

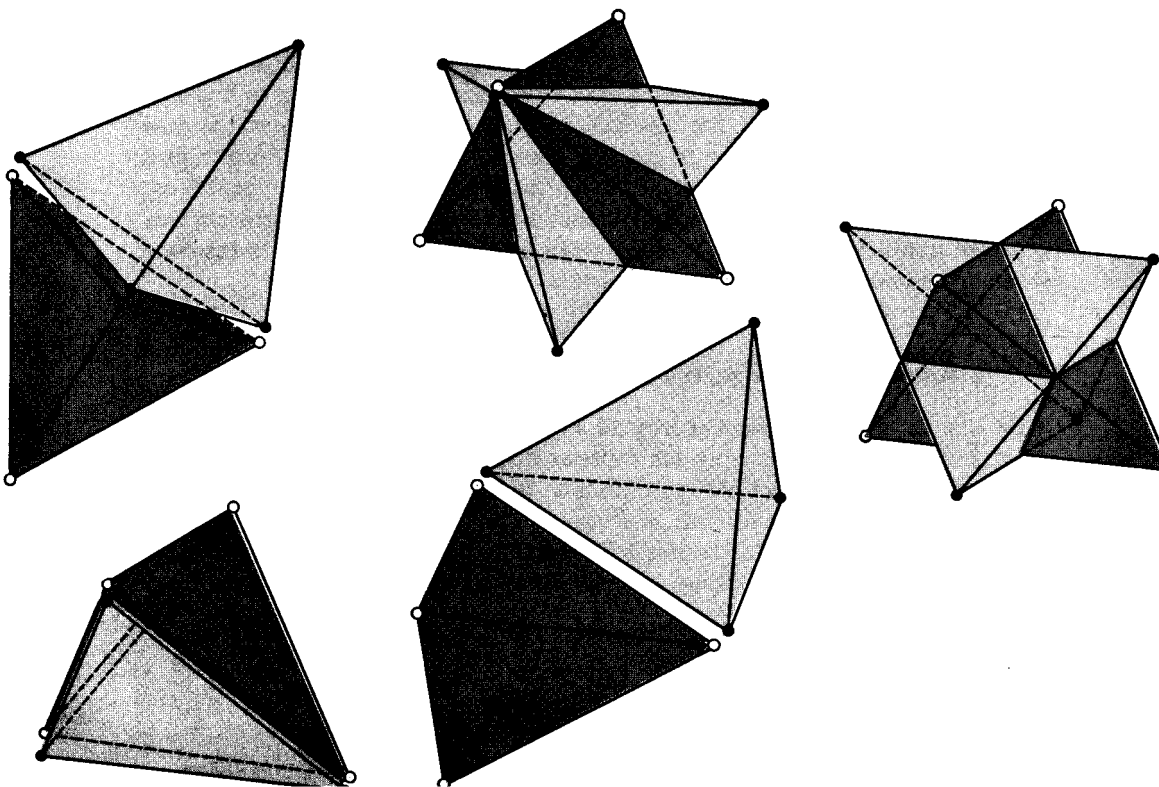
5

Descubrimiento del espín electrónico y complementación del modelo de Lewis-Langmuir

Hemos encontrado que, en todos los estados más estables que los átomos adquieren, existe un número par de electrones en las capas internas. Posteriormente mostramos que los electrones de valencia siguen la misma regla.

No existe nada en las leyes conocidas de la fuerza eléctrica, ni tampoco en la teoría cuántica de la estructura atómica, hasta donde han sido desarrolladas, para dar razón de tal apareamiento.

GILBERT N. LEWIS (1923)



5.0 INTRODUCCION

Este capítulo es nuevamente de carácter mixto. En la primera sección presentamos dos contribuciones fundamentales hechas por físicos: el descubrimiento del espín¹ electrónico y del principio de exclusión. Posteriormente, en la segunda sección, analizamos cómo los químicos han complementado el modelo inicial del enlace covalente, introduciendo algunas características debidas a la presencia de espines opuestos. Aunque estas últimas aportaciones han sido bastante recientes, y a pesar de que sus autores —Linnett, Gillespie y Nyholm— han usado argumentos más modernos, las hemos incluido aquí debido a su naturaleza esencialmente cualitativa y a que pueden comprenderse aplicando simplemente el principio de exclusión.

El espín es un elemento fundamental para conocer la naturaleza de la materia. Sin él es imposible explicar los complejos espectros de la mayoría de los átomos, así como entender el comportamiento de los compuestos en presencia de un campo magnético, es decir, sus propiedades magnéticas. Sin embargo, su presencia en las partículas que constituyen la materia es aún relativamente oscura. De cualquier forma, su importancia es primordial, como podrá notarse tan pronto el lector finalice este capítulo.

5.1 EL ESPIN ELECTRONICO Y EL PRINCIPIO DE EXCLUSION

En 1925, la espectroscopia atómica estaba lejos de poder ser explicada. No se comprendía la presencia de múltiples líneas en lugares donde antes se pensaba que existía sólo una, como fue revelado cuando se emplearon aparatos más precisos. Más incomprensible aún era que cada línea espectral se transformara en tres o más al someter a los átomos a la acción de campos magnéticos.

En esta sección pretendemos discutir estos resultados espectroscópicos anómalos que llevaron, en 1925, al planteamiento del principio de exclusión y del espín electrónico.

5.1.1 Multipletes en los espectros atómicos

Desde que los espectrómetros fueron lo suficientemente sensibles y se les dotó de un alto poder de resolución, los espectroscopistas se dieron cuenta de que muchas de las líneas espectrales no eran sino dos, tres o más líneas muy juntas. A estos grupos se les denominó *multipletes*.

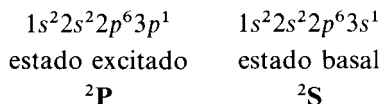
Se ha mencionado en la sección 3.5.2 que las líneas del espectro visible del hidrógeno no eran simples, como se creía en la época de Balmer, sino un par

¹ Nos hemos permitido la castellanización, del inglés, *spin*.

de líneas muy juntas (doblete). Aunque no lo mencionamos en la sección 4.3.1, algo similar ocurría en los metales alcalinos. En los alcalinotérreos, algunas líneas resultaban ser triplete. Después de 1922 se han encontrado quintupletes, hexapletes, etc., en los espectros de algunos metales.

¿Qué quería decir esta estructura múltiple de las líneas espectrales? La pregunta estaba presente en la mente de los científicos de aquella época. Su respuesta fue sugerida por A. Landé, quien indicó que en un átomo debería haber todo un conjunto de vectores de momento angular (tal vez los momentos angulares de cada electrón) que, al sumarse, darían un vector resultante. Como cada momento angular estaría cuantizado, la resultante también lo estaría. La interacción o acoplamiento entre los diferentes momentos angulares explicaría las diferencias de energía entre las líneas múltiples.

