

# Capítulo 4

## Átomos con más de dos electrones.

### 4.1. Tres electrones. Litio.

Consideremos el estado base del átomo de litio, con 3 electrones. Podemos escribir el Hamiltoniano no relativista para este átomo:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right) + \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \\ &= h_1 + h_2 + h_3 + g_{12} + g_{13} + g_{23} \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} \quad (4.2)$$

son los términos del Hamiltoniano que dependen de las coordenadas de un electrón y

$$g_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.3)$$

son los términos que dependen de pares de coordenadas. Otra vez, si no existieran los términos de repulsión entre los electrones tendríamos la suma de tres hamiltonianos hidrogenoides y la solución sería simplemente el producto de funciones hidrogenoides. Los términos de repulsión son por tanto los responsables que no haya solución analítica para este átomo.

Estamos describiendo un átomo con tres electrones (fermiones) y por tanto la función de onda electrónica debe ser totalmente antisimétrica ante cualquier intercambio de las etiquetas de dos de los electrones. La forma de construir una función antisimétrica es más o menos directa si se recuerda que un determinante cambia el signo cuando se intercambian un par de renglones o un par de columnas. Utilizando esta propiedad Slater<sup>1</sup> propone construir una función de onda antisimétrica mediante el determinante

$$\Psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \phi_c(2) \\ \phi_a(3) & \phi_b(3) & \phi_c(3) \end{vmatrix} \quad (4.4)$$

donde  $\phi_a$ ,  $\phi_b$  y  $\phi_c$  son orbitales *de un electrón*. Nótese que los renglones están ordenados por la etiqueta del número de electrón y las columnas están ordenadas de acuerdo a los orbitales. El factor  $1/\sqrt{3!}$  hace que la función de onda esté normalizada.

Esta construcción de una función de onda antisimétrica tiene una consecuencia muy importante en la estructura atómica (y en general en la estructura de un sistema formado por fermiones). Recordemos que un determinante se hace cero si tiene dos columnas iguales. Entonces concluimos que no se puede construir una función de onda antisimétrica si dos de los orbitales son idénticos (por ejemplo, si  $\phi_a = \phi_b$ ). Por consiguiente para poder tener una función de onda no nula de un conjunto de electrones cada uno de ellos debe ocupar un orbital diferente. O de manera equivalente, obtenemos el *principio de exclusión de Pauli*: dos electrones no pueden ocupar orbitales con el mismo juego de números cuánticos.

Nos interesa describir el estado base del átomo de litio. Siguiendo el procedimiento que usamos para helio, suponemos que los tres electrones ocupan los tres orbitales más bajos posibles. Dos electrones pueden ocupar orbitales  $1s$  cada uno con proyección de espín diferente. El principio de exclusión dice que el tercer electrón ya no puede ocupar el orbital  $1s$ . Por tanto el tercer electrón tiene que ocupar el siguiente orbital en energía, que es el orbital  $2s$ . Por tanto en esta aproximación el estado base del átomo de litio debe corresponder a un estado con dos electrones  $1s$  y un electrón  $2s$ . Escribimos entonces la *configuración* base de litio como

$$1s^2 2s \quad (4.5)$$

---

<sup>1</sup>J. C. Salter, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).

En esta notación el superíndice (que no exponente) indica el número de electrones que ocupan el orbital correspondiente.

La función de onda antisimétrica para este átomo de tres electrones se escribe como el determinante<sup>2</sup>

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2, 3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{1s\alpha(1)1s\beta(2)2s\alpha(3) + 1s\alpha(2)1s\beta(3)2s\alpha(1) + \\ &\quad + 1s\alpha(3)1s\beta(1)2s\alpha(2) - 1s\alpha(1)1s\beta(3)2s\alpha(2) - \\ &\quad - 1s\alpha(2)1s\beta(1)2s\alpha(3) - 1s\alpha(3)1s\beta(2)2s\alpha(1)\} \quad (4.6)\end{aligned}$$

Para aplicar el principio variacional al átomo de litio primero calculamos el valor esperado del Hamiltoniano con esta función de onda de tres electrones:

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= \int \int \int dV_1 dV_2 dV_3 \Psi^*(1, 2, 3) H \Psi(1, 2, 3) \\ &= \int \int \int dV_1 dV_2 dV_3 \Psi^*(1, 2, 3) \left[ \sum_i h_i + \sum_{i<j} g_{ij} \right] \Psi(1, 2, 3) \quad (4.7)\end{aligned}$$

Cada una de las funciones de onda antisimetrizadas tiene seis términos y el Hamiltoniano tiene seis términos también. Por tanto este valor esperado tiene  $6 \times 6 \times 6 = 216$  términos diferentes. Sin embargo la expresión que resulta se simplifica significativamente si se emplean las siguientes propiedades de los operadores que aparecen en el Hamiltoniano. Consideremos un operador de un electrón, por ejemplo  $h_1$ , que actúa sobre la función de onda del electrón 1. Un término arbitrario que contiene a este operador es de la forma

$$T = \int \int \int dV_1 dV_2 dV_3 [\phi_a^*(1)\phi_b^*(2)\phi_c^*(3)] h_1 [\phi_d(1)\phi_e(2)\phi_f(3)] \quad (4.8)$$

Cada producto de una función espacial por una función de espín  $\phi = u(\vec{r})\chi$  se conoce como *espín-orbital*<sup>3</sup>. Para la configuración base del átomo de litio tenemos entonces tres espín-orbitales diferentes. Como el operador  $h_1$  solo actúa sobre el electrón 1 los espín-orbitales de los electrones 2 y 3 deben ser

<sup>2</sup>La proyección de espín del tercer orbital considerado es totalmente arbitraria. Obtendríamos los mismos resultados si se usara el orbital  $2s\beta$ .

<sup>3</sup>La parte espacial de esta función, sin considerar espín, se conoce como *orbital*.

idénticos en el lado izquierdo y el lado derecho de estas integrales. Esto es  $\phi_b = \phi_e$  y  $\phi_c = \phi_f$ . Las integrales sobre los volúmenes 2 y 3 son justamente las normas de estos espín-orbitales (e iguales a uno, cada una). El espín-orbital del electrón 1 es por tanto el mismo antes y después del operador. El término que estamos considerando resulta

$$T = \delta(a, d)\delta(b, e)\delta(c, f) \times \int dV \phi_a^* h \phi_a \quad (4.9)$$

esto es, para cada término del determinante del lado izquierdo del valor esperado solo el término con los espín-orbitales en el mismo orden en el lado derecho es diferente de cero. Además cuando se integra (suma) sobre las proyecciones de espín el resultado es la unidad. De los seis términos del determinante original el electrón 1 aparece cuatro veces en un orbital 1s independientemente de su proyección de espín y las dos veces restantes aparece en el orbital 2s. Entonces, el valor esperado del operador  $h_1$  entre estos dos determinantes es

$$\langle h_1 \rangle = \frac{1}{6} [4\langle h \rangle_{1s} + 2\langle h \rangle_{2s}] \quad (4.10)$$

con resultados idénticos para los valores esperados de los operadores  $h_2$  y  $h_3$ . Por tanto el valor esperado de la suma de operadores hidrogenoides entre determinantes de Slater es

$$\langle h_1 + h_2 + h_3 \rangle = 3 \times \frac{1}{6} [4\langle h \rangle_{1s} + 2\langle h \rangle_{2s}] = 2\langle h \rangle_{1s} + \langle h \rangle_{2s} \quad (4.11)$$

donde

$$\langle h \rangle_{nl} = \int dV u_{nl}^* h u_{nl} \quad (4.12)$$

es el valor esperado de la suma de la energía cinética y potencial de *un* electrón en el orbital  $nl$ .

Para calcular el valor esperado de la suma de los términos de dos electrones del Hamiltoniano, consideremos uno de los operadores, por ejemplo  $g_{12}$  y analicemos uno de los términos que lo contiene en el desarrollo

$$T' = \int \int \int dV_1 dV_2 dV_3 [\phi_a^*(1)\phi_b^*(2)\phi_c^*(3)] g_{12} [\phi_d(1)\phi_e(2)\phi_f(3)] \quad (4.13)$$

En este caso el operador no actúa sobre el electrón 3. Por tanto su espín-orbital del lado izquierdo y el lado derecho del operador deben ser los mismos ( $\phi_c = \phi_f$ ) y al integrar y sumar sobre espines el resultado es 1. Entonces el

par de espín-orbitales  $\{\phi_a, \phi_b\}$  deben ser el mismo que el par  $\{\phi_d, \phi_e\}$ , aunque no necesariamente en el mismo orden. Si  $a = d$  (y por tanto  $b = e$ ) los dos términos tienen el mismo signo en ambos determinantes y el producto de los dos términos es positivo. Si  $a = e$  y  $b = d$  los dos términos tienen signos opuestos en los determinantes, y la integral contribuye con un signo negativo. El término resulta entonces

$$T' = \delta(c, f) \{ \delta(a, d) \delta(b, e) \int \int dV_1 dV_2 \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) g_{12} \phi_a(1) \phi_b(2) - \delta(a, e) \delta(b, d) \int \int dV_1 dV_2 \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) g_{12} \phi_a(2) \phi_b(1) \} \quad (4.14)$$

