

8

Átomos polieletrónicos

Todo lo que pueda ser dicho sobre la naturaleza y número de los elementos se reduce a discusiones de una naturaleza enteramente metafísica.

LAVOISIER



ERWIN SCHROEDINGER (1887-1961).
(Tomada de Hecht *Physics in perspective*,
© 1980. Addison-Wesley Publishing Co.)

8.0 INTRODUCCION

Ni Bohr ni Sommerfeld tuvieron éxito en obtener una teoría cuántica válida para átomos polieletrónicos. Cuando, en 1926, Schroedinger presenta su mecánica ondulatoria, sólo se habían acumulado multitud de hechos experimentales sobre los sistemas atómicos. En ellos se reflejaba constantemente un marcado carácter periódico, pero ninguna teoría a primeros principios había logrado explicar la naturaleza de la periodicidad. Dentro de este contexto aparece la mecánica cuántica, abstracta como lo es, a dar explicación fundamental del comportamiento periódico de los átomos, 57 años después de su descubrimiento, por Mendeleief (Sec. 1.2.3). Este hecho, más que ningún otro, dio validez total a la mecánica cuántica de Schroedinger.

En este capítulo revisaremos breve y simplificadaamente la estructura electrónica de átomos con más de un electrón.

Vale la pena aclarar que la ecuación de Schroedinger no basta para desentrañar la naturaleza electrónica de los átomos. Es necesario suplementarla con un principio universal, descubierto empíricamente por W. Pauli en 1925 (véase Sec. 5.1.3) y generalizado teóricamente por el mismo Pauli en 1940: el principio de antisimetría.

El principio de Pauli debe agregarse a la teoría de Schroedinger en vista de que en ésta no aparece el espín electrónico. En la sección 8.1 entramos a este capítulo con la presentación del principio de antisimetría y sus efectos sobre las funciones del espín. A continuación, en las secciones 8.2 y 8.3 se examina la resolución de la ecuación de Schroedinger en átomos. La primera de ellas se dedica exclusivamente al helio, caso que se trata un poco más formalmente como una muestra explícita de las complicaciones insalvables que surgen al pretender atacar problemas de tres o más cuerpos. Para el helio se abordan con cierto detalle los aspectos aproximados de la teoría, los que posteriormente se generalizan sin mayor discusión para átomos más complejos.

Aun con el empleo de aproximaciones, las funciones de onda de átomos polieletrónicos sólo pueden obtenerse fácilmente con la ayuda de la computadora. En la sección 8.3 presentamos algunos resultados de cálculos que son útiles para mostrar las tendencias que siguen las funciones monoeléctricas y las energías orbitales a lo largo de la tabla periódica.

Se han intercalado en las secciones 8.2 y 8.3 los aspectos de momento angular y términos espectroscópicos para átomos polieletrónicos. Estos son fundamentales para el entendimiento cabal de los espectros atómicos.

8.1 EL PRINCIPIO DE ANTISIMETRIA

El principio de antisimetría surge de la indistinguibilidad de los electrones. Los dos electrones en el helio, por ejemplo, son partículas equivalentes, caracterizadas por el mismo conjunto de constantes físicas (masa, carga, etc.). Cuando

vemos un par de pelotas idénticas en el suelo nos daría lo mismo que la de la derecha ocupara el lugar de la izquierda, y viceversa. El par de pelotas después del intercambio seguiría siendo un par de pelotas en el suelo, idéntico al observado previamente. De la misma forma,

un intercambio de los electrones del helio no debería afectar ninguna de las propiedades medibles en este átomo. No podríamos distinguir entre el átomo de helio antes y después del intercambio de electrones. Concluimos entonces que el intercambio de un par de electrones no tiene ningún significado físico.

No obstante, desde el punto de vista matemático, un intercambio sí tiene un significado preciso: las coordenadas que describen la posición de ambos electrones deben intercambiarse en las expresiones de la teoría cuántica. Ante esta permuta de coordenadas, todas las propiedades físicas que la teoría calcula no deben ser afectadas, puesto que el intercambio no debe influir sobre las manifestaciones físicas del átomo. ¿Qué propiedad matemática debe satisfacer una función de onda (que no es una cantidad físicamente medible) para que todas las predicciones físicas de la teoría no se alteren al permutar las coordenadas de un par de electrones? La respuesta a esta pregunta la dio W. Pauli en 1940.

8.1.1 Funciones de onda simétricas y antisimétricas

La función de onda de un sistema de dos electrones tiene como variables independientes a las coordenadas espaciales y de espín de ambos electrones. Si llamamos **1** al conjunto de las coordenadas de uno de los electrones y **2** al correspondiente del segundo, es decir,

$$\begin{aligned} \mathbf{1} &= \{x_1, y_1, z_1, \sigma_1\} \\ \mathbf{2} &= \{x_2, y_2, z_2, \sigma_2\} \end{aligned} \tag{8-1}$$

entonces, la función de onda puede presentarse sintéticamente como

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \tag{8-2}$$

Cuando se lleva a cabo la permuta de las coordenadas de los dos electrones, se genera, en principio, una nueva función que llamaremos $\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$. Representando a \hat{P} como un operador de permutación, podemos escribir

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \tag{8-3}$$

La función (8-2) sería aquella que describiría el estado del sistema antes de la permutación, y la de (8-3) aquel después del intercambio electrónico. Como se discutió en 8.1, ambas funciones de onda son perfectamente aceptables desde el punto de vista físico siempre que las predicciones medibles que con ellas puedan calcularse sean idénticas.

Por ejemplo, la densidad de probabilidad de que un electrón esté en **1** y el otro en **2** es una propiedad del sistema que no debe afectarse ante el intercambio, o sea,

$$\rho(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-4)$$

Pero, ya que la densidad de probabilidad no es más que el cuadrado de la función de onda del sistema, (8-4) implica que

$$|\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2 = |\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1})|^2 \quad (8-5)$$

La igualdad anterior puede satisfacerse ya sea si Ψ es simétrica respecto al intercambio de coordenadas

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-6)$$

o antisimétrica

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-7)$$

Ejemplo 8.1 Indique cuál de las siguientes funciones no es afectada cuando se intercambian las coordenadas espaciales **1** y **2**:

- a) $f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_2)$
 b) $g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_1)$

Solución

- a) Intercambiando x_1 por x_2 , y_1 por y_2 y z_1 por z_2 , obtenemos

$$f(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = (x_2 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_1)$$

la cual es idéntica a $f(\mathbf{1}, \mathbf{2})$. Entonces, decimos que f es una función simétrica ante la permutación de las coordenadas **1** y **2**.

