↓	0	0		
↓		↑	0	0			↑	1	0		
	↓	↓	-1	-1			↑	1	1		
↓		↓	0	-1			↑	1	0		
	↑	↑	-1	1			↓	1	-1		
↑		↑	0	1			↓	1	-1		
	↑	↓	-1	0			↑↓	2	0		

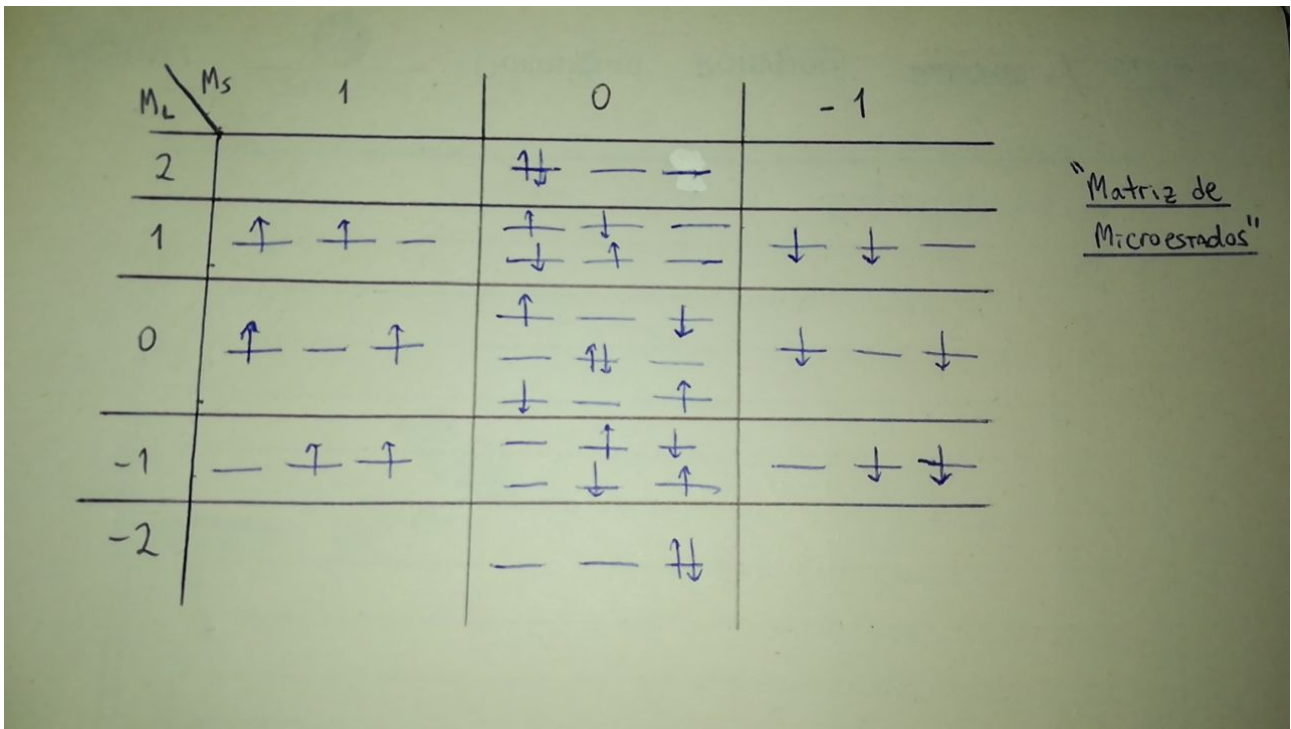
Si buscamos el máximo  $M_L$  y el máximo  $M_S$  y vamos tachando los microestados correspondientes, tal cual como hicimos antes, vamos a llegar a que los términos espectrales posibles son  $^1D_2$ ,  $^3P_{\{0,1,2\}}$  y  $^1S_0$ . Hagan la cuenta y fíjense que efectivamente es así, va a ayudar a terminar de entender lo anterior también. Por otro lado, veamos ahora que con el otro método llegamos también a esto.

### Matriz de microestados

La ventaja de este método es que es un poco más “gráfico” y visual. Además (vamos a ver), en vez de ir tachando microestado por microestado, vamos a ir tachando filas/columnas enteras.

La idea es ubicar las posibles configuraciones según su  $M_L$  y  $M_S$ . Las posibles configuraciones son las que están dadas en (8), que ubicadas según sus proyecciones de spin y mom. angular queda como se muestra en la figura 1.