El primer término de esta expresión es el término directo y el segundo es el de intercambio. En este último aparecen productos de funciones de espín de la forma  $\chi_a^\dagger(1)\chi_b(1)$  y  $\chi_b^\dagger(2)\chi_a(2)$  que son diferentes de cero (e iguales a uno) solo cuando los dos orbitales tienen las mismas proyecciones de espín. Por tanto podemos escribir este término del desarrollo como

$$T' = \delta(c, f) \{ \delta(a, d) \delta(b, e) \int \int dV_1 dV_2 |u_a(1)|^2 |u_b(2)|^2 g_{12} - \delta(a, e) \delta(b, d) \times \delta(m_{s_a}, m_{s_b}) \int \int dV_1 dV_2 u_a^*(1) u_b^*(2) g_{12} u_a(2) u_b(1) \} \quad (4.15)$$

Ahora, la combinación  $\phi_{1s}\phi_{1s}$  aparece dos veces, y solo en el término directo.<sup>4</sup> La combinación  $\phi_{1s}\phi_{2s}$  aparece en cuatro términos directos y dos de intercambio. Por tanto el valor esperado del operador  $g_{12}$  es

$$\langle g_{12} \rangle = \frac{1}{6} \{ 2 \int \int dV_1 dV_2 |u_{1s}(1)|^2 |u_{1s}(2)|^2 g_{12} + 4 \int \int dV_1 dV_2 |u_{1s}(1)|^2 |u_{2s}(2)|^2 g_{12} - 2 \int \int dV_1 dV_2 u_{1s}^*(1) u_{2s}^*(2) g_{12} u_{1s}(2) u_{2s}(1) \} \quad (4.16)$$

Con resultados idénticos para  $g_{13}$  y  $g_{23}$  si recordamos que en la integración las etiquetas de las variables son mudas. El valor esperado de la suma de los operadores de repulsión entre electrones es entonces

$$\langle g_{12} + g_{13} + g_{23} \rangle = \int \int dV_1 dV_2 |u_{1s}(1)|^2 |u_{1s}(2)|^2 g_{12} +$$

<sup>4</sup>No hay término de intercambio ya que un electrón  $1s$  tiene función de espín  $\alpha$  y el otro  $\beta$  por lo que  $\delta(m_{s_a}, m_{s_b}) = 0$ .

$$\begin{aligned}
& +2 \int \int dV_1 dV_2 |u_{1s}(1)|^2 |u_{2s}(2)|^2 g_{12} - \\
& - \int \int dV_1 dV_2 u_{1s}^*(1) u_{2s}^*(2) g_{12} u_{1s}(2) u_{2s}(1) \quad (4.17)
\end{aligned}$$

Nótese que los dos primeros términos de este valor esperado tienen signo positivo y además tienen a los dos orbitales en el mismo orden. Estos son los términos directos que se originan en la repulsión Coulombiana. Se puede demostrar que, como en el caso de helio, las integrales resultantes son positivas y por tanto dan lugar a una disminución en la energía de amarre de los electrones. El orden de los últimos dos orbitales en el tercer término está invertido respecto al orden de los dos primeros. Este término de intercambio aparece por la antisimetrización de la función de onda. Igual que para helio, este término es el responsable de una disminución en la repulsión Coulombiana y actúa solo para electrones que tienen la misma proyección de espín.

Suponemos además que los orbitales se pueden escribir como el producto de una función radial por un armónico esférico, esto es

$$u_{ns} = R_{ns}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{P_{ns}(r)}{r} Y_{00}(\theta, \varphi) \quad (4.18)$$

donde consideramos ahora las funciones radiales  $P_{ns}$  como totalmente arbitrarias. Podemos expresar los valores esperados de los términos del Hamiltoniano en función de integrales radiales únicamente.

Para los operadores de un electrón se obtiene:

$$\langle h \rangle_{ns} = \int_0^\infty dr P_{ns}(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} P_{ns}(r) \quad (4.19)$$

donde se está escribiendo el operador de un electrón en general, aunque en el caso que estamos tratando el valor del momento angular orbital  $\ell$  es cero (electrones s).

Para los operadores de dos electrones empleamos la expansión:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{\mu=-k}^k Y_{k\mu}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{k\mu}(\theta, \varphi) \quad (4.20)$$

obteniéndose los resultados:<sup>5</sup>

$$\langle nsn's | g_{12} | nsn's \rangle = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{|P_{ns}(r_1)|^2 |P_{n's}(r_2)|^2}{r_>} = F^0(ns, n's) \quad (4.21)$$

para el término directo y

$$\langle nsn's | g_{12} | n'sns \rangle = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{P_{ns}(r_1) P_{n's}(r_2) P_{ns}(r_2) P_{n's}(r_1)}{r_>} = G^0(ns, n's) \quad (4.22)$$

para el término de intercambio.

Con estas expresiones obtenemos el valor esperado del Hamiltoniano para el estado base del átomo de litio:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{Li} &= 2 \int_0^\infty dr P_{1s}(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} P_{1s}(r) + \\ &+ \int_0^\infty dr P_{2s}(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} P_{2s}(r) + \\ &+ F^0(1s, 1s) + 2F^0(1s, 2s) - G^0(1s, 2s) \end{aligned} \quad (4.23)$$

y queremos obtener las funciones radiales que lo minimizan. En el apéndice de este capítulo se describe en detalle cómo se aplica el principio variacional a las funciones radiales en esta expresión. En breve, se desea obtener el mínimo de este valor esperado. De manera equivalente, si se hacen las sustituciones

$$\begin{aligned} P_{1s} &\rightarrow P_{1s} + \delta P_{1s} \\ P_{2s} &\rightarrow P_{2s} + \delta P_{2s} \end{aligned}$$

se debe obtener que no haya variaciones en el valor esperado del Hamiltoniano. Aquí hay que recordar que las variaciones en las funciones radiales no son arbitrarias, ya que se deben satisfacer las relaciones de ortonormalidad

$$\begin{aligned} \int_0^\infty |P_{1s}|^2 dr &= 1 \\ \int_0^\infty |P_{2s}|^2 dr &= 1 \\ \int_0^\infty P_{1s} P_{2s} dr &= 0 \end{aligned}$$

<sup>5</sup>En el caso de litio, con orbitales  $s$ , de las integrales del producto de tres armónicos esféricos sólo sobreviven los términos con  $k = \mu = 0$ .

La forma de incluir estas restricciones en las variaciones de las funciones de onda es mediante multiplicadores indeterminados de Lagrange.

En el apéndice se demuestra que cuando se impone la condición de mínimo para el valor esperado del Hamiltoniano bajo estas restricciones se obtienen las siguientes ecuaciones que deben ser satisfechas por las funciones radiales  $P_{1s}$  y  $P_{2s}$  y donde las constantes  $\epsilon_{1s}$  y  $\epsilon_{2s}$  son los multiplicadores de Lagrange.

$$\left[ 2h + 2 \int_0^\infty \frac{P_{1s}^2(2) + P_{2s}^2(2)}{r_>} dr_2 \right] P_{1s} - \int_0^\infty \frac{P_{1s}(2)P_{2s}(2)}{r_>} dr_2 P_{2s} = \epsilon_{1s} P_{1s} \quad (4.24)$$

y

$$\left[ h + \int_0^\infty \frac{2P_{1s}^2(2)}{r_>} dr_2 \right] P_{2s} - \int_0^\infty \frac{P_{1s}(2)P_{2s}(2)}{r_>} dr_2 P_{1s} = \epsilon_{2s} P_{2s} \quad (4.25)$$

Estas son las *ecuaciones Hartree-Fock* para el átomo de litio. Los multiplicadores se pueden interpretar como las energías de los electrones en los orbitales  $1s$  y  $2s$ . Se trata de dos ecuaciones en las que el valor de las funciones radiales en un punto depende de los valores de integrales que involucran a las mismas funciones. Esto es, es un sistema de ecuaciones integro-diferenciales. Para resolverlas se empieza con funciones radiales de prueba que se sustituyen en las integrales y así se pueden calcular los operadores en el miembro izquierdo. Se resuelven las ecuaciones diferenciales resultantes para las funciones radiales y se usan las nuevas funciones para calcular los nuevos operadores. Este procedimiento se repite hasta que las funciones de salida son iguales a las funciones de entrada. A este método de solución de las ecuaciones Hartree-Fock se le llama *método autoconsistente*. Hay textos enteros dedicados al método Hartree-Fock aplicado a átomos, por ejemplo las referencias [11] y [15] son especialmente útiles. También hay programas de acceso público con los que se pueden resolver de manera numérica (no hay otra) las ecuaciones Hartree-Fock para cualquier átomo.