- b) Similarmente,

$$g(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = x_2 y_2 z_1 + x_2 y_1 z_2 + x_1 y_2 z_2$$

Vemos ahora que $g(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ es absolutamente diferente a $g(\mathbf{1}, \mathbf{2})$. Decimos, pues, que g no es ni simétrica ni antisimétrica ante la permutación de **1** y **2**, o bien que g no tiene simetría de intercambio.

La propiedad de simetría o antisimetría que debe satisfacer la función de onda de un sistema de partículas es un importante principio de la naturaleza que fue descubierto por Pauli, e indica que:

- i) Los sistemas compuestos por partículas idénticas con espín entero ($s = 0, 1, \dots$) están siempre descritos por funciones de onda simétricas.
- ii) Los sistemas de partículas idénticas con espín igual a la mitad de un entero ($s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$), están siempre descritos por funciones de onda antisimétricas ante el intercambio de un par de partículas.

Este principio establece, por tanto, que las relaciones (8-6) y (8-7) nunca se dan simultáneamente. Así, para un sistema compuesto por un par de fotones

($s = 0$), la función de onda debe cumplir la condición de simetría (8-6). Por otra parte, uno compuesto por electrones, protones o neutrones (para todos ellos, $s = 1/2$) es (8-7) la que se satisface.

El postulado de que un sistema de electrones debe estar descrito por una función de onda antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas (incluyendo la del espín) de pares de electrones, se conoce como principio de Pauli o principio de antisimetría.

Su validez está absolutamente confirmada, así que no se tiene duda de que constituye un principio básico de la naturaleza.

Esta diferencia, aparentemente menor, entre las funciones de onda de uno u otro tipo de partículas permite explicar la notable divergencia de comportamientos que presentan. A aquellas con espín entero se les conoce como *bosones*, en honor a Satyendra Nath Bose (1894-1974), físico hindú, y a las del espín «semientero», como *fermiones*, en honor a Enrico Fermi (1901-1954), físico italiano.

PROBLEMA 8.1 Indique cuál de las siguientes funciones de onda tiene las propiedades de simetría adecuadas para un sistema de dos bosones, cuál para uno de dos fermiones y cuál es inaceptable.

a) $\Psi(1, 2) = e^{-(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)^2}$

b) $\Psi(1, 2) = x_1^2x_2 + y_1^2y_2 + z_1^2z_2$

c) $\Psi(1, 2) = \ln \frac{x_1y_1z_1}{x_2y_2z_2}$

Ejemplo 8.2 Sea $\Psi(1, 2)$ una función que no es simétrica ni antisimétrica ante la permuta de las coordenadas 1 y 2. Demuestre que las siguientes combinaciones permiten obtener una función simétrica y otra antisimétrica:

$$\Psi_S(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1) \tag{8-8}$$

$$\Psi_A(1, 2) = \Psi(1, 2) - \Psi(2, 1) \tag{8-9}$$

Solución Permutando las coordenadas en $\Psi_S(1, 2)$, tenemos

$$\Psi_S(2, 1) = \Psi(2, 1) + \Psi(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1)$$

de donde es claro que

$$\Psi_S(2, 1) = \Psi_S(1, 2)$$

o sea, que Ψ_S es una función simétrica.

Asimismo,

$$\Psi_A(2, 1) = \Psi(2, 1) - \Psi(1, 2) = -[\Psi(1, 2) - \Psi(2, 1)]$$

y de (8-9) obtenemos

$$\Psi_A(2, 1) = -\Psi_A(1, 2)$$

así que Ψ_A es antisimétrica, como deseaba demostrarse.

PROBLEMA 8.2 A partir de la función del inciso *b*) del problema 8.1, construya una función simétrica y otra antisimétrica ante la permutación de las coordenadas **1** y **2**.

PROBLEMA 8.3

- Demuestre que el producto de dos funciones simétricas (o antisimétricas) ante el intercambio de las coordenadas **1** y **2** resulta ser una función simétrica.
- Muestre que el producto de cualquier función simétrica por otra antisimétrica es antisimétrico.

PROBLEMA 8.4 Encuentre la simetría de las siguientes tres funciones:

- $\Psi_1(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = x_1^2 y_1 + x_2^2 y_2$
- $\Psi_2(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (x_1 y_1 z_1)(x_2 y_2 z_2)$
- $\Psi_3(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = x_1 - z_2^2 + y_1 - x_2 + z_1^2 - y_2$

e indique, a partir de lo enunciado en el problema 8.3, cuál es la simetría de los tres productos que pueden realizarse entre ellas.

PROBLEMA 8.5 Sean ϕ_1 y ϕ_2 dos funciones de las coordenadas de una partícula. Demuestre que, cualesquiera sean ϕ_1 y ϕ_2 , el siguiente determinante siempre es antisimétrico ante el intercambio de las partículas **1** y **2**:

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{1}) & \phi_1(\mathbf{2}) \\ \phi_2(\mathbf{1}) & \phi_2(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \quad (8-10)$$

8.1.2 Los operadores y las funciones del espín para un sistema de dos electrones

Aquí analizaremos la repercusión que tiene el principio de antisimetría sobre la función de onda de un sistema de dos electrones.

De antemano sabemos que al resolver la ecuación de Schroedinger no aparece el espín por ninguna parte. Recordemos que para el hidrógeno (Sec. 7.5.2) la solución de la ecuación de Schroedinger hubo de multiplicarse posteriormente por una función de Pauli del espín (χ_+ o χ_-) para obtener la función de onda total electrónica. Algo similar se acostumbra hacer en sistemas de varios electrones. En el caso particular de dos, el plan a seguir es:

- Se resuelve¹ la ecuación de Schroedinger, obteniendo una función de las coordenadas espaciales de ambos electrones, a la que denominaremos

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$$

- Se construye una función que depende de las coordenadas del espín de ambos electrones, a la que llamaremos

$$\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$$

¹ Veremos en este capítulo que lo usual, en lugar de resolver, es aproximar una solución.

- 3) La función de onda completa del sistema se obtiene multiplicando ambas porciones de los incisos anteriores²:

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-11)$$

- 4) Se verifica que la función construida sea antisimétrica ante el intercambio de los dos electrones.

Si en (8-11) intercambiamos las coordenadas de ambos electrones, obtenemos

$$\Psi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (8-12)$$

Para que el principio de antisimetría (8-7) se satisfaga, vemos que (8-11) debe ser idéntica a (8-12), salvo un cambio de signo. Es decir,

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$$

Esta igualdad puede alcanzarse siempre y cuando se dé cualquiera de las siguientes dos situaciones:

a) $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ y $\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ (8-13)

b) $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ y $\xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\xi(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ (8-14)

En pocas palabras, el principio de antisimetría aplicado a $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ fuerza a que ya sea la función espacial, Ψ^{Sc} , o la del espín, ξ , sea antisimétrica, conservándose la otra simétrica ante el intercambio.