Pensemos en el átomo de sodio. La transición principal que ocurre cuando el electrón de valencia pasa de la subcapa $3p$ a la $3s$ aparece como un doblete. El átomo experimenta el cambio siguiente:



El superíndice a la izquierda de las letras **S** y **P** indica doblete². A los símbolos 2P o 2S para los estados atómicos se les ha dado el nombre de *términos*. El doblete del sodio podía explicarse mediante el diagrama de la figura 5.1, donde se ha supuesto que el estado basal es único, pero el estado

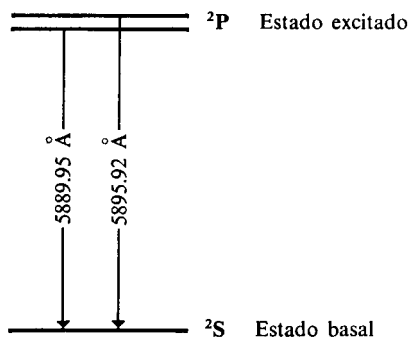


Figura 5.1 El doblete del sodio aparecería por la existencia de dos estados 2P de energía casi idéntica.

excitado 2P en realidad es un par. La separación energética entre ambos estados es mínima. De la figura, la diferencia en longitud de onda es apenas

$$\Delta\lambda = 5.97 \text{ \AA}$$

² Como se verá posteriormente, el término «doblete» se usa aquí para especificar los dos posibles estados del espín electrónico para el electrón de valencia.

El incremento de energía puede obtenerse como

$$\begin{aligned}\Delta E &= h(\nu_2 - \nu_1) = hc \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) = \\ &= (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2.998 \times 10^8 \text{ m/s}) \left(\frac{1}{5.88995 \times 10^{-7} \text{ m}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{5.89592 \times 10^{-7} \text{ m}} \right) \\ \Delta E &= 3.42 \times 10^{-22} \text{ J} = 0.000341 \text{ aJ}\end{aligned}$$

La interacción que provocase la presencia de dos estados 2P debía ser entonces muy pequeña, pues unas cuantas diezmilésimas de attojulio los separan.

PROBLEMA 5.1 En el decimotercer grupo de la tabla periódica tenemos a los átomos cuyos electrones de valencia presentan la configuración s^2p^1 . La presencia de un electrón único en una subcapa p provoca, como ocurre en los metales alcalinos, la aparición de dobletes en el espectro.

Las longitudes de onda del primer doblete de la serie s para estos elementos son:

	λ_1 (Å)	λ_2 (Å)
B	2497.82	2496.87
Al	3961.68	3944.16
Ga	4172.22	4033.18
In	4511.44	4101.87
Tl	5350.65	3775.87

Calcule la separación entre las líneas, expresada en cm^{-1} (número de onda), así como la diferencia de energía en aJ.

Respuesta

	$\Delta \bar{\nu}$ (cm^{-1})
B	15.2
Al	112.1
Ga	826.3
In	2213.3
Tl	7794.6

Este hecho, aparentemente simple, permaneció mucho tiempo sin una explicación definitiva. Sin embargo, Landé generó una expresión que permitía obtener la separación entre las líneas de un multiplete, pero para ello abandonó los valores que el modelo de Bohr-Sommerfeld predecía para el momento angular de los electrones. De acuerdo con el modelo de Bohr-Sommerfeld, recordamos que

$$\begin{aligned}L &= kh \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, n \\ L_z &= mh \quad \text{con } m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k\end{aligned}$$

según lo indican las fórmulas (3-88) y (3-98) de la sección 3.4.2.

Landé obtuvo mejores resultados suponiendo

$$L = (k - 1/2)h \quad (5-1)$$

aunque el introducir el $1/2$ implica abandonar los números cuánticos enteros.

Por otra parte, el mismo Sommerfeld también llegó a la conclusión de que su modelo atómico no predecía adecuadamente el momento angular de los electrones. Propuso emplear otro número cuántico, l , en lugar del acimutal, k . Los valores de l , según Sommerfeld, serían:

$$l = k - 1 = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

en cuyo caso, el momento angular del electrón tomaría la forma

$$L = lh \quad \text{con } l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (5-2)$$

y

$$L_z = mh \quad \text{con } m = 0, \pm 1, \dots, \pm l \quad (5-3)$$

Con esta modificación, Sommerfeld pudo explicar el comportamiento magnético de algunos átomos. Es de importancia notar que los posibles valores de m (véase Tabla 5.1) para cada l son precisamente la mitad del número de electrones que puede albergar cada subcapa (véase Tabla 4.7).

SUBCAPA	l	m	NUMERO DE POSIBLES VALORES DE $m = 2l + 1$
s	0	0	1
p	1	-1, 0, 1	3
d	2	-2, -1, 0, 1, 2	5
f	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

Tabla 5.1 Los posibles valores de m , que son $2l + 1$, multiplicados por dos, corresponden al número de electrones que acepta cada órbita.

Ni la proposición de Landé ni la de Sommerfeld estaban totalmente en lo correcto, y una muestra de ello era el complejo desdoblamiento de las líneas espectrales cuando los átomos se sometían a un campo magnético externo.

5.1.2 El efecto Zeeman

En el año de 1896, Peter Zeeman encontró que al poner una llama de sodio en presencia de un campo magnético, la línea D de Fraunhofer (el primer doblete de la serie principal) se ensanchaba notablemente.

Con posterioridad se observó que las líneas espectrales se desdoblaban en multipletes cuando los átomos emitían estando sujetos al efecto de un campo magnético. Este fenómeno es el llamado *efecto Zeeman*. (Algunos ejemplos de este desdoblamiento se presentan en la Fig. 5.2.)

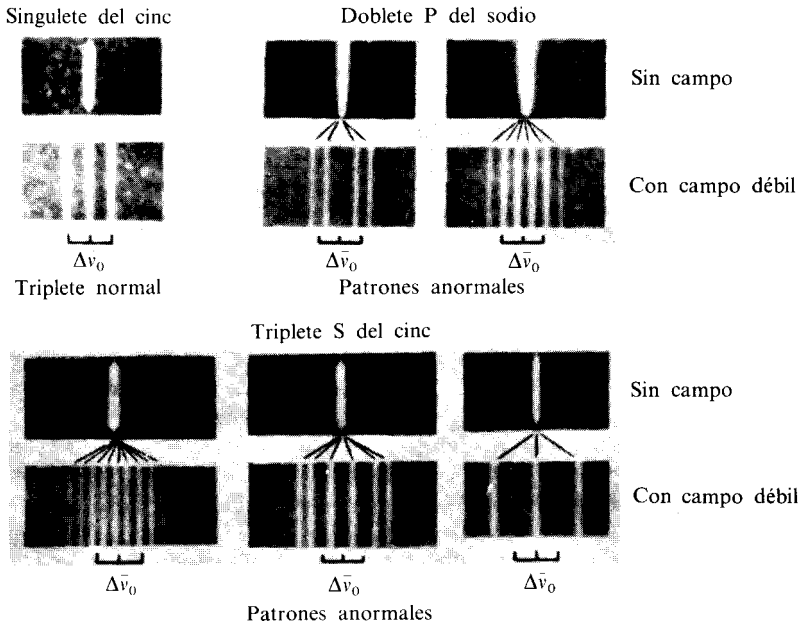


Figura 5.2 Efecto Zeeman para algunas líneas espectrales. El singlete del Zn presenta un efecto normal, con una separación $\Delta\bar{\nu}_0$. El doblete del Na y el triplete del Zn presentan un desdoblamiento anormal. En estos casos se ha colocado $\Delta\bar{\nu}_0$ bajo el espectro para poder llevar a cabo una comparación. (Tomada de H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra*, © 1934. McGraw-Hill International Book Company, Nueva York.)