A pesar de su temible aspecto, las ecuaciones Hartree-Fock apenas permiten una solución aproximada de la ecuación de Schroedinger. Entre las aproximaciones realizadas una muy importante es considerar solo a la configuración  $1s^2 2s$ . También es una aproximación suponer soluciones del tipo de campo central (producto de un armónico esférico por una función radial) cuando el potencial repulsivo que siente cada electrón depende de la posición instantánea de los otros dos electrones. Hay forma de mejorar estas aproximaciones, por supuesto el precio a pagar es un incremento en el tiempo de computadora para el cálculo.

Por supuesto que se puede escribir un conjunto de ecuaciones Hartree-Fock para las funciones radiales de los demás átomos en la tabla periódica. El desarrollo de la teoría Hartree-Fock y sus mejoras es un capítulo muy interesante en la historia de la física atómica y también en la historia de los métodos computacionales para la solución aproximada de problemas de muchos cuerpos. Los textos de Cowan [11] y Froese-Fischer Brage y Jonsson [15] dan muy buena cuenta del grado de avance alcanzado en el cálculo numérico de la estructura electrónica de átomos. Los programas desarrollados por distintos grupos de investigadores a lo largo de varias décadas se encuentran a disposición de quien esté interesado en usarlos y en algunos casos es posible hacer los cálculos "en línea". Por ejemplo en la página de NIST <https://data.nist.gov/od/id/6CF509047B474AC9E05324570681DE731930> se pueden descargar los códigos fuente (FORTRAN) de los programas para realizar cálculos atómicos desarrollados por Cowan [11].

## 4.2. Berilio y boro.

En principio se puede extender esta discusión para los dos siguientes átomos de la tabla periódica, aunque la notación se complica significativamente. En el caso de berilio, con cuatro electrones, la configuración base que satisface el principio de exclusión de Pauli es  $1s^2 2s^2$ . En berilio tenemos entonces las dos subcapas más bajas con el máximo número posible de electrones. Se dice entonces que las subcapas están *cerradas*. Se puede aplicar el mismo método variacional y así obtener las ecuaciones Hartree-Fock para las funciones radiales  $P_{1s}$  y  $P_{2s}$ . La aproximación que hemos usado, que consiste en escribir la función de onda correspondiente a una sola configuración, es particularmente mala en el caso de berilio. Esto se debe a que los orbitales  $2p$  quedan cerca en energía de los orbitales  $2s$  y por tanto el estado base de berilio es una suma de configuraciones con una contribución significativa de orbitales  $2p$ .

Boro tiene cinco electrones. Siguiendo las ideas básicas proponemos que su configuración base es  $1s^2 2s^2 2p$ , con un electrón fuera de capa cerrada. Los electrones en subcapas cerradas no contribuyen al momento angular orbital total o al espín total del átomo. Para el electrón  $2p$  hay seis funciones de onda de un electrón diferentes (tres proyecciones diferentes de momento angular orbital y dos proyecciones diferentes de espín) que pueden ser ocupados. Sin embargo, esperamos que en ausencia de campos externos la energía total del

sistema no dependa de ninguna de estas proyecciones. Por tanto esperamos que el estado base en boro sea seis veces degenerado. La interacción espín-órbita levantará parte de esta degeneración, tal y como ocurrió en los estados  $p$  en hidrógeno. La suma de los momentos angulares orbital ( $L = 1$ ) y de espín ( $S = 1/2$ ) dan lugar a los momentos angulares totales  $J = L + S = 3/2$  y  $J = |L - S| = 1/2$ .

La descripción de una configuración del átomo de boro es, por tanto, casi la misma de los niveles  $2p$  en hidrógeno, una vez que se toma en cuenta el efecto de la interacción del electrón  $2p$  con los electrones en las capas cerradas  $1s$  y  $2s$ . Por supuesto que en esta interacción se deben incluir los efectos debidos a la simetría de intercambio.

### 4.3. Átomos con capas abiertas.

#### 4.3.1. Configuración, término y estado.

Hasta ahora hemos descrito el estado base de átomos con capas cerradas (He, Be) o con un electrón fuera de subcapas cerradas (Li, B). Se puede demostrar que el único valor posible de momento angular orbital para capas cerradas es  $L = 0$  y que el único espín posible para capas cerradas es también  $S = 0$ . Por consiguiente el momento angular total de capas cerradas es  $J = 0$ . La descripción de un átomo con un solo electrón fuera de capas cerradas es, por otra parte, análoga a la que se hizo con hidrógeno. El valor del momento angular orbital atómico es igual al momento orbital del electrón fuera de capa cerrada ( $S$  para litio y  $P$  para boro). La interacción espín-órbita desdobra este nivel de energía en la estructura fina en dos estados del momento angular total  $J = \ell \pm 1/2$ . En el caso de átomos multielectrónicos se emplean mayúsculas para los estados de momento angular electrónico del átomo completo.

Carbón ( $Z = 6$ ) es el primer ejemplo de un átomo con más de un electrón fuera de capa cerrada. La configuración de menor energía es en este caso  $1s^2 2s^2 2p^2$  (capas  $1s$  y  $2s$  cerradas). ¿Qué podemos decir sobre este átomo?

Construyamos funciones de onda (determinantes de Slater con espín orbitales) para dos electrones  $2p$  independientes, pero que satisfagan el principio de Pauli. Para un electrón  $p$  tenemos 3 valores posibles de proyección de momento angular orbital  $m_\ell$  que son  $-1$ ,  $0$  y  $+1$ . Para cada una de estas proyecciones tenemos dos valores posibles de proyección de espín  $m_s = \pm 1/2$ . Tenemos entonces seis espín-orbitales para escoger para el primer electrón y

Tabla 4.1: Microestados de dos electrones  $2p$ .

$(1^+, 1^-)$	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)$
$(1^+, -1^+)$	$(1^+, -1^-)$	$(1^-, 0^+)$
$(1^-, 0^-)$	$(1^-, -1^+)$	$(1^-, -1^-)$
$(0^+, 0^-)$	$(0^+, -1^+)$	$(0^+, -1^-)$
$(0^-, -1^+)$	$(0^-, -1^-)$	$(-1^+, -1^-)$

cinco para el segundo electrón (el principio de exclusión impide repetir la elección). Por ejemplo un determinante para dos electrones  $2p$  independientes que satisface el principio de Pauli sería:  $(m_\ell = +1, m_s = -1/2; m'_\ell = 0, m'_s = +1/2)$ , donde sólo es necesario indicar los valores de las proyecciones de momento angular orbital y de espín de cada electrón.

El número total de combinaciones de dos espín-orbitales es entonces  $(6 \times 5)/2 = 15$ . Dividimos entre 2 porque se tiene que antisimetrizar la función de onda de tal manera que consideramos que la combinación  $\phi_a(1)\phi_b(2)$  es idéntica a la combinación  $\phi_b(1)\phi_a(2)$ . Tenemos entonces una base de 15 productos de dos espín-orbitales de dos electrones independientes que llamamos microestados. Podemos hacer una lista de estos 15 microestados usando la siguiente notación: indicamos con un número el valor de la proyección de momento angular orbital y con un superíndice el signo de la proyección de espín. Así por ejemplo, el microestado  $(1^-, -1^+)$  corresponde a un electrón con proyección de momento angular orbital  $+1$  y proyección de espín  $-1/2$ , con el otro electrón con proyección de momento angular orbital  $-1$  y proyección de espín  $+1/2$ . Este estado es compatible con el principio de exclusión de Pauli. Los 15 microestados posibles se muestran en la tabla 4.1

A partir de esta tabla queremos obtener información sobre estados del átomo en el que los dos electrones interactúan. En particular sabemos que los estados en los que los dos espines están alineados (tripletes) tienen una energía electrostática de repulsión menor comparada con la energía de repulsión de los singletes. ¿Cómo construimos tripletes (acoplados) con los microestados de la Tabla 4.1? ¿A qué valores de momento angular orbital total corresponden? Podemos tener una idea bastante precisa a partir del siguiente procedimiento.

Recordemos que para una suma de momentos angulares las proyecciones de espín y momento angular orbital son iguales a las sumas de las proyecciones

de cada electrón. Esto es, si

$$\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 \quad (4.26)$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad (4.27)$$

entonces

$$S_z = s_{1z} + s_{2z} \quad (4.28)$$

$$L_z = \ell_{1z} + \ell_{2z} \quad (4.29)$$

Por tanto uno de los microestados de la tabla corresponde a un estado de máxima proyección de espín (+, +) y al mismo tiempo de máxima proyección de momento angular orbital (1, 0) (no puede ser (1, 1) ya que viola el principio de exclusión). El microestado (1<sup>+</sup>, 0<sup>+</sup>) tiene las proyecciones  $M_S = +1/2 + 1/2 = +1$  y  $M_L = +1 + 0 = +1$ , y no hay otro microestado que tenga estas mismas proyecciones. Esto quiere decir que debe existir un estado acoplado de dos electrones con  $S = 1$  y  $L = 1$ . Para este estado tenemos  $(2S+1)(2L+1) = 3 \times 3 = 9$  valores posibles de las proyecciones de espín y momento angular orbital. Esto da entonces 9 estados acoplados de dos electrones  $2p$  con  $L = 1$  y  $S = 1$ . Excepto por los estados extremos de máxima (o mínima) proyección de espín y momento angular orbital  $M_S = +1$  y  $M_L = +1$  ( $M_S = -1$  y  $M_L = -1$ ) todos los demás estados acoplados de dos electrones son combinaciones lineales de más de un microestado de la tabla. Expresiones explícitas para estas combinaciones lineales pueden obtenerse empleando los operadores de descenso.