Para finalizar esta sección, enfocaremos la atención en la función del espín ξ . Cualquiera que sea ésta, debe ser una función propia de los operadores del espín para el sistema de dos electrones. Pero ¿cuáles son aquí los operadores del espín?

Siendo el espín un vector de momento angular y teniendo cada uno de los electrones un vector de espín particular, los operadores del espín se obtienen sumando aquellos de los electrones individuales. Es decir, si \hat{S}_1 representa el operador de momento angular del espín del electrón 1 y \hat{S}_2 aquel del electrón 2, el operador del espín para el sistema de dos electrones, \hat{S} , será

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \quad (8-15)$$

Similarmente, las componentes en z satisfarán:

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2} \quad (8-16)$$

Cuando estos operadores actúen sobre ξ , deben obtenerse los valores propios característicos de los momentos angulares, o sea,

$$\hat{S}^2 \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = S(S + 1)\hbar^2 \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-17)$$

² Por supuesto, esto sólo es válido cuando el hamiltoniano del sistema de dos electrones no dependa explícitamente de operadores del espín.

y

$$\hat{S}_z \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = M_s \hbar \xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \tag{8-18}$$

donde $M_s = -S, \dots, S$.

Los números cuánticos introducidos, S y M_s , caracterizarían al momento angular del espín total y a su componente en z . No son difíciles de prever los valores que adquieren S y M_s para un sistema de dos electrones. El análisis es similar al que hicimos en la sección 7.5.3, donde discutimos el acoplamiento del momento angular orbital y el del espín en el átomo de hidrógeno. En este caso se nos presenta el acoplamiento de dos momentos angulares del espín, aunque en diferentes electrones, pero el resultado es enteramente idéntico. Resulta que dicho acoplamiento está cuantizado: los dos electrones sólo pueden interactuar ya sea con sus espines paralelos o antiparalelos. Matemáticamente se obtiene que el número cuántico del espín total, S , sólo toma dos valores: la suma de los números cuánticos de espín de los electrones individuales:

$$S = 1/2 + 1/2 = 1$$

o bien su diferencia:

$$S = 1/2 - 1/2 = 0$$

En el primer caso, de (8-18), M_s toma los tres valores 1, 0, -1 , por lo que a este acoplamiento se le llama «tripleto». En el segundo, como M_s sólo puede valer 0, se le denomina «singulete». Concluimos que debe ser factible construir cuatro funciones diferentes ξ del espín, cada una se comportaría diferente en las ecuaciones (8-17) y (8-18), dando asimismo distintos valores de S y M_s , por lo que podríamos etiquetarlas como sigue:

	S	M_s
Singulete:	$^1\xi_0$	0 0
Triplete:	{	$^3\xi_1$ 1 1
		$^3\xi_0$ 1 0
		$^3\xi_{-1}$ 1 -1

Reconózcase que el superíndice a la izquierda de ξ no representa más que los $2S + 1$ posibles valores de M_s (desde $-S$ hasta S , de uno en uno), lo que recibe el nombre de *degeneración del espín*.

Encontrar las expresiones precisas de las funciones ξ en el caso de dos electrones resulta bastante sencillo. Para ello se emplean funciones de espín de un electrón.

Ejemplo 8.3 Sean χ_+ y χ_- funciones de espín de un electrón, es decir, aquellas que se comportan de la siguiente forma ante los operadores de espín monoeléctricos:

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_1^2 \chi_+(\mathbf{1}) &= s_1(s_1 + 1) \hbar^2 \chi_+(\mathbf{1}) \\ \hat{S}_1^2 \chi_-(\mathbf{1}) &= s_1(s_1 + 1) \hbar^2 \chi_-(\mathbf{1}) \end{aligned} \right\} \text{ con } s_1 = 1/2$$

$$\hat{S}_{z_1} \chi_+(\mathbf{1}) = m_{s_1} \hbar \chi_+(\mathbf{1}) \quad \text{con } m_{s_1} = +1/2$$

$$\hat{S}_{z_1} \chi_-(\mathbf{1}) = m_{s_1} \hbar \chi_-(\mathbf{1}) \quad \text{con } m_{s_1} = -1/2$$

(cuatro relaciones enteramente idénticas existen si todos los índices 1 y coordenadas **1** se reemplazan por 2 y **2**).

A partir de $\chi_+(1)$, $\chi_-(1)$, $\chi_+(2)$ y $\chi_-(2)$, construya cuatro funciones de las coordenadas de espín de dos electrones, que sean simétricas o antisimétricas ante el intercambio de los electrones.

Solución Son cuatro los posibles productos que pueden obtenerse a partir de una función del electrón 1 y otra del 2:

$$\chi_+(1)\chi_+(2) , \chi_+(1)\chi_-(2) , \chi_-(1)\chi_+(2) , \chi_-(1)\chi_-(2)$$

Inmediatamente podemos comprobar que el primero y cuarto productos son simétricos ante la permuta de **2** y **1**. Sin embargo, el segundo y tercero no tienen propiedades de simetría, pues se convierten uno en el otro ante el intercambio. No obstante, las ecuaciones (8-8) y (8-9) nos permiten construir una función simétrica y otra antisimétrica a partir de una sin propiedades de simetría. Aplicando esas fórmulas al segundo o tercer producto, obtenemos las nuevas funciones

$$\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)$$

$$\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)$$

la primera de las cuales es simétrica y la última antisimétrica, con lo que hemos satisfecho el enunciado.

Incluyendo el correspondiente factor de normalización, las funciones del espín para un sistema de dos electrones son:

TRIPLETE			
${}^3\xi_1 = \chi_+(1)\chi_+(2)$	}	Simétricas	(8-19)
${}^3\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)]$			
${}^3\xi_{-1} = \chi_-(1)\chi_-(2)$			
SINGULETE			
${}^1\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)]$		Antisimétrica	(8-20)

De acuerdo con (8-13), las funciones de espín del triplete deben ir asociadas a funciones espaciales Ψ^{Sc} que sean antisimétricas, mientras que la del singulete, a una solución simétrica de la ecuación de Schroedinger.

Por lo pronto, ya hemos resuelto el paso número 2 citado al principio de esta sección, así que ahora analizaremos, en el caso más simple, cómo se realiza el mencionado allí como primer paso.

8.2 EL ATOMO DEL HELIO

Abordaremos aquí el serio problema que representa resolver la ecuación de Schroedinger para un sistema de 3 cuerpos (núcleo + 2 electrones).

El hamiltoniano que plantearemos en la sección primera contiene sólo las interacciones electrostáticas entre las partículas cargadas. Aun así, la ecuación de Schroedinger no ha podido resolverse analíticamente. Debemos resignarnos a generar métodos de solución aproximados.