Sin embargo, para ver los términos espectrales no nos va a interesar **cómo** es cada microestado sino la **cantidad** de microestados que hay para cierto  $M_L, M_S$ . Por este motivo, reescribimos la matriz de microestados como



**Figura 1:** Matriz de microestados: posibles microestados para una configuración tipo  $(2p)^2$ .

	1	0	-1
2		1	
1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2		1	

es decir, según la **cantidad** de microestados que haya para un dado  $M_L$  y  $M_S$ .

En general, para un dado  $L$  y  $S$ , tendremos una matriz de  $(2L+1) \times (2S+1)$  que “cubrirá” la matriz de microestados con **UN** estado por fila y columna. Es importante remarcar que dicha matriz de  $(2L+1) \times (2S+1)$  **no puede tener lugares vacíos**.

En cuestión, la idea es ir armando matrices de  $(2L+1) \times (2S+1)$  tales que cubran adecuadamente la matriz de microestados para que al final haya la cantidad justa de microestados por  $M_L$  y  $M_S$ . Por ejemplo, si tenemos  $L=2$  y  $S=0$ , eso será una matriz de 5 filas ( $L=2$ ) y 1 columna ( $S=0$ ); una matriz con  $L=1$  y  $S=1$  será de  $3 \times 3$ , etc.

1
1
1
1
1

1	1	1
1	1	1
1	1	1

(9)

Con esto en mente veamos cómo calcular los términos espectrales. El procedimiento es igual que en el ejercicio anterior:

- Vemos cuál es el  $M_L$  máximo (vemos las **filas**). Dicho valor, en este caso, es  $M_L=2$ , el cual viene de  $L=2 \implies$  tenemos una matriz de 5 filas.
- Ahora vemos las **columnas**. Para  $M_L=2$ , el único valor posible es  $M_S=0$ , es decir  $S=0 \implies$  tendremos 1 columna.

- Tenemos entonces una matriz de  $5 \times 1$ , que viene de  $L = 2, S = 0 \implies$  el término espectral es un  ${}^1D_2$ . Restamos ahora dichos estados y nos queda

$$\begin{array}{c|ccc}
 & 1 & 0 & -1 \\
 \hline
 2 & & & \\
 1 & 1 & 1 & 1 \\
 0 & 1 & 2 & 1 \\
 -1 & 1 & 1 & 1 \\
 -2 & & & 
 \end{array}$$

- Repetimos el procedimiento con los estados que quedan. En este caso tenemos  $L = 1, S = 1 \implies {}^3P_{\{0,1,2\}}$ . La matriz en este caso será de  $3 \times 3$  y, si restamos dichos estados, nos quedará

$$\begin{array}{c|ccc}
 & 1 & 0 & -1 \\
 \hline
 2 & & & \\
 1 & & & \\
 0 & & 1 & \\
 -1 & & & \\
 -2 & & & 
 \end{array}$$

- El único estado que nos queda viene de  $L = 0, S = 0 \implies$  tendremos un término  ${}^1S_0$

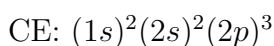
En definitiva, los términos posibles para el Carbono son  ${}^1D_2, {}^3P_{\{0,1,2\}}$  y  ${}^1S_0$ . Queda como ejercicio ver que si tenemos en cuenta las degeneraciones, llegamos efectivamente a los 15 estados posibles.

Resumiendo, sea por un método u otro, el procedimiento para hallar los términos espectrales es el siguiente:

- I) Buscar el microestado con máximo  $M_L$ . Si hay varios, tomar el de máximo  $M_S$ .
- II) Dicho estado corresponderá a un cierto  $L$  y a un cierto  $S$ , entonces tendremos  $(2S+1)L_J$ .
- III) Me fijo la degeneración de este término y tachamos/restamos/nos olvidamos la cantidad de microestados con esos  $L$  y  $S$ .
- IV) Repetir hasta tener todos los términos.