Podemos continuar el análisis buscando en la tabla el microestado con máxima proyección de momento angular orbital sin importar la combinación de estados de espín. Es claro que este microestado es el (1<sup>+</sup>, 1<sup>-</sup>) que da una proyección de momento angular orbital total  $M_L = +1 + 1 = 2$ , con única proyección de espín  $M_S = 0$ . Por tanto debe de ser posible construir estados de dos electrones  $2p$  con  $L = 2$  y  $S = 0$ . En este caso hay  $(2S+1)(2L+1) = 1 \times 5 = 5$  proyecciones diferentes. Esto es, hay otros 5 estados acoplados de dos electrones  $2p$  que son en general combinaciones lineales de la base formada por los microestados.

Para construir los estados acoplados hemos utilizado 9 combinaciones lineales de microestados para el que tiene  $L = 1$  y  $S = 1$  y 5 combinaciones para el que tiene  $L = 2$  y  $S = 0$ . La base original de microestados era de 15 elementos y tenemos una nueva base acoplada con 14 elementos. Por tanto

Tabla 4.2: Valores posibles de  $L$  y  $S$  de los estados acoplados de dos electrones en la capa  $2p$ . Cada uno de estos renglones constituye un término.

$L$	$S$	Término	proyecciones
1	1	${}^3P$	9
2	0	${}^1D$	5
0	0	${}^1S$	1

debe haber un estado acoplado con un solo elemento. La única forma de tener un estado con una sola proyección de espín y momento angular orbital es con  $L = 0$  y  $S = 0$ , de tal manera que  $(2S + 1)(2L + 1) = 1$ . Este análisis nos lleva a concluir que los estados acoplados de dos electrones  $2p$  son los que corresponden a los términos que se muestran en la tabla 4.2

El primer término es un triplete y los otros dos son singletes. Esperamos entonces que el triplete sea el término de energía más baja del átomo de carbono. Para describir cada uno de estos términos se utiliza la siguiente notación: como superíndice izquierdo se usa el valor de la multiplicidad ( $2S + 1$ ) y se emplea una letra mayúscula en lugar del valor del momento angular orbital total  $L$ . Se utiliza la letra  $S$  para  $L = 0$ ,  $P$  para  $L = 1$ ,  $D$  para  $L = 2$ ,  $F$  para  $L = 3$  y se sigue en orden alfabético para los siguientes momentos angulares. Así, los términos de los dos electrones  $2p$  en carbón son el  ${}^3P$  (se lee triplete  $P$ ), el  ${}^1D$  (singlete  $D$ ) y el  ${}^1S$  (singlete  $S$ ). El de menor energía es el  ${}^3P$ . ¿Cuál de los otros dos sigue en energía?

### 4.3.2. Reglas de Hund.

Para decidirlo utilizamos las reglas de Hund. La primera regla dice que para una configuración dada el término de máxima proyección de espín es el de mínima energía (ya utilizamos esta regla para decidir que el  ${}^3P$  es el término base en carbón). Esta primera regla indica que hay que maximizar el espín para minimizar la repulsión electrostática.

La segunda regla de Hund dice que si hay más de un valor de  $L$  para una misma proyección de espín, entonces el término de menor energía es aquél con mayor valor de  $L$ . En nuestro caso  $L = 2$  sigue en energía y el de más alta energía es el  ${}^1S$ . Esta segunda regla también tiene que ver con una minimización de la energía electrostática. Para un mayor valor de  $L$  es posible colocar a los dos electrones en orbitales espacialmente más separados. Por tanto la repulsión electrostática es menor para el mayor valor de  $L$ . De

hecho, toda la discusión anterior se basa en la repulsión electrostática, porque hasta ahora no hemos considerado más que la interacción de Coulomb en el Hamiltoniano. No hemos tomado en cuenta la interacción espín-órbita, que sabemos en hidrógeno es responsable de acoplar el momento angular orbital del electrón y su espín dando lugar al momento angular total  $j$ .

### Estructura fina.

Para el boro con un electrón  $2p$  fuera de capas cerradas la interacción espín-órbita es similar que en hidrógeno.<sup>6</sup> Podemos entonces extender los resultados de hidrógeno teniendo en cuenta que la constante de acoplamiento  $\zeta_{2p}$ , que en hidrógeno se puede calcular de manera cerrada, en el caso de boro y los demás átomos multielectrónicos depende de las funciones radiales de los orbitales  $2p$  que se empleen. Se tiene una expresión aproximada obtenida por Blume y Watson para la constante de acoplamiento espín-órbita de átomos multielectrónicos  $\zeta_{nl}$ .<sup>7</sup> En boro la interacción espín-órbita desdobra el único término  ${}^2P$  de la configuración base  $1s^2 2s^2 2p (L = 1, S = 1/2)$  en los estados  $J = 1/2$  y  $3/2$ . La notación para los términos se extiende para estados colocando el valor numérico de  $J$  como subíndice derecho. El estado base de boro es entonces  ${}^2P_{1/2}$ .

Para carbón y los demás átomos que tienen la capa  $2p$  abierta tenemos que agregar al Hamiltoniano el término de interacción espín-órbita:

$$H'_{so} = \sum_{2p} \zeta_{2p} \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i \quad (4.30)$$

donde la suma es sobre los electrones en la capa abierta solamente. La repulsión Coulombiana es independiente del espín, y por tanto la base natural para calcularla es la base en la que el espín y el momento angular están desacoplados. Por otra parte la interacción espín-órbita justamente acopla espín y momento angular orbital de electrones individuales, para dar lugar al momento angular total  $j_i$  de cada electrón. Por consiguiente el Hamiltoniano completo del sistema (incluida el término de interacción espín-órbita) no es diagonal ni en la base desacoplada ( $\ell, s$ ) ni en la base acoplada  $j$ .

<sup>6</sup>Se puede demostrar que la suma de los términos de interacción espín-órbita para una capa cerrada es siempre igual a cero.

<sup>7</sup>M. Blume y R.E. Watson, Proc. Roy. Soc. A **270**, 127 (1962).

### 4.3.3. Esquemas de acoplamiento de momentos angulares.

En carbón la interacción espín-órbita trata de acoplar el momento angular orbital y el espín de cada electrón, mientras que la interacción de Coulomb trata de maximizar el espín. ¿Cuál es más importante? Se encuentra que en átomos ligeros, con  $Z$  baja, la interacción Coulombiana es dominante y por tanto hay que acoplar los espines de cada electrón para dar el espín total  $S$ , y también hay que acoplar los momentos angulares orbitales para obtener el momento angular orbital  $L$ .

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \sum_i \vec{\ell}_i \\ \vec{S} &= \sum_i \vec{s}_i \\ \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S}\end{aligned}\tag{4.31}$$

A este esquema se le llama acoplamiento LS o Russel-Saunders. Para átomos con  $Z$  más grande es más conveniente considerar el efecto de la interacción espín órbita primero. Esto lleva a acoplar primero  $\vec{\ell}$  y  $\vec{s}$  para cada electrón y así obtener su  $\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$ . Luego se acoplan los momentos angulares totales individuales para dar el momento angular total  $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$ . A este otro esquema de acoplamiento se le llama jj.

En carbón el acoplamiento LS es el indicado y la interacción espín órbita desdobra el término  $^3P$ . Tenemos  $L = 1$  y  $S = 1$ , lo que da lugar a  $J = 0, 1$  y  $2$ . La tercera regla de Hund<sup>8</sup> indica que en este caso el estado base corresponde a  $J = 0$ . En los otros dos términos el valor de  $S = 0$  y por tanto no hay interacción espín órbita. En la figura 4.1 se muestran los niveles de energía del átomo de carbón.

El siguiente átomo en la tabla periódica es nitrógeno, con una configuración base  $1s^2 2s^2 2p^3$ . En el ejercicio 4 de este capítulo se hace un estudio de los términos y estados de nitrógeno.

---

<sup>8</sup>El enunciado general de esta regla se dará en la siguiente sección.