Se conocen como normales a los patrones de Zeeman donde se presentan tripletes con una separación entre la primera y la tercera líneas (que depende del campo magnético, B) igual a

$$\Delta\bar{\nu}_0 = \frac{e}{2\pi m_e c} B = (0.9337 \text{ cm}^{-1}/\text{T})B \tag{5-4}$$

(m_e representa la masa del electrón, para no confundirla con el número cuántico m).

En este caso se habla de un *efecto normal de Zeeman*. Cualquier otro grupo de líneas se dice que muestra un *efecto anormal de Zeeman*.

De (5-4) vemos que para campos magnéticos del orden de 1 tesla, el desdoblamiento es ligeramente menor a 1 cm^{-1} .

Los nombres de efectos normal y anormal se generaron porque Lorentz, empleando argumentos clásicos, obtuvo la explicación de la presencia de tripletes con la separación (5-4), y por ello estos desdoblamientos se considera-

ron «normales». Entre tanto, el efecto anormal resultaba inexplicable. Inclusive el hidrógeno presentaba un comportamiento anormal.

Ejemplo 5.1 La línea espectral con $\lambda = 4227.91 \text{ \AA}$ para el calcio (transición $4p \rightarrow 4s$) en un campo magnético sigue un patrón normal de Zeeman. Indique la longitud de onda de cada línea del triplete cuando $B = 0.3 \text{ T}$.

El desdoblamiento total es independiente de λ y vale, en cm^{-1} ,

$$\Delta\bar{\nu}_0 = (0.9337 \text{ cm}^{-1}/\text{T})(0.3 \text{ T}) = 0.28 \text{ cm}^{-1}$$

Para la línea del calcio:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4227.91 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 23\,652.35 \text{ cm}^{-1}$$

Por tanto, el número y la longitud de onda de cada elemento del triplete es

$$\bar{\nu}_1 = \bar{\nu} - \frac{\Delta\bar{\nu}_0}{2} = 23\,652.21 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_1 = 1/\bar{\nu}_1 = 4227.935 \text{ \AA}$$

$$\bar{\nu}_2 = \bar{\nu} = 23\,652.35 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_2 = 1/\bar{\nu}_2 = 4227.91 \text{ \AA}$$

$$\bar{\nu}_3 = \bar{\nu} + \frac{\Delta\bar{\nu}_0}{2} = 23\,652.49 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad \lambda_3 = 1/\bar{\nu}_3 = 4227.885 \text{ \AA}$$

PROBLEMA 5.2 Determinado espectroscopio puede resolver adecuadamente líneas separadas 0.2 \AA . Si en un experimento de Zeeman se aplica un campo de 1 T , demuestre que el desdoblamiento de una línea roja sería detectable, mientras que el de una violeta, no.

PROBLEMA 5.3 El valor de e/m para el electrón puede obtenerse experimentalmente por medio del efecto normal de Zeeman. Encuentre este valor si la separación entre las líneas de un triplete es de 1.26 cm^{-1} en un campo de 0.45 tesla .

Los modelos atómicos existentes no eran capaces de dar explicación total al efecto Zeeman. Para mostrarlo, nos detendremos a analizar qué sucede cuando un átomo de hidrógeno se introduce en un campo magnético. Por simplicidad, supondremos que el electrón se mueve en una órbita circular (los resultados son idénticos para órbitas elípticas).

Un electrón que orbita es equivalente a una carga eléctrica que gira en una espira circular, creando una corriente eléctrica, I (carga por unidad de tiempo). Dicha corriente puede calcularse como la carga (e en nuestro caso) dividida entre el periodo, τ , de revolución

$$I = \frac{e}{\tau} \quad (5-5)$$

Además, como el electrón recorre una distancia $2\pi r$ a una velocidad v , el tiempo de una revolución es

$$\tau = \frac{2\pi r}{v} \quad (5-6)$$

Sustituyendo (5-6) en (5-5) se obtiene

$$I = \frac{ev}{2\pi r} \tag{5-7}$$

PROBLEMA 5.4 Calcule la intensidad de corriente, en amperios, para el giro del electrón en la primera órbita de Bohr del hidrógeno.

Respuesta $I = 1.05 \times 10^{-3} \text{ A} = 1.05 \text{ mA}$.

Un resultado conocido del electromagnetismo es que una corriente circular genera un momento dipolar magnético, $\vec{\mu}$. Es decir, el electrón, al orbitar, crea un pequeño par de polos norte y sur (véase Fig. 5.3) cuya magnitud es la corriente por el área barrida:

$$\mu = IA \tag{5-8}$$

y cuya dirección es perpendicular al plano de la órbita.

Las unidades de μ son, entonces, de Am^2 . Para introducir unidades magnéticas resulta conveniente recordar la definición de un tesla (véase Sec. 2.2):

$$T = \frac{N}{A \cdot m}$$

de donde

$$A = \frac{N}{T \cdot m}$$

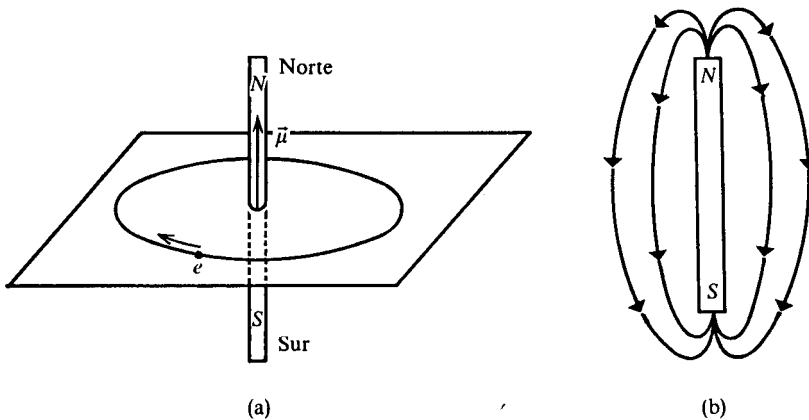


Figura 5.3 (a) El giro del electrón en su órbita genera un par de polos magnéticos con momento dipolar μ , cuya dirección es, por convención, de sur a norte. (b) Un ejemplo de dipolo magnético lo constituye una barra magnetizada, donde se genera un campo magnético.

Entonces, el momento magnético tendría las unidades

$$(\text{Unidades de } \mu) = \text{Am}^2 = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{T}} = \frac{\text{J}}{\text{T}}$$

o sea, de energía sobre intensidad de campo magnético.

Sustituyendo $A = \pi r^2$ e I de (5-7) en (5-8), el momento magnético en el átomo sería

$$\mu = \frac{evr}{2} \quad (5-9)$$

Recordando que el momento angular L es un vector también perpendicular a la órbita (véase Fig. 3.13b), conviene multiplicar y dividir a (5-9) por la masa del electrón, pues al hacerlo aparece $L = m_e vr$, y entonces

$$\mu = \frac{e}{2m_e} L \quad (5-10)$$

Esta relación es válida para las magnitudes de $\vec{\mu}$ y \vec{L} . Sin embargo, como vectores, apuntan en dirección opuesta debido al signo de la carga del electrón. Es decir,

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (5-11)$$

En la figura 5.4 se presentan ambos vectores.

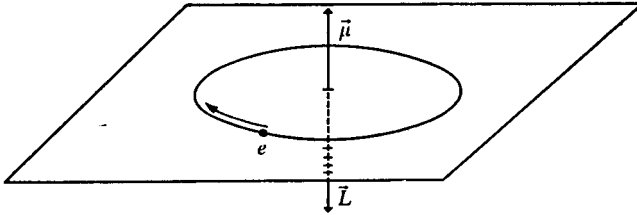


Figura 5.4 El momento magnético y el momento angular de un electrón que orbita tienen la misma dirección, aunque sentido opuesto.