En la guía nos pide que también hallemos los términos espectrales del  $N, O$  y  $F$  (7, 8 y 9 electrones respectivamente). No vamos a hacer todo el procedimiento de vuelta pero les dejo el resultado para que verifiquen si está bien:

## Nitrógeno



$$\begin{array}{c|cccc}
 & 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \\
 \hline
 2 & & 1 & 1 & \\
 1 & & 2 & 2 & \\
 0 & 1 & 3 & 3 & 1 \\
 -1 & & 2 & 2 & \\
 -2 & & 1 & 1 & 
 \end{array}
 \implies
 {}^2D_{\{3/2,5/2\}}, {}^2P_{\{1/2,3/2\}}, {}^4S_{3/2} \quad (10)$$

## Oxígeno

$$\text{CE: } (1s)^2(2s)^2(2p)^4$$

$$\begin{array}{c|ccc} & 1 & 0 & -1 \\ \hline 2 & & 1 & \\ 1 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 3 & 1 \\ -1 & 1 & 2 & 1 \\ -2 & & 1 & \end{array} \quad \Rightarrow \quad {}^1D_2, {}^3P_{\{0,1,2\}}, {}^1S_0 \quad (11)$$

## Fluor

$$\text{CE: } (1s)^2(2s)^2(2p)^5$$

$$\begin{array}{c|cc} & 1/2 & -1/2 \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{array} \quad \Rightarrow \quad {}^2P_{\{1/2,3/2\}} \quad (12)$$

Teniendo los términos espectrales posibles, veamos ahora cuál de todos ellos es el estado fundamental. Para eso pasemos a la sección 3.

## 3. Regla de Hund

Lo primero que hay que remarcar es que la *Regla de Hund* sirve **solamente** para encontrar el **estado fundamental**, no sirve para ver el ordenamiento de la energía. Teniendo esto en cuenta, cuando nos pidan que encontremos el estado fundamental de cierta configuración, lo que vamos a tener que hacer va a ser seguir las siguientes reglas<sup>3</sup>:

1. La **máxima** multiplicidad de  $S$  es el de menor energía.
2. El **máximo**  $L$  compatible con 1) es el de menor energía.
3. a) Si la capa externa está ocupada **la mitad o menos** entonces el **mínimo**  $J$  es el que minimiza la energía.  
b) Si la capa externa está **más de la mitad** ocupada, entonces el **máximo**  $J$  es el de menor energía.

Teniendo esto en mente, los estados fundamentales de los átomos previos son

- Carbono  $\rightarrow {}^3P_0$
- Nitrógeno  $\rightarrow {}^4S_{3/2}$
- Oxígeno  $\rightarrow {}^3P_2$
- Fluor  $\rightarrow {}^2P_{3/2}$

---

<sup>3</sup>Sí, no es muy distinto a seguir una receta...

## 4. Comentarios finales

Como dice el título de la sección, algunos comentarios sobre los ejercicios 8, 9 y 10.

### 4.1. Ejercicio 8

En este ejercicio nos piden que escribamos el estado monodeterminantal para ciertos términos espectrales, y calculemos  $S^2$ ,  $L^2$  y la energía. La idea es seguir lo que hicimos en el ejercicio 3 (notas previas) y hacer los cálculos que nos piden. Por ejemplo, el estado fundamental del  $N$  lo podemos escribir como  $|\Psi_0\rangle = |\phi_{1,1}^\uparrow \phi_{1,0}^\uparrow \phi_{1,-1}^\uparrow\rangle$ . Si calculamos explícitamente<sup>4</sup>  $S^2$  y  $L^2$ , vamos a llegar efectivamente a que  $S = 3/2$  y  $L = 0$ . Por otro lado, para ver la energía lo hacemos por inspección; en este caso, la energía resulta  $E(\Psi_0) = 2J_{10} + J_{11} - 2K_{10} - K_{11}$ , donde usamos la ayuda del problema.

### 4.2. Ejercicio 9

En el punto a) nos piden que hallemos la energía de ciertos estados del Carbono. Esto lo podemos hacer, al igual que antes, por inspección. La única sutileza con respecto a lo que venimos haciendo es que en este caso los estados están caracterizados por  $x, y, z$ , y no por  $1, 0, -1$ . Haciendo memoria, la parte angular de las funciones está descrita por los armónicos esféricos  $Y^{lm}(\theta, \varphi)$ . Los niveles que antes estaban caracterizados por  $1, 0, -1$  no son más que los valores de  $m$  para el valor de  $l = 1$ . Al cambiar las etiquetas de  $m$  a las coordenadas cartesianas, lo que estamos haciendo no es más que describir a una función en término de variables cartesianas y no polares. Esto es,

$$Y^{1,1} \sim e^{i\varphi} \sin \theta \sim -(x + iy), \quad Y^{0,0} \sim \cos \theta \sim z, \quad Y^{1,-1} \sim e^{-i\varphi} \sin \theta \sim (x - iy) \quad (13)$$

De esta manera

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_{-1}), \quad p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(p_1 - p_{-1}), \quad p_z = p_0 \quad (14)$$

(Notar que igual el problema está planteado para que quede todo en término de variables cartesianas). Teniendo esto en cuenta, para calcular la energía lo hacemos por simple inspección al igual que lo que venimos haciendo, pero ahora quedarán cosas de la pinta “ $h_{xx}$ ”, “ $J_{xy}$ ”, etc.