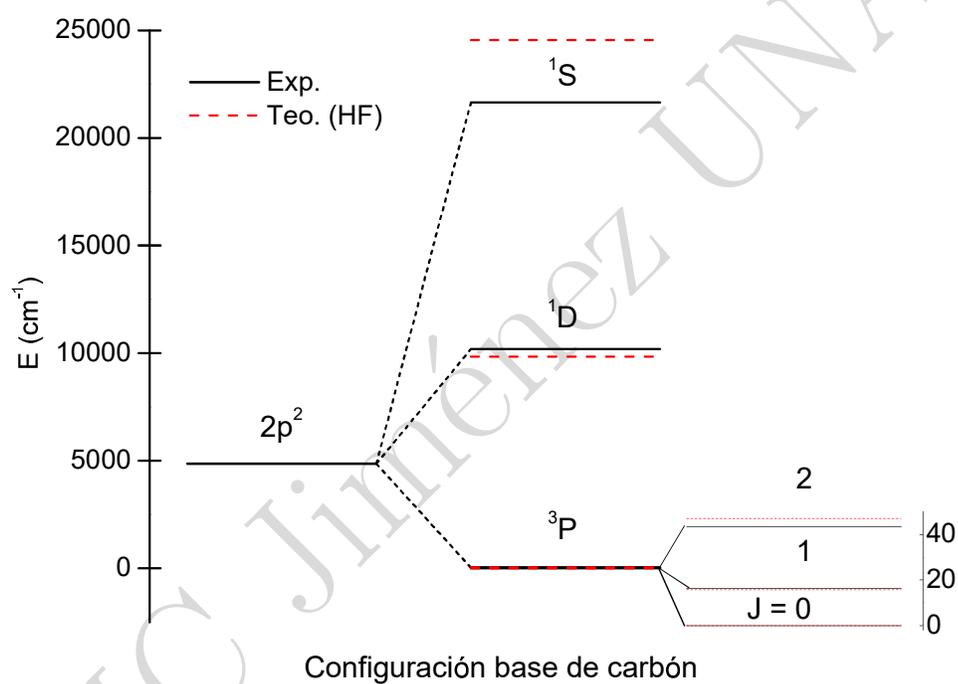


Figura 4.1: Niveles de energía de los términos de la configuración base en carbón atómico.

## 4.4. La Tabla Periódica de los elementos.

### 4.4.1. Equivalencia de electrones y huecos.

Podemos seguir construyendo los estados base de los átomos en la tabla periódica. Después de nitrógeno sigue oxígeno, con capas cerradas hasta la  $2s$  y cuatro electrones en la capa  $2p$ . Consideremos un microestado cualquiera para estos cuatro electrones; por ejemplo el  $(1^+1^-0^- - 1^+)$  donde el número indica el valor de la proyección de momento angular orbital y el signo que le sigue indica la proyección del espín. Recordemos que en la capa  $2p$  tenemos seis estados de electrones individuales diferentes, que son  $1^+$ ,  $1^-$ ,  $0^+$ ,  $0^-$ ,  $-1^+$  y  $-1^-$ . Cuando la capa  $2p$  está llena (para neón, como veremos un poco más adelante) los seis estados están ocupados, y hay un solo microestado. La única suma de proyecciones de momentos angulares para capa cerrada es  $M_L = 0$  y la única suma de proyecciones de espín es también  $M_S = 0$ . Por tanto para la capa cerrada  $2p^6$  el único estado posible es el  $^1S_0$ . Ahora, regresando al microestado del ejemplo de nuestro átomo de oxígeno, es totalmente equivalente que lo describamos como el microestado con cuatro electrones  $(1^+1^-0^- - 1^+)$  o como el microestado de los dos lugares que no ocupan los electrones, que son  $(0^+ - 1^-)$ . La suma de las proyecciones del momento angular orbital del microestado electrónico es  $1 + 1 + 0 - 1 = 1$  y la suma de proyecciones de espín es  $+1/2 - 1/2 - 1/2 + 1/2 = 0$ . Las cantidades correspondientes del microestado de estados desocupados son  $0 - 1 = -1$  y  $+1/2 - 1/2 = 0$ . Uno puede demostrar que para cualquier microestado ocupado y el correspondiente desocupado las proyecciones de momentos angulares orbitales son de la misma magnitud y de signos opuestos, y lo mismo pasa con las proyecciones de espín. Es entonces totalmente equivalente emplear los microestados ocupados por electrones o los microestados desocupados o huecos. Para capas más de medio llenas se tienen menos huecos y por tanto es más fácil describir los términos de los huecos. Así para oxígeno, con cuatro electrones en la capa  $2p$  tenemos 2 huecos, y los términos que se obtienen son los mismos que en carbón:  $^3P$ ,  $^1D$  y  $^1S$ . El orden de energía sigue las mismas reglas de Hund, excepto que la tercera regla de Hund dice el orden de los estados dentro de un término como se indica a continuación:

Tercera regla de Hund: de entre los estados de un término atómico el de más baja energía es el de menor valor de momento angular total  $J$  si la capa electrónica abierta está menos de medio llena. Por el contrario, si la capa está más de medio llena el estado de menor energía es el de mayor momento

Tabla 4.3: Configuraciones y estados base de los átomos en las filas  $n = 2$  y  $3s, 3p$  de la tabla periódica.

Atomo	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
Config.	$2s$	$2s^2$	$2p$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$
Estado base	$^2S_{1/2}$	$^1S_0$	$^2P_{1/2}$	$^3P_0$	$^4S_{3/2}$	$^3P_2$	$^2P_{3/2}$	$^1S_0$
Atomo	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
Config.	$3s$	$3s^2$	$3p$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$
Estado base	$^2S_{1/2}$	$^1S_0$	$^2P_{1/2}$	$^3P_0$	$^4S_{3/2}$	$^3P_2$	$^2P_{3/2}$	$^1S_0$

angular total  $J$ . Es importante hacer notar que la tercera regla de Hund no dice nada para capas que están exactamente a medio llenar. La tercera regla de Hund dice para el oxígeno el estado base es el  $^3P_2$ .

La discusión del siguiente átomo es entonces muy simple. Flúor, con cinco electrones en la capa  $2p$  o equivalentemente un hueco, tiene una configuración base  $1s^2 2s^2 2p^5$  que da lugar a un solo término  $^2P$  y su estado base es un  $^2P_{3/2}$ .

Llegamos así al siguiente átomo, neón, con 6 electrones en la capa  $2p$ . Como dijimos antes, neón es un átomo de capa cerrada y su estado base es un  $^1S_0$ .

#### 4.4.2. Llenado de capas.

Podemos seguir llenando las siguientes capas, y al mismo tiempo construyendo la tabla periódica desde esta perspectiva atómica (ver la tabla periódica en la figura 4.2). Podemos construir la siguiente fila de llenado de las capas  $3s$  y  $3p$ , debajo de los átomos que llenaron las capas  $2s$  y  $2p$  como se muestra en la Tabla 4.3. Se incluyen solamente los electrones después de la capa cerrada inmediatamente anterior. Usualmente los electrones en capas cerradas se indican por el átomo de capa cerrada anterior entre corchetes. Así por ejemplo la configuración y el estado base de silicio es  $[Ne]3s^2 3p^2 \ ^3P_0$ .

Llegamos a la conclusión importante de que las propiedades químicas de los elementos (al menos de los que hasta ahora hemos considerado) están directamente relacionadas con la estructura electrónica de las capas abiertas de los átomos. Así la primera columna, con átomos con un electrón  $ns$  ( $n = 2$

Tabla Periódica  
con la configuración base de cada átomo.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18														
(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)	(XV)	(XVI)	(XVII)	(XVIII)														
1 H 1s	2 He 1s <sup>2</sup>	3 Li 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	4 Be 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	5 B 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	6 C 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	7 N 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	8 O 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	9 F 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	10 Ne 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	11 Na 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	12 Mg 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	13 Al 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	14 Si 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	15 P 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	16 S 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	17 Cl 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18 Ar 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>														
19 K 4s	20 Ca 4s <sup>2</sup>	21 Sc 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	22 Ti 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	23 V 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	24 Cr 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	25 Mn 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	26 Fe 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	27 Co 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	28 Ni 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	29 Cu 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30 Zn 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	31 Ga 4p <sup>1</sup>	32 Ge 4p <sup>2</sup>	33 As 4p <sup>3</sup>	34 Se 4p <sup>4</sup>	35 Br 4p <sup>5</sup>	36 Kr 4p <sup>6</sup>														
37 Rb 5s	38 Sr 5s <sup>2</sup>	39 Y 4d <sup>1</sup>	40 Zr 4d <sup>2</sup>	41 Nb 4d <sup>4</sup>	42 Mo 4d <sup>5</sup>	43 Tc 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	44 Ru 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	45 Rh 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	46 Pd 4d <sup>10</sup>	47 Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48 Cd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	49 In 5p <sup>1</sup>	50 Sn 5p <sup>2</sup>	51 Sb 5p <sup>3</sup>	52 Te 5p <sup>4</sup>	53 I 5p <sup>5</sup>	54 Xe 5p <sup>6</sup>														
55 Cs 6s	56 Ba 6s <sup>2</sup>	57 La 5d <sup>1</sup>	58 Ce 5d <sup>1</sup>	59 Pr 5d <sup>1</sup>	60 Nd 5d <sup>1</sup>	61 Pm 5d <sup>4</sup> 6s <sup>1</sup>	62 Sm 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	63 Eu 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	64 Gd 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	65 Tb 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	66 Dy 5d <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	67 Ho 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	68 Er 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	69 Tm 5d <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	70 Yb 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	71 Lu 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	72 Hf 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	73 Ta 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	74 W 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	75 Re 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	76 Os 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	77 Ir 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	78 Pt 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	79 Au 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	80 Hg 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	81 Tl 6p <sup>1</sup>	82 Pb 6p <sup>2</sup>	83 Bi 6p <sup>3</sup>	84 Po 6p <sup>4</sup>	85 At 6p <sup>5</sup>	86 Rn 6p <sup>6</sup>
87 Fr 7s	88 Ra 7s <sup>2</sup>	89 Ac 6d <sup>1</sup>	90 Th 6d <sup>2</sup>	91 Pa 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	92 U 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup>	93 Np 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup>	94 Pu 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup>	95 Am 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	96 Cm 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup>	97 Bk 5f <sup>9</sup> 6d <sup>1</sup>	98 Cf 5f <sup>10</sup> 6d <sup>1</sup>	99 Es 5f <sup>11</sup> 6d <sup>1</sup>	100 Fm 5f <sup>12</sup> 6d <sup>1</sup>	101 Md 5f <sup>13</sup> 6d <sup>1</sup>	102 No 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>	103 Lr 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>	104 Rf 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>	105 Ta 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>	106 W 5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>	107 Re 5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>	108 Os 5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>	109 Ir 5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>	110 Pt 5f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>	111 Au 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	112 Hg 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	113 Tl 6p <sup>1</sup>	114 Pb 6p <sup>2</sup>	115 Bi 6p <sup>3</sup>	116 Po 6p <sup>4</sup>	117 At 6p <sup>5</sup>	118 Rn 6p <sup>6</sup>