Si la órbita tiene cierta orientación en el espacio (véase Fig. 3.18) puede observarse en la figura 5.5 que las componentes en Z de μ y L satisfacen

$$\mu_Z = -\frac{e}{2m_e} L_Z \quad (5-12)$$

Ahora bien, ¿qué sucede cuando el átomo está inmerso en un campo magnético B ? Obviamente, existe una interacción entre el campo externo y

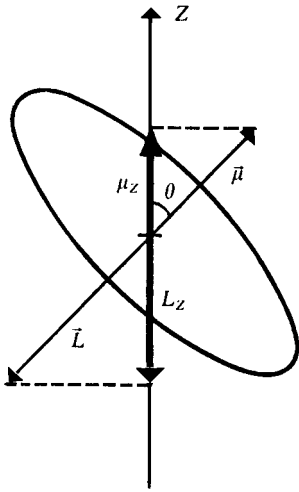


Figura 5.5 Relación entre μ y L para una órbita con una orientación, respecto al eje Z , definida por el ángulo θ .

aquél creado por el momento magnético del átomo. De la figura 5.6 resulta claro que existe un par de fuerzas. Una tiende a que quede alineado el norte del dipolo con el sur del campo, y otra a que el sur del dipolo se oriente con el norte del campo.

Como consecuencia del par de fuerzas, se presenta un cambio de energía potencial ΔE que depende de la orientación del dipolo y vale

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z) \quad (5-13)$$

Esta fórmula, resultado del electromagnetismo clásico, es comprensible si se recuerda que μ es la energía por unidad de campo magnético, así que el

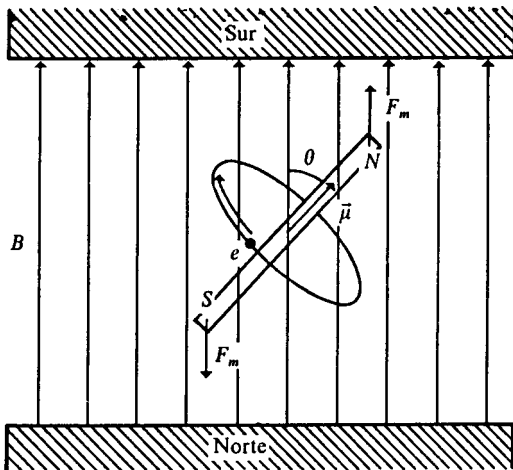


Figura 5.6 Par de fuerzas que experimenta un dipolo magnético en un campo.

producto μB tiene unidades de energía. El signo menos indica que la posición más estable del dipolo se da cuando está alineado con el campo. Así, ΔE es mínima cuando $\vec{\mu}$ y \vec{B} apuntan en la misma dirección ($\theta = 0^\circ$ en la figura), es cero para $\theta = 90^\circ$ (en cuyo caso el giro del electrón no corta las líneas del campo magnético) y es máxima para $\theta = 180^\circ$.

Si se escoge la dirección del campo B como el eje z , $B = B_z$, y tanto B_x como B_y valen cero, de donde (5-13) se simplifica a

$$\Delta E = -\mu_z B \quad (5-14)$$

Reemplazando μ_z de (5-12), obtenemos a ΔE en función del momento angular

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} L_z B \quad (5-15)$$

Hasta aquí se han usado argumentos clásicos en todo el análisis. La cuantización puede hacer su aparición introduciendo el hecho de que no cualquier valor del momento angular está permitido.

Empleando las relaciones originales del modelo de Bohr-Sommerfeld (3-88) y (3-98) en las ecuaciones (5-10) y (5-15), tenemos que

$$\mu = \frac{e}{2m_e} k h$$

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} m h B$$

Definiendo el *magnetón de Bohr*, μ_B , como

$$\mu_B = \frac{e h}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (5-16)$$

se alcanzan las relaciones

$$\mu = k \mu_B \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, n \quad (5-17)$$

$$\Delta E = m \mu_B B \quad \text{con } m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k \quad (5-18)$$

Por (5-17), el momento magnético resulta del orden del magnetón de Bohr. Por ello, se acostumbra medir μ para átomos y moléculas en unidades de magnetones de Bohr.

En (5-18) vemos que, de acuerdo al modelo de Bohr-Sommerfeld, la energía del átomo de hidrógeno cambia en ΔE , dependiendo del valor de m para el electrón (orientación espacial de la órbita). *De allí el nombre de número cuántico magnético dado a m .*

Por ejemplo, para $k = 1$, m puede tomar dos valores diferentes ($+1$ y -1), de donde la energía de la capa $1s$ se desdoblaría en presencia de un campo magnético (véase Fig. 5.7).

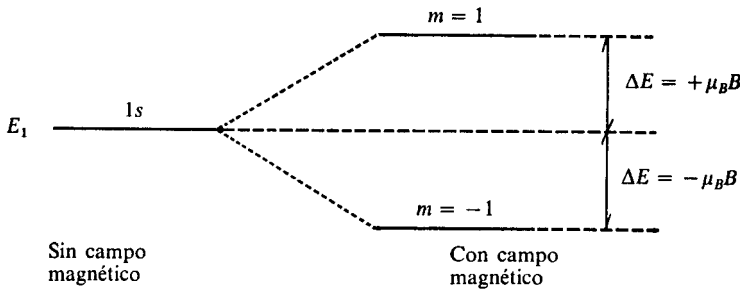


Figura 5.7 Desdoblamiento previsto por la teoría Bohr-Sommerfeld para la subcapa 1s del hidrógeno en presencia de un campo magnético.

En forma similar, un estado excitado del hidrógeno donde el electrón gira en la órbita $2p$ ($k = 2$) se desdoblaría en cuatro niveles energéticos, pues $m = \pm 1, \pm 2$.

Así, si se toma en cuenta que en la transición $2p \rightarrow 1s$ debe satisfacerse la regla de selección³:

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

En la figura 5.8 se presentan las posibles maneras en que el electrón puede pasar del estado excitado al basal.

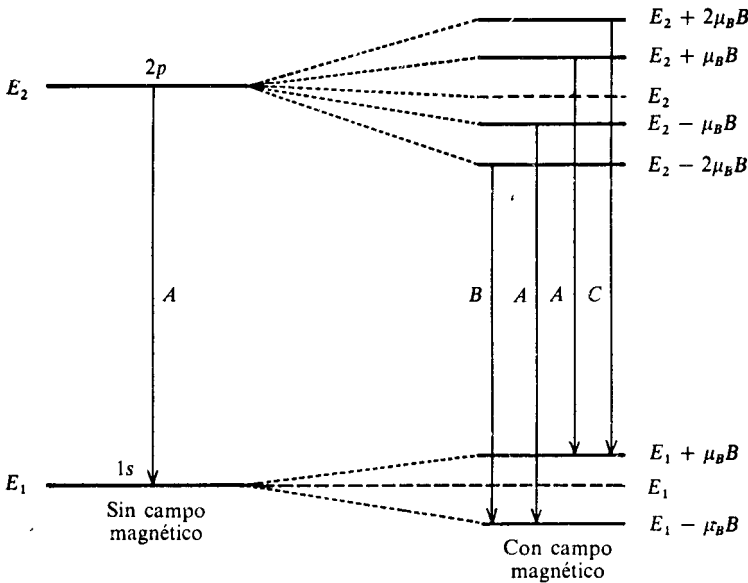


Figura 5.8 Transiciones correspondientes a la primera línea de la serie de Lyman para el hidrógeno en presencia de un campo magnético, según el modelo de Bohr-Sommerfeld y la regla de selección $\Delta m = 0 \pm 1$.