### 4.3. Ejercicio 10

El enunciado de este problema es medio confuso (y está escrito con tipografías distintas también) pero la idea es comparar los resultados de calcular el estado fundamental del He usando una carga efectiva  $Z^* \equiv Z_{\text{eff}}$  y su carga exacta  $Z$ . Para hacer esto nos dicen que usemos el **Principio Variacional**. El mismo dice que  $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \geq \mathcal{E}_0 \implies E_0$  es la mejor aproximación a la energía del fundamental  $\mathcal{E}_0$ .

Llamemos genéricamente a la carga  $\zeta$ . De esta forma, el orbital  $1s$  se escribe como  $\phi_{1s} = \sqrt{\zeta^3/\pi} e^{-\zeta r}$  y por lo tanto el valor medio de la energía resulta

$$\langle E \rangle = \langle \phi_{1s} \phi_{1s} | (H_1 + H_2 + r_{12}^{-1}) | \phi_{1s} \phi_{1s} \rangle \equiv I + J \quad (15)$$

---

<sup>4</sup>Usando la ayuda del ejercicio 8 de la guía 1 para escribir  $S^2$  en términos de  $S_-, S_+$  y  $S_z$ , y análogo para  $L^2$ .



Veamos cada término por separado:

i)

$$I = \int dx_1 dx_2 \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{1s}^*(r_2) (H_1 + H_2) \phi_{1s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) = 2 \langle \phi_{1s} | H | \phi_{1s} \rangle \quad (16)$$

Recordemos que  $H = -\nabla^2/2 - Z/r$  y notemos que  $\phi_{1s}$  tiene solamente dependencia **radial**. De esta manera, nos concentramos solamente en la parte radial del Laplaciano, es decir

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad \Longrightarrow \quad I \sim \int dx \phi_{1s}^* \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \phi_{1s}}{\partial r} \right) \quad (17)$$

Derivando  $\phi_{1s}$  vamos a llegar a algo de la pinta

$$I \sim \zeta^2 - 2\zeta \int dx \phi_{1s} \frac{1}{r} \phi_{1s} \quad (18)$$

Usando que  $dx = r^2 dr d\Omega$ , vamos a llegar a una integral del tipo

$$\int dr r e^{-2\zeta r} = \frac{1}{(2\zeta)^2} \quad (19)$$

De forma análoga se calcula la parte con  $Z/r$ , dando así como resultado

$$I = \zeta^2 - 2Z\zeta \quad (20)$$

ii)

$$J = \int dx_1 dx_2 \phi_{1s}^*(r_1) \phi_{1s}^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_{1s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) = \left( \frac{\zeta^3}{\pi} \right)^2 \int dx_1 dx_2 \frac{e^{-2\zeta(r_1+r_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (21)$$

Usando que

$$\int dx_1 dx_2 \frac{e^{-ar_1-br_2}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = 32\pi^2 \frac{(a^2 + 3ab + b^2)}{a^2 b^2 (a+b)^3} \quad \Longrightarrow \quad J = \frac{5}{8} \zeta \quad (22)$$

Uniendo todo, el valor medio de la energía resulta entonces

$$\langle E \rangle = \zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta \quad (23)$$

Ahora que ya tenemos el valor medio, tenemos que comparar la energía usando la carga exacta  $\zeta = Z = 2$  y la carga apantallada  $\zeta = Z_{\text{eff}}$ . Para ver cuánto es el valor de esta última debemos minimizar la energía (23), cuyo valor da  $\zeta \equiv Z_{\text{eff}} = Z - 5/16 = 1.6875$  ( $Z = 2$ ). Comparando los valores experimentales con un cálculo con la carga exacta vs carga efectiva, llegamos a que

- Experimental  $\longrightarrow \langle E \rangle \simeq -79$  eV
- $Z = 2 \longrightarrow \langle E \rangle \simeq -2.75$  a.u  $\simeq -74.8$  eV
- $Z_{\text{eff}} = 1.6875 \longrightarrow \langle E \rangle \simeq -2.85$  a.u  $\simeq -77.5$  eV