Figura 4.2: Configuraciones de los átomos en la tabla periódica.

y 3) es la columna de los metales alcalinos. La segunda columna, con átomos de dos electrones en la capa  $ns$ , es la columna de las tierras alcalinas. Así se puede seguir el análisis. La penúltima columna corresponde a los halógenos, con 5 electrones en capa  $np$  y la última a los gases nobles, con capa  $np$  cerrada.

Estaríamos tentados a seguir nuestro análisis. Partimos de lo aprendido al resolver de manera exacta para el átomo de hidrógeno y de manera aproximada para helio. Si tomamos en serio este camino la siguiente capa que habría que llenar sería la  $3d$ , en la que podemos poner hasta 10 electrones. Sin embargo el siguiente elemento en la tabla periódica es otro metal alcalino, el potasio, seguido de otra tierra alcalina, el calcio. Debemos de poder explicar esta situación basados en la teoría atómica que estamos desarrollando. Recordemos que en la solución de la ecuación de Schroedinger del átomo de hidrógeno (sin efectos relativistas) los niveles de energía son degenerados en el momento angular orbital y sólo dependen de  $n$ , el número cuántico principal. Sin embargo cuando se agregan más electrones se rompe la degeneración y la energía de los orbitales depende de  $n$  y de  $\ell$ . Recordemos también que los orbitales  $s$  tiene simetría esférica y son los únicos con amplitud distinta de cero para  $r = 0$ . Todos los demás orbitales tienen un nodo para  $r = 0$ . Si uno hace un cálculo (a nivel Hartree-Fock) de la energía de los orbitales atómicos, y compara las energías de los orbitales  $4s$  y  $3d$  en potasio y calcio encuentra que los orbitales  $4s$  tienen menor energía que los orbitales  $3d$ . Esto es, debido a que no son cero en  $r = 0$  los orbitales  $4s$  están menos apantallados que los orbitales  $3d$ . Entonces la configuración base de potasio es  $[\text{Ar}] 4s$  y la de calcio es  $[\text{Ar}] 4s^2$ , que concuerda con la asignación en la tabla periódica. Para el siguiente átomo, escandio con 21 electrones, los niveles de los orbitales se vuelve a invertir, siempre y cuando tengamos dos electrones  $4s$  y un solo electrón  $3d$ . Se tiene entonces un átomo con una capa abierta que no es la capa de mayor energía. En la figura 4.3 se muestra la posición relativa de los orbitales  $4s$  y  $3d$ , obtenida en un cálculo Hartree-Fock, en potasio, calcio y escandio.

Entonces, inmediatamente después de calcio sigue el llenado de los nueve lugares de los metales de transición, desde escandio ( $Z = 21$ ) hasta cobre ( $Z = 29$ ) que deben de corresponder al llenado de la capa  $3d$ . Cierra la capa  $3d$  el zinc con  $Z = 30$ . En la tabla 4.4 se presentan las configuraciones y los estados base de estos metales de transición.

Hay sorpresas en esta fila de la tabla, y por supuesto tienen una explicación. La primera es cromo. Con 24 electrones le correspondería la configura-

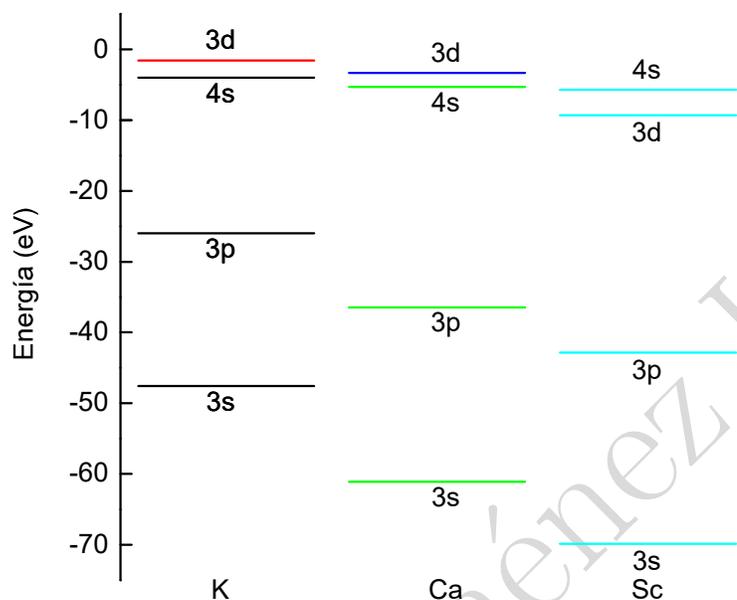


Figura 4.3: Posición relativa de los orbitales  $3d$  y  $4s$  en potasio, calcio y escandio.

Tabla 4.4: Configuraciones y estados base de los metales de transición.

Atomo	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Config.	$3d$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5 4s$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^{10} 4s$
Edo. base	$^2D_{3/2}$	$^3F_2$	$^4F_{3/2}$	$^7S_3$	$^6S_{5/2}$	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$	$^2S_{1/2}$

ción base  $3d^4 4s^2$ . Sin embargo la energía de intercambio es tan grande y los orbitales  $3d$  y  $4s$  están tan cercanos que se gana energía alineando los espines de todos los electrones de las capas  $3d$  y  $4s$ , a pesar de que se pierde algo de energía a la hora de abrir la capa cerrada  $4s$ . Por tanto la configuración base de cromo es  $3d^5 4s$  con un término base  ${}^7S$ . La siguiente sorpresa es cobre, con 29 electrones. En este caso la configuración esperada sería la  $3d^9 4s^2$ . Sin embargo, la energía que se gana al llenar la capa  $3d$  más que compensa la apertura de la capa de energía un poco mayor  $4s$ . Por tanto la configuración base del cobre atómico es  $3d^{10} 4s$ .

Es también importante señalar que de acuerdo a esta tabla los átomos desde escandio hasta níquel tienen uno o varios electrones  $d$  en capa abierta.<sup>9</sup> Por tanto estos átomos tienen momentos magnéticos no-nulos. Esto se refleja en propiedades magnéticas muy interesantes que dan lugar a muchas aplicaciones a los compuestos que contienen estos átomos.

Después del llenado de la capa  $3d$  siguen los átomos que llenan la capa  $4p$  (galio hasta el gas noble kriptón). La siguiente fila de la tabla periódica empieza, de nuevo, con metal alcalino (rubidio  $5s$ ), tierra alcalina (estroncio  $5s^2$ ) y la segunda fila de metales de transición que llenan la capa  $4d$ . De manera análoga a la inversión del orden de llenado de los orbitales  $3d$  y  $4s$  o  $4d$  y  $5s$ , los orbitales  $4f$  se empiezan a llenar después de que se llena la capa  $5p$  con xenón y la capa  $6s$  con cesio y bario. Esto también se debe a una diferencia en el apantallamiento de los orbitales  $4f$ , que penetran menos las capas internas, comparados con los orbitales  $5p$ . El llenado de la capa  $4f$  da lugar a la primera fila de las tierras raras (lantano hasta iterbio). Sigue la tercera fila de metales de transición (lutecio hasta platino, oro y mercurio), los átomos que llenan la capa  $6p$  (talio hasta radón). La última fila de la tabla periódica empieza con el metal alcalino (francio) y la tierra alcalina (radio) de la capa  $7s$ , la segunda fila de las tierras raras (lantánidos) y elementos transuránidos que van llenando la capa  $6d$ .