³ Este tipo de reglas para los números cuánticos de los estados inicial y final se generaron empíricamente, aunque posteriormente se encontró una fundamentación teórica para ellas.

De la figura 5.8 vemos que el modelo predice tres transiciones diferentes: la A, con $\Delta E_A = E_2 - E_1$, idéntica a la transición sin campo magnético; la B, con $\Delta E_B = \Delta E_A - \mu_B B$, y la C, con $\Delta E_C = \Delta E_A + \mu_B B$. Según esto, la primera línea de Lyman se presentaría como un triplete (Fig. 5.9).

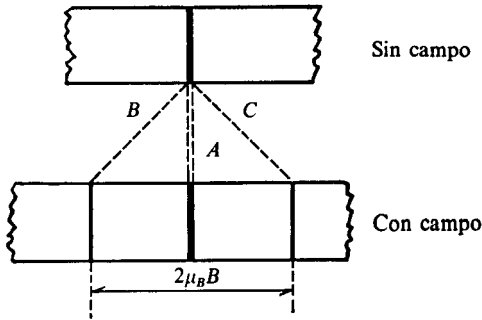


Figura 5.9 El modelo de Bohr-Sommerfeld predice un desdoblamiento de triplete para la primera transición en el hidrógeno, con $\Delta E = \mu_B B$.

Expresando $\Delta E = 2\mu_B B$, la diferencia total energética entre las líneas B y C, en número de onda, tenemos

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{2\mu_B B}{hc}$$

Sustituyendo μ_B de (5-16), el resultado es

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{e}{2\pi m_e c} B$$

relación idéntica a la correspondiente al efecto normal de Zeeman (5-4). *Ello está en absoluto desacuerdo con el resultado experimental real para el hidrógeno*, que indica: (a) en ausencia de campo magnético la línea espectral es un doblete; (b) con campo magnético, el primer elemento del doblete se desdobra en cuatro líneas, y el segundo, en seis. Una situación similar a la del sodio en la figura 5.2.

El efecto anormal de Zeeman no podía ser explicado, ni siquiera para el hidrógeno, por la teoría atómica existente. Los resultados para átomos polieletrónicos eran también erróneos. En todos los casos se predecían efectos normales, no anormales. Hacía falta considerar algún ingrediente adicional, o bien, suponer que alguno de los resultados del electromagnetismo clásico no podía aplicarse en este caso.

Según la física clásica, cualquiera que fuera el momento angular total de un átomo, el cociente μ/L de las magnitudes de momento magnético y angular sería una constante, pues de (5-10) tenemos

$$\mu/L = \frac{e}{2m_e}$$

Multiplicando y dividiendo en el lado derecho por \hbar , introducimos el magnetón de Bohr μ_B de (5-16), y entonces

$$\frac{\mu}{L} = \frac{\mu_B}{\hbar} \tag{5-19}$$

Por tanto, la mecánica clásica siempre predice que μ expresado en magnetones de Bohr y L en unidades de \hbar tienen un cociente unidad, es decir,

$$\frac{\mu/\mu_B}{L/\hbar} = 1 \tag{5-20}$$

Los desdoblamientos espectrales anormales podían entenderse sólo si el cociente (5-20) no fuera siempre la unidad, sino un número fraccionario, diferente para cada línea espectral, al que se le llamó *factor de Landé* o *giromagnético*, g . Es decir, resultados experimentales indicaban que

$$\frac{\mu/\mu_B}{L/\hbar} = g \quad g = \text{fracción menor o igual a } 2 \tag{5-21}$$

La relación entre los momentos magnéticos y angular sería entonces

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g \vec{L} \tag{5-22}$$

en lugar de (5-11), y no se conocía la razón de esta desviación del comportamiento clásico.

Por si fuera poco, F. Paschen y F. Back observaron, en 1921, que al aumentar lo suficiente el campo magnético aplicado, el efecto anormal de Zeeman desaparecía. Para el litio, aplicando 4.3 tesla, encontraron el desdoblamiento espectral de la figura 5.10.

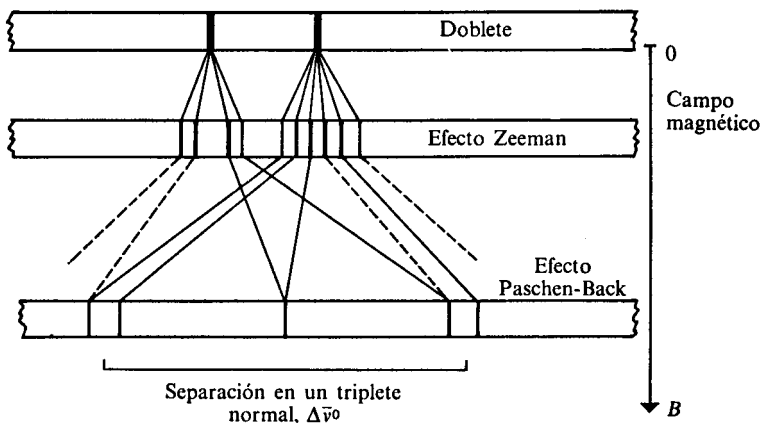


Figura 5.10 Efectos Zeeman y Paschen-Back para el primer doblete de la serie p del litio. Las líneas punteadas indican transiciones cuya intensidad decrece al aumentar el campo, hasta que desaparecen. El desdoblamiento vuelve a coincidir con el del efecto normal de Zeeman, $\Delta\bar{\nu}_0$.

Este fenómeno, llamado efecto Paschen-Back, vino a complicar adicionalmente el entendimiento del problema.

La teoría necesitaba de algo que remediara la inconsistencia de los momentos angulares y magnéticos previstos con aquéllos observados. La primera parte de la solución la dieron dos jóvenes científicos alemanes (siguiente sección), pero la respuesta definitiva hubo de llegar con la mecánica cuántica (Cap. 7).

5.1.3 El espín electrónico

En 1925, Wolfgang Pauli (1900-1958) propuso su famoso *principio de exclusión*. Un año antes, Stoner había encontrado las ocupaciones 2, 6, 10 y 14 para las subcapas *s*, *p*, *d* y *f* en un átomo. Con este acontecimiento y el de los trabajos de Landé en espectroscopia, Pauli indicó que eran necesarios *cuatro* números cuánticos para caracterizar a cada uno de los electrones de un átomo, estableciendo

el principio de exclusión: Nunca puede haber dos o más electrones equivalentes en un átomo para los cuales... los valores de todos los números cuánticos sean los mismos.

Más tarde, basándose en el trabajo de Pauli, dos jóvenes alemanes harían una gran contribución al entendimiento de la estructura atómica. Primero, Samuel Goudsmit (1902-1978) simplificó el argumento de Pauli, introduciendo como los cuatro números cuánticos a:



WOLFGANG PAULI (1900-1958). Galardonado con el premio Nobel de física, en 1945. (Tomada de D'Abro, *The Rise of the New Physics*, Dover Publications.)

n , el número cuántico principal, con valores de 1, 2, 3, ...

l , el número cuántico acimutal modificado de Sommerfeld, con valores 0, 1, 2, ..., $n - 1$.

m , el número cuántico magnético de Sommerfeld, con valores 0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm l$, y

m_s , un nuevo número cuántico, con dos valores, $\pm 1/2$.