En la segunda sección, que denominamos *aproximación de electrones independientes*, lo primero que se nos ocurre es «olvidar» que los electrones se repelen. Por supuesto, un hamiltoniano sin repulsión electrónica corresponde a un modelo de átomo que se aleja mucho del átomo real de helio. La solución puede obtenerse, pero corresponde a un átomo ficticio en el que su par de electrones se comporta independientemente, como si estuviera en un átomo de hidrógeno con núcleo de dos protones.

En la tercera sección se introduce una corrección al modelo de electrones independientes. En lugar de incorporar la repulsión real, ésta se simula haciendo disminuir la carga nuclear por un factor constante. Allí veremos que esta sola consideración mejora sustancialmente la descripción de la energía del átomo.

Una mejor aproximación se discute en la cuarta sección. La repulsión puede tomarse en cuenta introduciendo un potencial efectivo de repulsión que se hace depender de la distancia al núcleo de cada electrón. Esta aproximación se ha difundido enormemente, y con ella sigue siendo válido identificar a cada uno de los electrones con orbitales tipo hidrógeno con una cierta energía orbital.

En las secciones 8.5 a 8.8 se estudian ahora los estados excitados del helio a diferentes niveles de aproximación, desembocándose en la descripción del espectro del helio, en la sección 8.9.

El camino que se sigue para mostrar cómo abordar la resolución aproximada de la ecuación de Schroedinger para el helio se presenta, más que nada, para ahorrar formalidad en el tratamiento de otros átomos polielectrónicos, por donde circularemos con un enfoque totalmente informal, toda vez que el ejemplo del helio nos haya mostrado los aspectos peculiares de los átomos polielectrónicos.

8.2.1 El hamiltoniano

La parte espacial de la función de onda del helio, que denominamos $\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ en la ecuación (8-11), se obtiene al resolver la ecuación de Schroedinger. Esta última queda definida con el conocimiento del hamiltoniano.

En esta ocasión, por simplicidad, escribiremos el hamiltoniano electrónico considerando que el núcleo ocupa el origen de coordenadas y no el centro de masa del átomo (véase Fig. 8.1). Con ello habremos hecho una mínima aproximación, ignorando el llamado «término de polarización de masa».

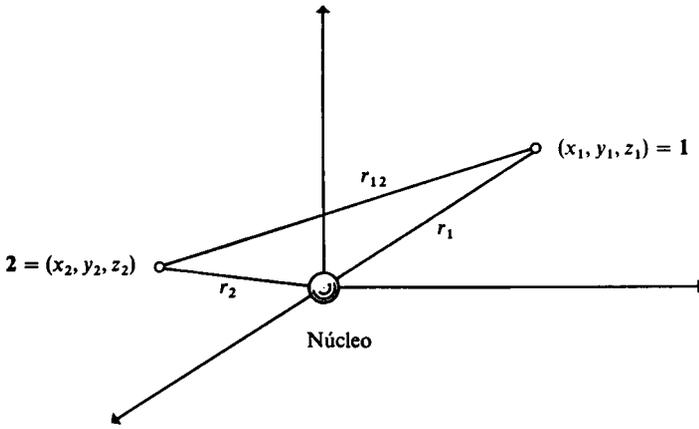


Figura 8.1 Coordenadas relativas de los electrones respecto al núcleo, en el átomo de helio.

Tomando en cuenta las energías cinéticas de ambos electrones, su atracción con el núcleo y su repulsión mutua, podemos escribir el hamiltoniano electrónico como

$$\hat{H} = \hat{E}_{c_1} + \hat{E}_{c_2} + \hat{V}_{1-nuc} + \hat{V}_{2-nuc} + \hat{V}_{1-2}$$

Al escribir explícitamente los operadores asociados a estas energías, tenemos

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\kappa Z e^2}{r_1} - \frac{\kappa Z e^2}{r_2} + \frac{\kappa e^2}{r_{12}} \quad (8-21)$$

Para escribir este hamiltoniano en unidades atómicas de energía (hartrees), según fueron introducidas en la sección 7.1.4, recordemos que en estas unidades $\hbar = 1$, $e = 1$ y $\kappa = 1$, y entonces,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{u.a.} \quad (8-22)$$

PROBLEMA 8.6 Construya el hamiltoniano electrónico para el átomo de litio.

La ecuación de Schroedinger para el helio

$$\hat{H}\Psi^{Sc}(1, 2) = E\Psi^{Sc}(1, 2) \quad (8-23)$$

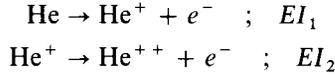
no ha podido ser resuelta en forma cerrada hasta la fecha. El último término, $1/r_{12}$, que contiene la interacción interelectrónica, depende de las coordenadas de ambos electrones, pues

$$r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

y su sola presencia ha hecho imposible hallar la solución exacta de (8-23).

No obstante este tropiezo, se han desarrollado multitud de métodos para encontrar soluciones aproximadas. Algunos de ellos son tan poderosos que

prácticamente se ha alcanzado el valor exacto de la energía del helio. Esta puede determinarse experimentalmente midiendo la energía necesaria para separar el núcleo y los electrones. El camino consiste en ionizar dos veces el helio:



y sumar ambas energías de ionización. El valor actual es

$$E_{\text{exp}} = -(EI_1 + EI_2) = -2.90372 \text{ hartrees} \quad (8-24)$$

Este dato puede servirnos como guía en lo que sigue. Cuando aproximemos una solución $\Psi^{\text{Sc}}(1, 2)$, mientras el valor de E asociado a ésta se encuentre más cercano a (8-24) iremos por buen camino.

PROBLEMA 8.7 La segunda energía de ionización del helio puede calcularse con las fórmulas desarrolladas para el hidrógeno, pero empleando $Z = 2$.

- Use la energía hidrogenoide (7-41) para estimar EI_2 del helio.
- Calcule EI_2 para el helio adicionando la interacción espín-orbital de (7-162).
- Emplee la energía hidrogenoide relativista (7-172) para obtener EI_2 .
- Con el resultado en *c*), estime la primera energía de ionización del helio, empleando (8-24).

Respuesta

- 2 hartrees.
- 2 hartrees.
- 2.000053 hartrees.
- 0.90367 hartrees = 24.59 eV (casi el doble que para el hidrógeno, para el cual $EI_1 = 0.5$ hartrees).

8.2.2 Aproximación de electrones independientes.

El estado basal. Determinantes de Slater

En el hamiltoniano del helio (8-22) podemos agrupar términos y escribir

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (8-25)$$

donde

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \quad (8-26)$$

$$\hat{h}_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \quad (8-27)$$

son hamiltonianos que afectan sólo a las coordenadas de uno de los electrones. \hat{h}_1 y \hat{h}_2 , además, son idénticos al hamiltoniano electrónico del hidrógeno, pues contienen energía cinética y atracción con el núcleo.