Con ideas simples y resultados concretos hemos podido explicar la estructura electrónica de los átomos que forman toda la materia que conocemos. Por supuesto es importante recordar que las ideas de término y estado base que se obtienen con las reglas de Hund son cada vez menos válidas a medida que crece el número de electrones en un átomo. También hay que tener cuidado en relación al orden de llenado de las capas. Como un ejemplo mencionamos

---

<sup>9</sup>Cuando en un átomo se tiene un electrón en un espín-orbital  $m_\ell, m_s$  y el espín orbital  $m_\ell, m_s$  no está ocupado se dice que se tiene de un electrón no-apareado.

que cerio, con 58 electrones, es una tierra rara. Un cálculo Hartree-Fock da la siguiente como su configuración base:  $[\text{Xe}] 5d4f6s^2$ , con un electrón en cada una de las capas  $5d$  y  $4f$ . En la figura 4.4 se muestran algunas funciones de onda radiales en éste átomo, y en la figura 4.5 los niveles de energía de los orbitales atómicos correspondientes. Es interesante señalar que todas las funciones radiales de la figura 4.4 tienen una amplitud significativa para valores de  $r \leq 4a_0$ . Esto implica que el "tamaño" de un átomo como cerio, con 58 electrones, no difiere mucho del "tamaño" del átomo de hidrógeno en el estado base. El esquema de niveles de energía de la figura 4.5 es bastante representativo del orden de llenado de los electrones en los lantánidos, excepto por la situación ambigua de los orbitales  $5d$  y  $4f$ . Aquí es importante recalcar que la energía está dada en *Hartrees*, donde  $1 \text{ Ha} = 2R_\infty \approx 27.2 \text{ eV}$ .

### Algunos ejemplos para obtener el estado base de una configuración.

A continuación se muestran algunos ejemplos de la forma en que mediante el empleo de las reglas de Hund se puede determinar el estado base de un átomo en la tabla periódica. Los ejemplos se seleccionaron para ilustrar distintos casos. También se comparan los resultados con los estados que aparecen en las tablas de NIST.

- Primer ejemplo: vanadio con  $Z = 23$ . Vanadio es un metal de transición de la capa  $3d$ . Su configuración base es  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$  de acuerdo con la Tabla 4.4. La única capa abierta es la  $3d$ , que tiene 3 electrones. La primera regla de Hund nos dice que el estado base es aquél en el que se maximiza el espín. Buscamos el microestado de tres electrones  $d$  con máxima proyección de espín y máxima proyección de momento angular orbital (por supuesto que satisfaga el principio de Pauli). El primer electrón debe ocupar el espín-orbital  $2^+$ , el segundo el  $1^+$  y el tercero el  $0^+$ . Las sumas de proyecciones en estos tres espín-orbitales son  $M_L = 2 + 1 + 0 = 3$  y  $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$ . Por tanto el término base de vanadio es  ${}^4F$ . Los valores posibles de momento angular total  $J$  van desde  $|3 - 3/2| = 3/2$  hasta  $3 + 3/2 = 9/2$ . Como la capa  $3d$  está menos de medio llena la tercera regla de Hund dice que el estado base de vanadio es  ${}^4F_{3/2}$ . Las tablas del NIST indican que este es el estado base, con los estados  ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$  y  ${}^4F_{9/2}$  a 137.38,

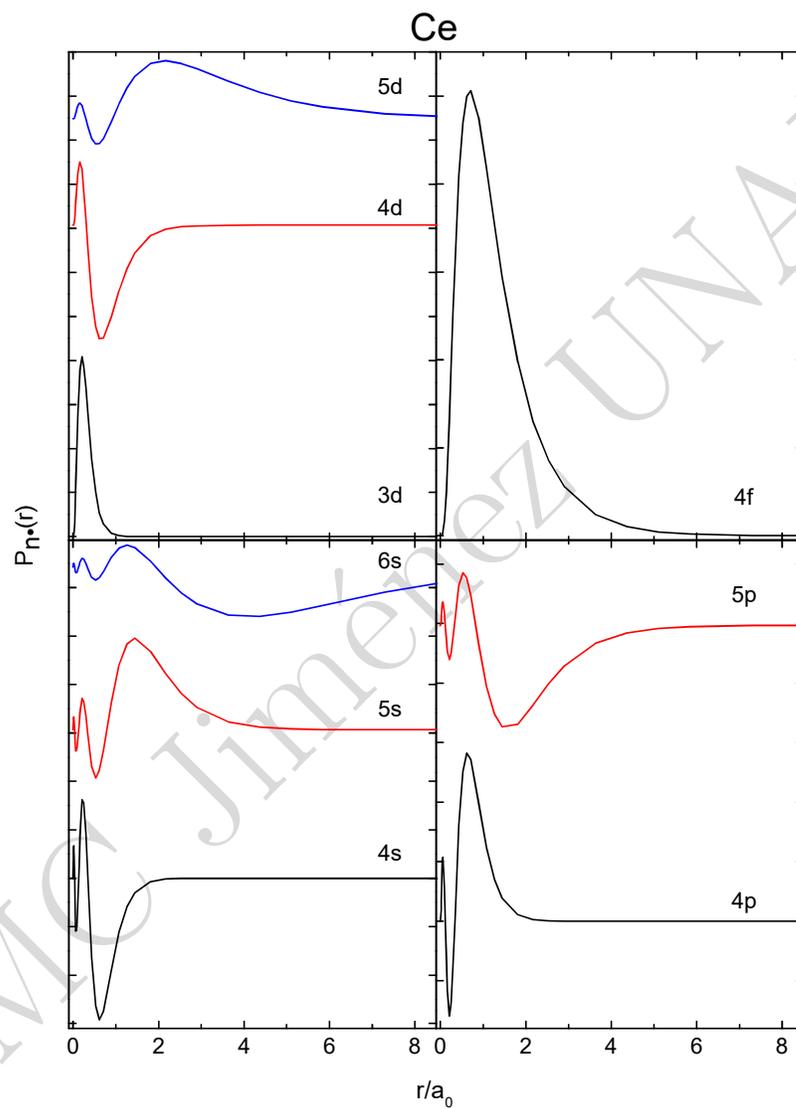


Figura 4.4: Funciones de onda Hartree-Fock para la configuración base de cerio.

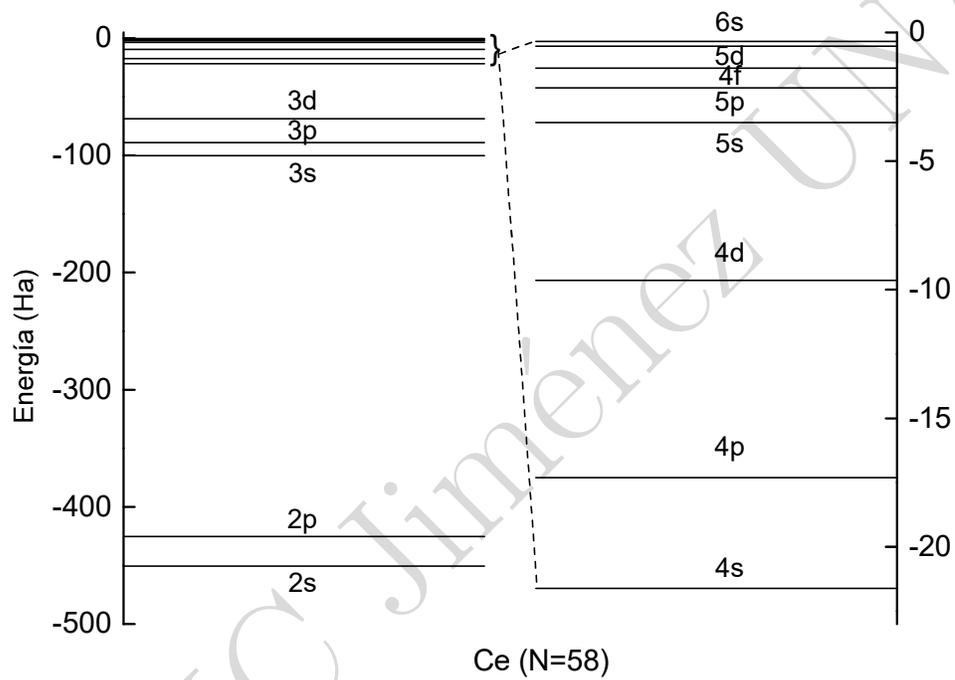


Figura 4.5: Niveles de energía de los orbitales Hartree-Fock para la configuración base de cerio.

323.46 y 552.96  $\text{cm}^{-1}$  por encima del estado base, respectivamente. Es interesante ver en las tablas de NIST que el primer estado excitado corresponde a la configuración  $3d^4 4s$  que resulta de la excitación de un electrón  $4s$  a la capa abierta  $3d$ .