En segundo lugar, George Eugene Uhlenbeck (1900-), junto con su compañero Goudsmit, se dieron cuenta de que la existencia de un cuarto número cuántico indicaba la presencia de un grado de libertad adicional en el movimiento electrónico.

Hasta entonces, el electrón había sido considerado como una carga puntual, sin estructura. Por ello, su descripción completa dependía de sus tres coordenadas espaciales, y en ese caso tendría sólo tres números cuánticos. Goudsmit y Uhlenbeck atribuyeron el cuarto número de Pauli a un movimiento extra del



GEORGE UHLENBECK, SAMUEL GOUDSMIT y OSKAR KLEIN.
(Tomada de «Fifty Years of Spin», *Physics Today*, junio, 1976.)

electrón: la rotación alrededor de su propio eje (espín). Al rotar, el giro del electrón produciría un momento angular \vec{S} y la rotación de su carga daría lugar a un momento magnético, $\vec{\mu}_s$, adicional al producido por el movimiento orbital.

Como m_s sólo tenía dos valores, propusieron que cada uno de ellos indicaba el sentido de la rotación del electrón, como se indica en la figura 5.11.

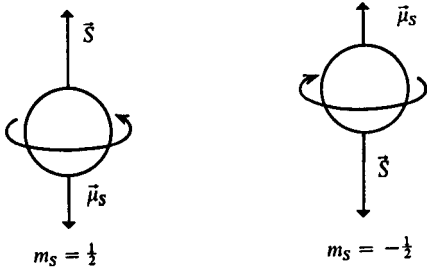


Figura 5.11 Según Goudsmit y Uhlenbeck, el giro de electrón produce un momento angular intrínseco, S , lo que trae aparejado un momento magnético, μ_s , de sentido contrario.

La magnitud del momento angular del espín sería

$$S = |m_s \hbar| = \frac{1}{2} \hbar \tag{5-23}$$

De (5-22), el momento magnético asociado al espín tendría una magnitud

$$\mu_s = \frac{\mu_B}{\hbar} g S \tag{5-24}$$

de donde al sustituir (5-23) en (5-24):

$$\mu_s = \frac{1}{2} \mu_B g \tag{5-25}$$

Para el movimiento orbital $g = 1$, de acuerdo con (5-20). Sin embargo, Goudsmit y Uhlenbeck obtuvieron que para el espín $g = 2$ (el valor actual es $g = 2.0023193$), es decir,

$$\mu_s \simeq \mu_B \tag{5-26}$$

Así, cada electrón tendría dos momentos angulares: uno clásico, con factor giromagnético $g = 1$, por su movimiento alrededor del núcleo (momento orbital \vec{L}), y otro no clásico, con factor de Landé $g = 2$, por la rotación alrededor de su eje (momento angular del espín, \vec{S}).

El momento angular total del electrón, que recibe el símbolo \vec{J} , sería la suma de los dos anteriores:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{5-27}$$

Por supuesto, la suma sería vectorial, como se ejemplifica en la figura 5.12.

Ya que \vec{L} y \vec{S} están cuantizados, lo mismo sucedería con \vec{J} .

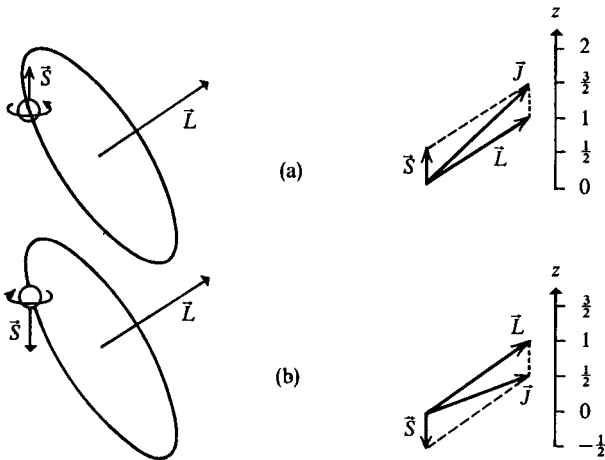


Figura 5.12 El momento angular total del electrón para una órbita con L dado depende del sentido del espín. En la escala de la derecha puede verse que tiene una componente en Z de $3/2 \hbar$ y en (b) de $1/2 \hbar$. Es decir, $J_z = (m + m_s)\hbar$.

Para un átomo donde existieran varios electrones, el momento angular total sería la suma de las contribuciones de cada electrón.

En el hidrógeno y los metales alcalinos, el espín sería entonces el «culpable» de la presencia de dobletes en los espectros. Aunque esto no resulta fácil de entender, lo discutiremos en el siguiente ejemplo para aquellos interesados.

Ejemplo 5.1 La primera línea de la serie de Lyman, de la cual es responsable la transición $2p \rightarrow 2s$, consiste en realidad de un doblete con números de onda de $82\,259.272 \text{ cm}^{-1}$ y $82\,258.907 \text{ cm}^{-1}$.

- a) Calcule la diferencia de energía entre estas dos líneas.
 - b) Analice por qué la presencia del espín desdobra el estado inicial 2P (con el electrón en la órbita $2p$).
- a) La diferencia de los números de onda es sólo de

$$\Delta\bar{\nu} = 0.365 \text{ cm}^{-1}$$

por lo que

$$\Delta E = hc\Delta\bar{\nu} = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})(36.5 \text{ m}^{-1})$$

$$\Delta E = 7.25 \times 10^{-24} \text{ J}$$

- b) Un electrón en la órbita $2p$ presenta dos momentos angulares: el del espín (con $m_s = +1/2$) y el orbital (con $l = 1$ y $m = -1, 0, 1$). Si nos situáramos con origen en el electrón, como si éste estuviera quieto, notaríamos que el núcleo se estaría «moviendo» alrededor de él. Este movimiento, como ya se ha discutido, produciría un momento magnético orbital, que llamaremos \vec{B}_0 , el cual podría interactuar con el momento magnético del espín, $\vec{\mu}_s$. La energía de esa

interacción espín-orbital podría calcularse como $\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0$ y como μ_s tiene sólo dos posibles orientaciones opuestas, una tendría la misma dirección que \vec{B}_0 , estabilizando el átomo, y otra una dirección opuesta a B_0 , con ΔE positiva. Como resultado, existen en realidad dos estados 2P , separados por 0.365 cm^{-1} , producto de la interacción espín-orbital. Ello conduce a la presencia de dos transiciones, lo que explica el doblete espectral.

El efecto Zeeman anormal podía también explicarse debido a que los estados inicial y final se desdoblarían de acuerdo con las posibles componentes en Z del momento angular total, el que incluye al espín, no contemplado hasta entonces. El factor de Landé sería posiblemente diferente para los estados inicial y final, pues el valor de g dependería de la proporción en la que se combinase el momento angular orbital ($g = 1$) con el momento angular del espín ($g = 2$).