Ya que el término $1/r_{12}$ es el que complica la solución de la ecuación de Schroedinger, vamos a olvidarnos por el momento de su existencia. Ello no deja de ser una barbaridad, pues implica suponer que los dos electrones no se repelen. Sin embargo, esta primera aproximación proporcionará un punto adecuado de partida, como será claro más adelante. Así, nos dedicaremos a resolver la ecuación

$$(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = E\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (8-28)$$

que se conoce como la de «electrones independientes».

Ejemplo 8.4 Demuestre que la solución de la ecuación (8-28) puede expresarse como un producto de funciones monoeléctricas, es decir,

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2}) \quad (8-29)$$

Solución Sean ϕ_a y ϕ_b las soluciones a los problemas monoeléctricos

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_1\phi_a(\mathbf{1}) &= \mathcal{E}_1\phi_a(\mathbf{1}) \\ \mathbf{h}_2\phi_b(\mathbf{2}) &= \mathcal{E}_2\phi_b(\mathbf{2}) \end{aligned} \quad (8-30)$$

Entonces, sustituyendo (8-29) en (8-28),

$$(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Recordando que \mathbf{h}_1 sólo actúa sobre las coordenadas $\mathbf{1}$ y \mathbf{h}_2 sobre las $\mathbf{2}$, tenemos

$$\phi_b(\mathbf{2})\mathbf{h}_1\phi_a(\mathbf{1}) + \phi_a(\mathbf{1})\mathbf{h}_2\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Sustituyendo (8-30),

$$\phi_b(\mathbf{2})\mathcal{E}_1\phi_a(\mathbf{1}) + \phi_a(\mathbf{1})\mathcal{E}_2\phi_b(\mathbf{2}) = E\phi_a(\mathbf{1})\phi_b(\mathbf{2})$$

Ambos lados de esta ecuación serán idénticos siempre que

$$E = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 \quad (8-31)$$

y la función producto (8-29) será la solución del problema de electrones independientes (8-28).

El ejemplo anterior muestra que para obtener la solución de un sistema de electrones independientes basta encontrar soluciones a las ecuaciones monoeléctricas (8-30) y multiplicarlas. Pero resulta que cualquiera de las ecuaciones monoeléctricas es, precisamente, la del átomo de hidrógeno. Así, $\phi_a(\mathbf{1})$ y $\phi_b(\mathbf{2})$ son funciones hidrogenoides, como las discutidas a lo largo de todo el capítulo anterior. Los subíndices a y b pueden entonces asociarse con números cuánticos hidrogenoides para cada electrón:

$$\begin{aligned} a &= \{n_1, l_1, m_1\} \\ b &= \{n_2, l_2, m_2\} \end{aligned}$$

Resumiendo, al ignorar la repulsión interelectrónica, la función de onda del helio no es más que el producto

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{1})\phi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{2}) \quad (8-32)$$

y de (8-31),

$$E = \mathcal{E}_{n_1} + \mathcal{E}_{n_2} \tag{8-33}$$

donde las ϕ y las \mathcal{E} son funciones de onda y energía del ion hidrogenoide, con $Z = 2$.

La menor energía se obtiene cuando $n_1 = n_2 = 1$, o sea, cuando ambos electrones estén descritos por funciones 1s. Así, para el estado basal:

$$\text{Estado basal } \left\{ \begin{array}{l} \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2}) \end{array} \right. \tag{8-34}$$

$$E = 2\mathcal{E}_{1s} \tag{8-35}$$

Ya que en unidades atómicas, de (8-41), la energía del hidrógeno es

$$\mathcal{E}_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

para $Z = 2$, $\mathcal{E}_{1s} = -2$ hartrees; así que para el helio $E = -4$ hartrees, valor que se encuentra lejos del experimental (7-24).

Ejemplo 8.5 Con ayuda de las funciones hidrogenoides descritas en el capítulo anterior, escriba la función espacial del estado basal del helio.

Solución Tomando la ecuación (7-30) y recordando que $a_0 = 1$ unidad atómica de longitud, tenemos

$$\phi_{1s}(\mathbf{1}) = Z \left(\frac{Z}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_1} \tag{8-36}$$

$$\phi_{1s}(\mathbf{2}) = Z \left(\frac{Z}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_2}$$

Así, para el estado basal

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1 + r_2)} \tag{8-37}$$

Reemplazando $Z = 2$, obtenemos finalmente:

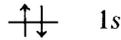
$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{8}{\pi} e^{-2(r_1 + r_2)}$$

Como la función (8-34), o su forma desarrollada (8-37), es simétrica respecto al intercambio de los electrones 1 y 2, debe acompañarla una función del espín antisimétrica, según (8-14). Entonces, sustituyendo en (8-12) la parte espacial (8-34) y la función singulete del espín (8-20), la solución completa para el helio en la aproximación de electrones independientes es

$$\text{Estado basal } \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})] \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) - \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \right\} \tag{8-38}$$

Ya que para la función singulete el momento angular del espín y su componen-

te en z son nulos, pues $S = 0$ y $M_s = 0$, se acostumbra representar al estado basal del helio según la figura



donde las orientaciones de los espines de cada electrón se anulan. Ya que una función $1s$ describe a ambos electrones, se acostumbra decir que el estado basal del helio corresponde a la configuración $(1s)^2$.

La función de onda (8-36) puede escribirse como un determinante:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\chi_+(1) & \phi_{1s}(2)\chi_+(2) \\ \phi_{1s}(1)\chi_-(1) & \phi_{1s}(2)\chi_-(2) \end{vmatrix} \quad (8-39)$$

Como se indicó en el problema 8.5, una función construida como determinante siempre es antisimétrica ante el intercambio de dos electrones. Ello es consecuencia de que al intercambiar 1 y 2 en (8-39) se permutan las columnas del determinante, lo que basta para que éste cambie de signo.

Una función como (8-39) se conoce como *determinante de Slater*, por haber sido John C. Slater el primero que sugirió que éste era un método seguro para construir funciones antisimétricas.

PROBLEMA 8.8 Demuestre que un determinante cualquiera 3×3 :

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}$$

cambia de signo al intercambiar de lugar un par de columnas.



JOHN C. SLATER. (Tomada de P. O. Löwdin, Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State. Nueva York, Academic Press, 1966. Fotografía cortesía del autor.)

PROBLEMA 8.9 Verifique que (8-39) es idéntica a (8-38) mediante el desarrollo del determinante.

Resumiendo esta sección, la aproximación de electrones independientes permite obtener una primera aproximación para la energía electrónica, E , y la función de onda espacial Ψ^{Sc} para el helio. Esta última resulta ser un producto de funciones monoelectrónicas idénticas a las del hidrógeno (excepto que en el helio $Z = 2$).

Incorporando la función del espín, hemos aprendido también que la función de onda completa del estado basal puede escribirse como un determinante de Slater.