- Segundo ejemplo: rutenio con 44 electrones. Se trata de otro metal de transición, pero de la fila 4d. Si uno sigue al pie de la letra las reglas simples de llenado de capas, la configuración base sería  $[Kr] 5s^2 4d^6$ . Las tablas de NIST dan  $[Kr] 5s 4d^7$ , lo que indica que segunda regla de Hund domina, y por tanto la capa  $4s$  se abre para poder maximizar el momento angular orbital. Trataremos estas dos configuraciones por separado.
  - Configuración base  $[Kr] 5s 4d^7$ : colocamos los 8 electrones maximizando espín y respetando principio de Pauli. El microestado con máximas proyecciones es  $(5s^+, 2^+, 1^+, 0^+, -1^+, -2^+, 2^-, 1^-)$ . Los valores de las proyecciones son  $M_L = 0 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2 + 1 = 3$  y  $M_S = +1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 - 1/2 - 1/2 = 2$ . El término base de rutenio es entonces  ${}^5F$ . Tenemos dos capas abiertas, la  $5s$  y la  $4d$ . La primera a medio llenar y la segunda más de medio llena. En este caso la tercera regla de Hund se refiere a la capa  $4d$  y por consiguiente el estado base es el de mayor momento angular total  $J$ . Con  $L = 3$  y  $S = 2$  tenemos los valores  $J = 5, 4, 3, 2$  y  $1$ . El estado base de rutenio es  ${}^5F_5$ .
  - Configuración  $[Kr] 5s^2 4d^6$ : Seguimos el mismo procedimiento. El microestado de máximas proyecciones es  $(2^+, 1^+, 0^+, -1^+, -2^+, 2^-)$  donde ya no incluimos los electrones  $5s$  en capa cerrada. Las proyecciones son  $M_L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2 = 2$  y  $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 - 1/2 = 2$ . El estado de menor energía de esta configuración es  ${}^5D_4$ , de acuerdo con las tablas de NIST.
- Tercer ejemplo: yodo con 53 electrones. Se trata de un halógeno. La configuración base es  $[Kr] 3d^{10} 5s^2 5p^5$ . La única capa abierta es la  $5p$ , con 5 electrones. El término base es entonces un  ${}^2P$  y como es capa más de medio llena el estado base es  ${}^2P_{3/2}$ . Por favor consultar la tabla de NIST para este elemento, donde se indica que los estados excitados se describen mejor en el esquema de acoplamiento  $jj$ .
- Cuarto ejemplo: bario con 56 electrones. La configuración base es  $[Xe] 6s^2$ .

Tiene por tante subcapas totalmente cerradas y su estado base es  $^1S_0$  como el de todas las tierras alcalinas.

- Quinto ejemplo: samario, con 62 electrones. El llenado directo da una configuración base  $[Xe] 4f^6 6s^2$ , que es la misma que reporta NST. Con 6 electrones  $4f$  construimos el microestado con máximas proyecciones que satisface el principio de Pauli. Se trata de  $(3^+, 2^+, 1^+, 0^+, -1^+, -2^+)$ . Sus proyecciones son  $M_L = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 3$  y  $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3$ . Como la capa  $4f$  está menos de medio llena el estado base es el de menor momento angular total  $J = 0$ . El estado base de samario es entonces  $^7F_0$ .

## Apéndice.

### Principio variacional para litio.

A continuación aplicamos el principio variacional al valor esperado del Hamiltoniano (ecuación 4.23), considerando como desconocidas las funciones radiales  $P_{1s}$  y  $P_{2s}$ , aunque suponemos que satisfacen las condiciones de normalización

$$\int_0^\infty dr |P_{1s}|^2 = \int_0^\infty dr |P_{2s}|^2 = 1 \quad (4.32)$$

y de ortogonalidad

$$\int_0^\infty dr P_{1s} P_{2s} = 0 \quad (4.33)$$

Para calcular la variación de  $H$  tomamos el valor esperado del Hamiltoniano con las funciones

$$\begin{aligned} P'_{1s} &= P_{1s} + \delta P_{1s} \\ P'_{2s} &= P_{2s} + \delta P_{2s} \end{aligned} \quad (4.34)$$

y le restamos  $\langle H \rangle_{Li}$ . Las condiciones de ortonormalización se incluyen como multiplicadores indeterminados de Lagrange. En principio hay tres de estos multiplicadores, aquí consideraremos solo los multiplicadores  $\epsilon_{1s}$  y  $\epsilon_{2s}$  para cada relación de ortonormalidad<sup>10</sup>. Consideremos por ejemplo la variación de un par de términos de  $H$ . Empezamos con el operador de un electrón

$$h = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.35)$$

y la función radial  $P_{1s}$ . Tomamos la diferencia entre el valor calculado que se obtiene de variar la función menos el valor con la función original, esto es

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr [(P_{1s} + \delta P_{1s})h(P_{1s} + \delta P_{1s}) - P_{1s}hP_{1s}] &= \int_0^\infty dr [P_{1s}h\delta P_{1s} + \delta P_{1s}hP_{1s}] \\ &= 2 \int_0^\infty dr \delta P_{1s}hP_{1s} \end{aligned} \quad (4.36)$$

En la primera igualdad hemos despreciado términos cuadráticos en la variación y para obtener la segunda igualdad integramos por partes el término

<sup>10</sup>Para una discusión detallada sobre este punto ver Froese-Fischer, Brage y Jonson [15].

con la segunda derivada. Para el segundo término de la variación del hamiltoniano, con  $hP_{2s}$ , se obtiene la misma expresión si se reemplaza  $1s$  con  $2s$ .

Para el segundo ejemplo tomemos la variación del término  $F^0(1s2s)$  al variar las funciones  $P_{1s}$  y  $P_{2s}$  de manera independiente. Un cálculo directo da:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{(P_{1s}(1) + \delta P_{1s}(1))^2 P_{2s}(2)^2 - P_{1s}^2(1) (P_{2s} + \delta P_{2s})^2(2)}{r_{>}} = \\ & = 2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{\delta P_{1s}(1) P_{1s}(1) P_{2s}^2(2)}{r_{>}} + 2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{\delta P_{2s}(1) P_{2s}(1) P_{1s}^2(2)}{r_{>}} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Donde por conveniencia hemos cambiado las etiquetas de las variables de integración para que el término que contiene la variación en la función radial quede con la coordenada  $r_1$  y hemos despreciado el término que contiene el producto de las dos variaciones  $\delta P_{1s} \delta P_{2s}$ . El término  $F^0(1s, 1s)$  solo depende de  $P_{1s}$  y su variación es

$$4 \int_0^\infty \delta P_{1s}(r_1) \int_0^\infty \frac{P_{1s}(r_2)^2}{r_{>}} dr_2 P_{1s}(r_1) dr_1 \quad (4.38)$$

Por último, la variación de  $G^0(1s, 2s)$  es

$$\begin{aligned} & 2 \int_0^\infty \delta P_{1s}(r_1) \int_0^\infty \frac{P_{1s}(r_2) P_{2s}(r_2)}{r_{>}} dr_2 P_{2s}(r_1) dr_1 + \\ & + 2 \int_0^\infty \delta P_{2s}(r_1) \int_0^\infty \frac{P_{1s}(r_2) P_{2s}(r_2)}{r_{>}} dr_2 P_{1s}(r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (4.39)$$

A la variación de la energía restamos el producto de los multiplicadores de Lagrange ( $2\epsilon_{1s}$  y  $\epsilon_{2s}$ ) por las condiciones de normalización de las funciones radiales

$$\delta \langle H \rangle - 2\epsilon_{1s} \int_0^\infty \delta P_{1s} P_{1s} dr - \epsilon_{2s} \int_0^\infty \delta P_{2s} P_{2s} dr \quad (4.40)$$

resultando

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \delta P_{1s}(1) \{ [4h + 4 \int_0^\infty \frac{P_{1s}^2(2)}{r_{>}} dr_2 + 4 \int_0^\infty \frac{P_{2s}^2(2)}{r_{>}} dr_2 - 2\epsilon_{1s}] P_{1s}(1) - \\ & - 2 \int_0^\infty \frac{P_{1s}(2) P_{2s}(2)}{r_{>}} dr_2 P_{2s}(1) \} dr_1 + \\ & + \int_0^\infty \delta P_{2s}(1) \{ [h + 4 \int_0^\infty \frac{P_{1s}^2(2)}{r_{>}} - \epsilon_{2s}] P_{2s}(1) - \\ & - 2 \int_0^\infty \frac{P_{1s}(2) P_{2s}(2)}{r_{>}} P_{1s}(1) \} dr_1 \end{aligned} \quad (4.41)$$

Ahora suponemos que las variaciones  $\delta P_{1s}$  y  $\delta P_{2s}$  son arbitrarias y por tanto la única forma de satisfacer esta igualdad es si las funciones de onda radiales satisfacen

$$\left[ 2h + 2 \int_0^\infty \frac{P_{1s}^2(2) + P_{2s}^2(2)}{r_>} dr_2 \right] P_{1s} - \int_0^\infty \frac{P_{1s}(2)P_{2s}(2)}{r_>} dr_2 P_{2s} = \epsilon_{1s} P_{1s} \quad (4.42)$$

y

$$\left[ h + \int_0^\infty \frac{2P_{1s}^2(2)}{r_>} dr_2 \right] P_{2s} - \int_0^\infty \frac{P_{1s}(2)P_{2s}(2)}{r_>} dr_2 P_{1s} = \epsilon_{2s} P_{2s} \quad (4.43)$$

Estas son las ecuaciones Hartree-Fock para litio.