Volviendo al *principio de exclusión de Pauli*, cada electrón en un átomo podía etiquetarse con sus cuatro números cuánticos. Si dos electrones tenían n , l y m iguales, sería forzoso que el espín de cada uno fuera diferente. Asimismo, dos electrones con igual espín y en la misma subcapa (n y l iguales), deberían girar en órbitas con diferentes orientaciones espaciales (diferente m).

En la tabla 5.2 se ilustran los diversos arreglos de cuatro números cuánticos. Puede observarse la congruencia existente con las ocupaciones de cada subcapa sugeridas por Stoner en la tabla 4.7.

La idea del espín fue rápidamente aceptada por Bohr, pero Pauli y Lorentz expresaron sus reticencias. Por una parte, el factor giromagnético de 2 no tenía precedente en mecánica clásica; por otra, Lorentz estimó cuál sería la velocidad a la que debería girar la superficie del electrón para generar dicho momento angular, y encontró un valor mucho mayor a la velocidad de la luz, lo que era incompatible con la teoría de la relatividad, para la que c es una velocidad límite. A pesar de todo, Bohr expresó: «Ellos sólo evocan dificultades clásicas, las que desaparecerán cuando se encuentre la teoría cuántica real.»

PROBLEMA 5.5 Si el radio del electrón fuese $r_0 = e^2/mc^2$, calcule la velocidad v a la que debería girar su superficie para producir un momento magnético $\mu = evr_0/2$ igual al magnetón de Bohr, como propusieron Goudsmit y Uhlenbeck. Compare el resultado con la velocidad de la luz.

En efecto, estaba haciendo falta una teoría que diera un fundamento sólido a todo lo que se había descubierto. Era necesario un modelo donde el momento angular del átomo y los números cuánticos n , l , m y m_s fueran un resultado de la teoría misma y no un ajuste empírico en función de los valores de parámetros experimentales. Al difícil período de 1900 a 1926, que hemos relatado aquí, se le conoce como el de la *vieja teoría cuántica*.

No hubo que esperar mucho la llegada de la teoría cuántica moderna o «real», como la llamó Bohr: sus bases fueron sentadas en el mismo año de

n	l	m	m_s	NUM. DE POSIBLES CUARTETAS DE NUMS. CUANTICOS $= 2(2l + 1)$
1 1	0 0	0 0	+1/2 -1/2	1s 2
2 2	0 0	0 0	+1/2 -1/2	2s 2
2 2 2 2 2 2	1 1 1 1 1 1	1 1 0 0 -1 -1	+1/2 -1/2 +1/2 -1/2 +1/2 -1/2	2p 6
3 3	0 0	0 0	1/2 -1/2	3s 2
3 3 3 3 3 3	1 1 1 1 1 1	1 1 0 0 -1 -1	1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2	3p 6
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 1 1 0 0 -1 -1 -2 -2	1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2 1/2 -1/2	3d 10

Tabla 5.2 De acuerdo con el principio de exclusión, en una subcapa con l dada podría haber hasta $2(2l + 1)$ electrones.

1926, como se señala en el capítulo 6. Se analizará entonces, con algún detalle, la aparición de los números cuánticos n , l y m y la explicación posterior del espín, introducida por Dirac. Posponemos hasta entonces el análisis del acoplamiento de los momentos angulares en los átomos y la explicación de los espectros (Caps. 7 y 8).

Entre tanto, en la próxima sección se analizan algunos modelos del enlace químico que emplean el espín y el principio de exclusión.

5.2 ESTRUCTURA MOLECULAR. MODELOS QUE INVOLUCRAN AL ESPIN ELECTRONICO

El principio de exclusión de Pauli indica, como acabamos de ver, que dos electrones nunca pueden tener los mismos cuatro números cuánticos. Si ambos se encuentran en la misma órbita (n , l y m son iguales), es forzoso que tengan espines opuestos. Es decir, al tener un electrón con cierto espín en determinada región del espacio, queda excluida la posibilidad de que otro electrón con el mismo espín se encuentre cerca.

Esta idea de mantener separados a los electrones de espín idéntico, implícita en el principio de exclusión, llevó a los químicos, tiempo después, a considerar nuevos modelos para explicar la estructura molecular.

El primero que presentamos, debido a Gillespie y Nyholm, propone alejar lo más posible a los electrones con igual espín, pero procurando que cada uno tenga cerca a su pareja de espín opuesto. De esta forma, para una molécula con un número par, N , de electrones tendríamos $N/2$ de cada espín. Así, el espín total (suma de todos los electrones correspondientes de aquél) sería cero, pues cada valor de $1/2\hbar$ sería cancelado por un $-1/2\hbar$. Esto está en desacuerdo con varios experimentos donde se muestra que en algunos casos existen más electrones de un espín dado y menos del opuesto. Sin embargo, la teoría de Gillespie y Nyholm es muy certera para predecir el arreglo geométrico de los átomos en gran número de moléculas.

En el segundo modelo, el de Linnett, no sólo se toma en cuenta la «exclusión» de los electrones del mismo espín. Además, dada su carga negativa, aunque tengan espines opuestos, dos electrones no necesariamente tenderán a aparearse, pues existe una interacción coulombiana que lo previene. En esta teoría, por tanto, sí puede predecirse la existencia de una mayoría de espines con cierta orientación respecto a la opuesta.

Experimentalmente, la forma de conocer si en un dado compuesto existe o no un espín neto consiste en hacerlo interactuar con un campo magnético.

Sustancias en cuyos átomos, moléculas o iones existan uno o más electrones no apareados son atraídas por un campo magnético. Este fenómeno se conoce como *paramagnetismo*⁴ (véase Fig. 5.13).

La mayoría de los compuestos tienen a todos sus electrones apareados. Dichos materiales son muy levemente repelidos por un campo magnético y se dice que presentan *diamagnetismo* (véase Fig. 5.13).

La teoría de Linnett permite, entonces, predecir si una molécula dada es diamagnética o paramagnética.

⁴ En otros materiales con espines no apareados existe una fuerte interacción magnética aún al dejar de aplicar el campo. Esto puede ocurrir como *ferromagnetismo* (Fe, Co, Ni, Gd), *antiferromagnetismo* (MnO, CoO, FeF₂) y *ferrimagnetismo* (ferritas), dependiendo del arreglo de los átomos con espín neto en la estructura cristalina.