Todo lo descrito hasta ahora constituye un avance en el entendimiento de la estructura electrónica de los átomos.

Aunque parezca irracional haber suprimido la consideración de que los electrones del helio se repelen, en breve estaremos de acuerdo con Per Ölor Löwdin, químico cuántico sueco, quien indicó en 1960:

«En la discusión de las soluciones de la ecuación de Schroedinger en sistemas con muchos cuerpos es útil y conveniente introducir funciones de una partícula como el punto de partida para los diferentes métodos de aproximación.»

8.2.3 Apantallamiento y carga nuclear efectiva

La simplicidad del modelo de electrones independientes puede conservarse si se considera que el efecto de un electrón sobre otro consiste en tapar o apantallar la carga del núcleo.

Cuando un electrón del helio se halle cerca del núcleo y el otro lejos (véase Fig. 8.2), el primero «sentirá» en toda su magnitud la atracción de los dos protones, mientras que el segundo estará atraído por el equivalente a una sola carga positiva.

En pocas palabras, dependiendo de su distancia al núcleo, la *carga nuclear efectiva* que un electrón siente varía entre 1 y 2 debido a la presencia del otro electrón.

Por presentar un símil habitual, imaginemos que nos citamos con un amigo muy temprano en una plaza pública. Al llegar no tendremos problema en

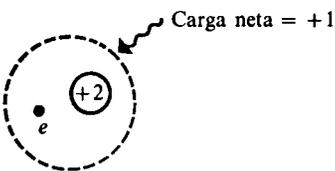


Figura 8.2 El electrón cercano al núcleo es atraído por dos protones. Entre tanto, el que está lejos se «siente» como en un átomo de hidrógeno, atraído por una carga neta de +1.

localizarlo. Sin embargo, si la cita ocurre a mediodía, todas las demás personas presentes nos cubrirán o apantallarán a nuestro amigo, haciendo difícil su localización y sentir su presencia. Así, los diversos electrones en un átomo se apantallan entre sí la carga nuclear.

Para obtener resultados concretos empleando esta simulación de la repulsión, procede considerar el hamiltoniano monoelectrónico de las ecuaciones (8-26) y (8-27), reemplazando la carga nuclear, $Z = 2$, por una carga nuclear efectiva Z^* que toma algún valor fijo entre 1 y 2:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z^*}{r_i} \quad \text{para } i = 1, 2 \quad (8-40)$$

El valor de Z^* más apropiado falta aún por determinar, pero por el momento puede considerarse como un promedio entre los casos extremos de cercanía ($Z^* = 2$) y alejamiento ($Z^* = 1$) del núcleo.

Así, en este nuevo modelo del átomo de helio, los electrones no se repelen entre sí, pero son atraídos por un núcleo con un número fraccional, Z^* , de protones.

Por supuesto, las soluciones de la ecuación monoelectrónica con el hamiltoniano (8-40) siguen siendo los orbitales hidrogenoides, pero descritos por la carga nuclear efectiva en lugar de Z . Por tanto, de (8-36) y (8-38), la función de onda del estado basal resulta ser, en unidades atómicas,

$$\Psi^{Sc}(1, 2) = \frac{Z^{*3}}{\pi} e^{-Z^*(r_1+r_2)} \quad (8-41)$$

El procedimiento para obtener el valor óptimo de Z^* se conoce como *método variacional*, que se sustenta en un teorema muy útil de la mecánica cuántica:

Sea \hat{H} el hamiltoniano de un sistema y E_1 el menor de sus valores propios (la energía del estado basal que se obtendría al resolver la ecuación de Schroedinger). Si Ψ es una función arbitraria que satisface las condiciones a la frontera requeridas y está normalizada, entonces

$$E_0 = \int \Psi^* H \Psi dV \quad (8-42)^3$$

siempre satisface ser mayor a E_1 . Si acaso $E_0 = E_1$, entonces Ψ es la función de onda del estado basal del sistema.

Este *teorema variacional* es de gran utilidad para «probar» funciones de onda aproximadas y escoger la más conveniente. Todo lo que procede es calcular el «valor esperado» E_0 para varias funciones. Aunque no se conozca el resultado de la ecuación de Schroedinger, E_1 , se elegirá la función con menor

³ Note que E_0 representa el valor esperado de la energía calculado con la función de onda aproximada Ψ .

valor de E_0 como la más apropiada, ya que será aquella para la que E_0 se aproximará más al resultado correcto E_1 , pues toda E_0 es mayor que E_1 .

Volviendo a nuestro problema, podemos considerar a (8-41) como una multitud de funciones, dependiendo del valor tomado por Z^* . Entre todas ellas escogeremos aquella que minimice la expresión (8-42), siendo \hat{H} el hamiltoniano correcto del helio de (8-25).

El procedimiento a seguir se plantea en el problema 5, al final del capítulo. Por el momento, basta indicar que al calcular E_0 con la función (8-41) se obtiene

$$E_0 = Z^*(Z^* - 27/8) \quad (8-43)$$

Es fácil comprobar, por derivación, que el valor de Z^* que minimiza E_0 es

$$Z^* = 27/16 = 1.6875 \quad (8-44)$$

Así que, en promedio, cada electrón $1s$ en el helio apantalla alrededor de 0.31 protones al segundo electrón.

Sustituyendo (8-44) en (8-43) obtenemos un valor de $E_0 = -2.8476$ hartrees, el que apenas se encuentra un 2% por encima del resultado experimental (8-24).

Podemos entender desde otro punto de vista el apantallamiento. En lugar de olvidar la repulsión y obtener las funciones monoeléctricas resolviendo la ecuación hidrogenoide

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi$$

hemos obtenido la función ϕ que describe a cada electrón resolviendo la nueva ecuación

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z^*}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi$$

que podemos escribir como

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{\sigma}{r}\right)\phi = \mathcal{E}\phi \quad (8-45)$$

donde $\sigma = Z - Z^*$. (8-46)

La ecuación (8-45) corresponde a un electrón con cierta energía cinética, atraído por un núcleo con Z protones, y el término σ/r representa cierta energía potencial adicional, debida a la presencia del otro electrón.

σ recibe el nombre de *constante pantalla*, y corresponde a la carga nuclear promedio que el otro electrón logra apantallar.

El término σ/r puede, entonces, considerarse como un potencial repulsivo promedio que afecta a cada electrón debido a la existencia del segundo:

$$V_{\text{ef}}(r) = \frac{\sigma}{r} = \frac{Z - Z^*}{r} \quad (8-47)$$

Debe quedar claro que introducir el apantallamiento es una forma (la más simple) de tomar en consideración la repulsión electrónica y mejorar la descripción de electrones independientes. No se complica, en absoluto, la forma de la función de onda (8-39) y se obtiene un valor de energía muy cercano al experimental.

8.2.4 Potenciales efectivos. El método de campo autoconsistente

Desde luego, pueden encontrarse mejores descripciones para el potencial repulsivo efectivo que siente un electrón por la presencia del otro. En esos casos, el término σ/r de (8-45) se reemplaza por el potencial efectivo en cuestión. Así, el problema monoeléctrico a resolver se convierte en

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{\text{ef}}(r) \right] \phi = \mathcal{E}\phi \quad (8-48)$$

Con las soluciones ϕ a esta ecuación se obtienen entonces mejores funciones determinantes que (8-35), donde se tienen funciones tipo hidrógeno.

El primero en proponer este tipo de aproximación fue D. R. Hartree, en 1928. La idea central consiste en reescribir el hamiltoniano total del helio (8-25) sumando y restando potenciales efectivos de repulsión:

$$\hat{H} = [\hat{\mathbf{h}}_1 + V_{\text{ef}}(r_1)] + [\hat{\mathbf{h}}_2 + V_{\text{ef}}(r_2)] + \left[\frac{1}{r_{12}} - V_{\text{ef}}(r_1) - V_{\text{ef}}(r_2) \right]$$

y considerar que el tercer término, llamado de «interacción residual», tiene un pequeño efecto, más o menos despreciable, sobre la función de onda y la energía de la ecuación de Schroedinger. Si V_{ef} ha sido escogido adecuadamente, entonces el término de interacción residual se puede despreciar, reduciéndose el hamiltoniano a una suma de operadores monoeléctricos donde el resultado del ejemplo 8.3 puede aplicarse, en cuyo caso basta resolver la ecuación monoeléctrica (8-48). Los valores de \mathcal{E} representarían entonces energías monoeléctricas.

Estos métodos se conocen como *de campo autoconsistente*, pues se basan en la noción de que cada electrón se mueve inmerso en un campo eléctrico estático producido por el núcleo y los demás electrones. Desde esta idea calculó Hartree un potencial efectivo $V_{\text{ef}}(r)$. A cada electrón resulta asignarse una función orbital ϕ , un eigenvalor \mathcal{E} y números cuánticos n , l y m característicos.

El valor de energía total electrónica más cercano al experimental, empleando una función de onda tipo determinante de Slater, ha sido calculado por Gázquez y Silverstone⁴, y mejora apenas 0.014 hartrees el de la sección anterior, donde usamos la carga nuclear efectiva.

Por supuesto, vale la pena indicar, antes de concluir esta sección, que se han realizado cálculos más exactos abandonando la idea de los potenciales efecti-

⁴ En 1977 reportaron $E = 2.8616799956122$ hartrees.

vos. Ya en 1930, Egil A. Hylleraas obtuvo una energía total apenas 0.0005 hartrees por encima del valor exacto.

Cálculos posteriores, que incluyen la interacción espín-órbita y efectos relativistas, alcanzan valores de energía idénticos al experimental (8-24).

Sin embargo, el avance en las aproximaciones se logra complicando los desarrollos matemáticos y obscureciendo un poco el aspecto de interpretación química básica que aquí pretendemos abordar. Por ello, detenemos en este punto la descripción de los métodos mecánico-cuánticos más complejos, dejando asentadas las siguientes ideas:

Al nivel de aproximación que supone reemplazar la repulsión electrónica real por unos potenciales efectivos de carácter central, que dependen sólo de la distancia entre núcleo y electrón:

- Se alcanzan energías electrónicas bastante cercanas a la exacta.
- La función de onda puede construirse como un determinante de Slater.
- Cada elemento en el determinante es una función monoelectrónica. Estas se obtienen al resolver ecuaciones como la (8-48) y puede asignárseles un eigenvalor o *energía orbital*, \mathcal{E} , y un conjunto de números cuánticos orbitales hidrogenoides n, l, m .
- El estado basal del helio está entonces descrito por una función como la (8-39), salvo que ϕ_{1s} se obtiene de un método de campo autoconsistente, en lugar de emplear una función tipo hidrógeno o sustituir en ella una carga nuclear efectiva.

Como vemos, aunque se ha ido más allá de la aproximación de electrones independientes, se conserva la esencia de ésta, que es la forma de la función de onda. A continuación pasamos a analizar un poco los estados excitados del helio.

8.2.5 Estados excitados

Volvamos a la aproximación de electrones independientes.

Después del estado basal $(1s)^2$, la menor energía de la ecuación (8-33) se obtiene si $n_1 = 1$ y $n_2 = 2$, en cuyo caso,

$$E = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = -2 - 0.5 = -2.5 \text{ hartrees}$$

Para construir una función de onda, uno de los electrones estaría entonces descrito por la función orbital ϕ_{1s} , mientras que el otro por alguna de las cuatro funciones hidrogenoides con $n = 2$ (una tipo s y tres tipo p). Suponiendo que el segundo electrón está descrito por la función ϕ_{2s} , usando (8-32), la parte espacial de la función de onda del helio en la configuración excitada $(1s)^1(2s)^1$ sería

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1}) \phi_{2s}(\mathbf{2})$$

No obstante, esta función no es ni simétrica ni antisimétrica ante el intercam-

bio de **1** y **2**. De cualquier forma, de lo aprendido en el ejemplo 8.2, a partir de ella podemos construir tanto una función simétrica como una antisimétrica:

$$\text{Configuración } \left\{ \begin{array}{l} \Psi_S^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) + \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{1})] \quad (8-49) \\ \Psi_A^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) - \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{1})] \quad (8-50) \end{array} \right. (1s)^1(2s)^1$$

Ahora bien, de acuerdo con lo examinado en la sección 8.1.2, la función simétrica irá asociada a una parte del espín antisimétrica [el singulete (8-20)]. Asimismo, la función espacial antisimétrica irá multiplicada por alguno de los elementos simétricos del triplete de espín (8-19).

Resumiendo, es posible construir cuatro funciones de onda $^{2S+1}\Psi_{M_s}$ para la configuración $(1s)^1(2s)^1$:

$$(1s)^1(2s)^1 \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Psi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{2} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) + \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})][\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) - \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \quad (8-51) \\ \left. \begin{array}{l} {}^3\Psi_1(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \\ {}^3\Psi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \\ {}^3\Psi_{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \end{array} \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} [(\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) - \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})) \left\{ \begin{array}{l} \chi_+(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) + \chi_-(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})] \\ \chi_-(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{2}) \end{array} \right\} \quad (8-52)$$

PROBLEMA 8.10

- a) Demuestre que la primera o tercera función del triplete (8-52) pueden escribirse como un determinante de Slater.
- b) Muestre que sólo una combinación de determinantes de Slater permite escribir la función singulete ${}^1\Psi_0$ y el elemento intermedio ${}^3\Psi_0$ del triplete.