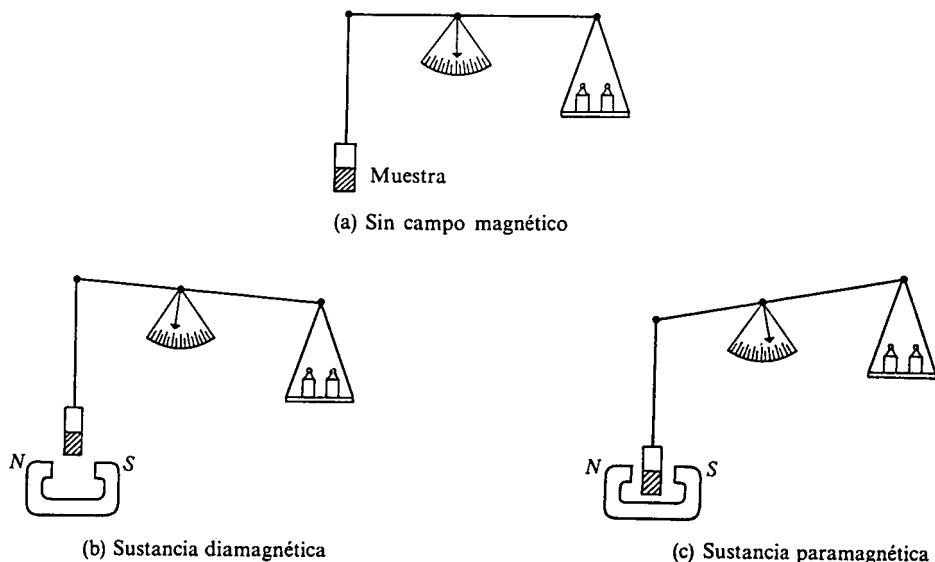


Figura 5.13 Determinación experimental de la existencia de espines pareados mediante una balanza de Gouy. (a) En ausencia de campo se tara la balanza. (b) Si no tienen más que espines pareados, la muestra pesa ligeramente menos en presencia del campo. (c) Si se tiene uno o más espines no pareados por fórmula, la sustancia pesa un poco más al introducirla en el campo. Aunque en una sustancia paramagnética existen en general muchos electrones pareados, el efecto diamagnético de éstos es opacado por el paramagnetismo de los pocos espines no pareados.

Por supuesto, todas las moléculas con un número impar de electrones presentan paramagnetismo. Este fenómeno es también frecuente en moléculas que contienen átomos o iones de un metal o de transición, como los complejos obtenidos por Werner.

5.2.1 Modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (RPECV)⁵

Este modelo fue redondeado por R. J. Gillespie y R. S. Nyholm en 1957. Es extraordinariamente útil para predecir la estructura de cualquier molécula de fórmula general:



A = átomo central

X = átomos ligantes

S = par de electrones no enlazante, o solitario

⁵ Comúnmente se le conoce por sus siglas en inglés: VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion Model*).

A debe ser, en general, un elemento no transicional (excepto los que tengan configuración d^0 , d^5 y d^{10}).

Desde un principio vale la pena aclarar que este modelo no es infalible, aunque cubre satisfactoriamente una gran cantidad de casos. La siguiente es una cita de Gillespie:

«La validez de una teoría consiste en que sea útil y pueda dar lugar a predicciones correctas, o que al menos dé más predicciones correctas que las teorías rivales.»

El modelo RPECV parte de la idea, como su nombre lo indica, de que los electrones alrededor de A están pareados (con espines opuestos). Los pares adquieren en el espacio una posición tal que cada uno esté lo más alejado posible de los demás, pues de esta forma los electrones del mismo espín quedarán distanciados, de acuerdo al principio de exclusión. En la figura 5.14 se presenta la mejor localización espacial para dos a seis pares de electrones de A.

En esta teoría se diferencian los pares electrónicos alrededor de A que forman enlaces con los ligantes, un número PC de ellos (*pares compartidos o de enlace*) y los pares no enlazantes o solitarios, E:

PC = número de pares compartidos

E = número de pares solitarios

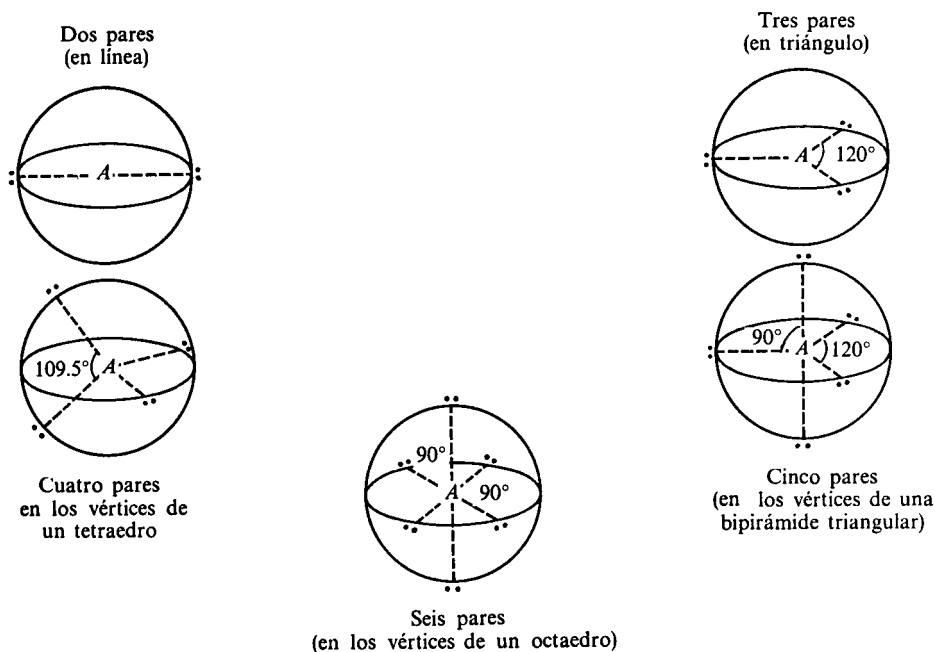


Figura 5.14 Geometrías óptimas para localizar lo más lejos posible de dos a seis pares electrónicos alrededor del átomo central.

Denominaremos P al número total de pares alrededor del átomo central. Es obvio que

$$P = PC + E \quad (5-28)$$

Estos electrones pueden provenir tanto de los ligantes, un número V_x de ellos, como del átomo central, V_a . Es decir,

$$P = 1/2(V_x + V_a) \quad (5-29)$$

Habiendo obtenido el número total de pares, P , éstos se arreglan alrededor de A como se sugiere en la figura 5.14. Sólo resta definir en qué lugares se colocan los pares compartidos (correspondientes a los enlaces $A-X$) y los pares solitarios, para poder determinar la geometría de la molécula AX_n . Aunque en esta sección analizaremos seis reglas para tomar esa decisión, en la tabla 5.3 se han colocado las respuestas, dependiendo de los valores de PC y E . En la figura 5.15 se muestran las configuraciones geométricas de las moléculas de la

P	DISPOSICION DE LOS P PARES ELECTRONICOS	PC	E	GEOMETRIA DE LA MOLECULA (CONSIDERANDO LOS NUCLEOS ATOMICOS)	MOLECULA TIPO	EJEMPLOS
2	Lineal	2	0	Lineal	AX_2	$BeCl_2$, CO_2 , $Ag(CN)_2^-$
3	Triangular	3	0	Triangular	AX_3	BF_3 , GaI_3 , NO_3^-
		2	1	Angular	AX_2S	$SnCl_2$, O_3 , $PbBr_2$
4	Tetraédrica	4	0	Tetraédrica	AX_4	CH_4 , NH_4^+
		3	1	Piramidal	AX_3S	SO_2Cl_2
		2	2	Angular	AX_2S_2	$N(CH_3)$
5	Bipirámide triangular	5	0	Bipirámide triangular	AX_5'	PCl_5 , SF_4O
		4	1	Tetraedro irregular	AX_4S	SF_4 , XeO_2F_2
		3	2	Forma de T	AX_3S_2	BrF_3 , $C_6H_5ICl_2$
		2	3	Lineal	AX_2S_3	I_3^- , ICl_2^-
6	Octaédrica	6	0	Octaédrica	AX_6	SeF_6 , IOF_5
		5	1	Pirámide cuadrada	AX_5S	IF_5 , $XeOF_4$
		4	2	Cuadrada	AX_4S_2	BrF_4^- , XeF_4

Tabla 5.3 Diferentes geometrías para la molécula AX_nE_m .