Respuesta (En notación simplificada.)

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \right\} \\ {}^3\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \\ {}^3\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\uparrow(\mathbf{1}) & 1s\uparrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\uparrow(\mathbf{1}) & 2s\uparrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \right\} ; \quad {}^3\Psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\downarrow(\mathbf{1}) & 1s\downarrow(\mathbf{2}) \\ 2s\downarrow(\mathbf{1}) & 2s\downarrow(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Puede emplearse una notación aún más simplificada:

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_0 &= \frac{1}{2} (|1s\uparrow 2s\downarrow\rangle - |1s\downarrow 2s\uparrow\rangle) \\ {}^3\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1s\uparrow 2s\uparrow\rangle \\ {}^3\Psi_0 &= \frac{1}{2} (|1s\uparrow 2s\downarrow\rangle + |1s\downarrow 2s\uparrow\rangle) \\ {}^3\Psi_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1s\downarrow 2s\downarrow\rangle \end{aligned}$$

Algo similar ocurriría para cada una de las tres funciones $2p$ en la configuración $(1s)^1(2p)^1$, haciendo posible la construcción de otras 12 funciones con la energía de -2.5 hartrees.

Concluimos que existen 16 estados degenerados inmediatamente encima del estado basal. ¿Será posible que yendo más lejos de la aproximación de electrones independientes esta degeneración desaparezca? Por lo pronto, abordaremos otro tema paralelo que genera una nomenclatura apropiada para los estados del helio.

8.2.6 El momento angular orbital total

Así como las funciones del espín corresponden a diferentes valores de los números cuánticos S y M_s , según sea el efecto que tengan sobre ellas los operadores del espín total [véanse Ecs. (8-15) a (8-18)], la parte espacial de la función de onda, Ψ^{Sc} , tiene asociados números cuánticos correspondientes al momento angular orbital total. Al igual que para el espín, los operadores del momento angular orbital total se obtienen sumando los correspondientes a cada electrón, es decir:

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2 \tag{8-53}$$

$$\hat{L}_z = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2} \tag{8-54}$$

Cuando estos operadores actúan sobre $\Psi^{Sc}(1, 2)$, se obtienen los valores propios.

$$\hat{L}^2 \Psi^{Sc}(1, 2) = L(L + 1) \hbar^2 \Psi^{Sc}(1, 2) \tag{8-55}$$

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = M_L \hbar \Psi^{Sc}(1, 2) \tag{8-56}$$

donde $M_L = -L, \dots, +L$.

El nuevo número cuántico L se conoce como «de momento angular total» y M_L como el de su componente en Z .

Ejemplo 8.6 Verifique que la función del estado basal del helio (8-34) satisface (8-56) con $M_L = 0$.

Solución De la definición (8-54) tenemos que

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = (\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2})(\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2))$$

\hat{L}_{z1} y \hat{L}_{z2} son operadores monoelectrónicos que sólo afectan a las coordenadas de uno u otro de los electrones; así que el lado derecho de la anterior igualdad resulta:

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(1, 2) = \phi_{1s}(2)\hat{L}_{z1}\phi_{1s}(1) + \phi_{1s}(1)\hat{L}_{z2}\phi_{1s}(2)$$

Sabemos, de las ecuaciones (7-131) y (7-132), cómo actúan los operadores monoelectró-

nicos sobre las funciones hidrogenoides. En particular, las funciones $1s$ son propias de \hat{L}_z , con valor propio $m\hbar$ (donde $m = 0$). Así, todo el lado derecho se anula y

$$\hat{L}_z \Psi^{Sc}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 0$$

lo que comparando con (8-56) es congruente con un valor $M_l = 0$, como quería demostrarse.

En el ejemplo anterior se ha mostrado que la función del estado basal del helio es propia de \hat{L}_z , con valor propio $M_l \hbar$ (donde $M_l = 0$). Similarmente, puede demostrarse que también lo es de \hat{L}^2 , con número cuántico $L = 0$.

Podemos resumir que el estado basal del helio, con la función de onda total (8-38), tiene asociados cuatro números cuánticos: $L = 0$ y $M_L = 0$ en su parte espacial y $S = 0$ y $M_s = 0$ para el espín.

Al igual que en el hidrógeno (véase Sec. 7.5.2), estos números cuánticos (ahora de momentos angulares totales) generan una *notación de términos espectroscópicos*. Un término contiene uno o más estados cuánticos degenerados caracterizados por L y S . Dependiendo de los valores de $L = 0, 1, 2, \dots$ se habla de términos **S**, **P**, **D**, etc., y se coloca como superíndice la degeneración del espín (los $2S + 1$ posibles valores de M_s).

Así, el estado basal del helio es un término singulete **S**: ^1S .

Respecto a los estados excitados, la configuración $(1s)^1(2s)^1$ genera, como hemos visto, cuatro estados cuánticos (8-51) y (8-52). Dado que las partes espaciales sólo contienen orbitales monoeléctronicos tipo s , también tenemos $L = 0$ y $M_l = 0$. Entonces, (8-51) corresponde a otro término ^1S , mientras que las tres funciones (8-52) conforman un término ^3S .

Respecto a la configuración $(1s)^1(2p)^1$, pueden hacerse combinaciones simétricas o antisimétricas como en la $(1s)^1(2s)^1$, pero en cada una de ellas podemos escoger cualquiera de las tres funciones orbitales $2p$ disponibles. El momento angular del átomo corresponde al del electrón que ocupa el orbital $2p$, pues el otro, en el orbital $1s$, tiene momento angular nulo. Por tanto, para el átomo en esta configuración $L = 1$, por lo que las tres funciones singulete se agrupan bajo el término ^1P , y las nueve restantes, en el ^3P .

PROBLEMA 8.11 Escriba la función de onda del helio con las siguientes características: $L = 1$, $M = 0$, $S = 1$, $M_s = -1$, que forma parte del ^3P de la configuración $(1s)^1(2p)^1$.

Respuesta

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2p_z}(\mathbf{2}) - \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2p_z}(\mathbf{1})] \chi_{-}(1)\chi_{-}(2)$$

PROBLEMA 8.12

- a) ¿Existe alguna función del helio con $L = 2$, $M = 0$, $S = 0$, $M_s = 0$?
- b) En su caso, escríbala.

Respuesta a) Sí.

PROBLEMA 8.13 ¿Cuántas funciones de onda pueden escribirse para la configuración $(1s)^1(3d)^1$ del átomo de helio?

Respuesta Veinte. Cinco corresponden al 1D y quince al 3D .

PROBLEMA 8.14 El principio de exclusión de Pauli indica que los números cuánticos de cada electrón no pueden ser todos iguales. ¿Por qué razón en lo desarrollado hasta aquí no nos hemos topado con una función que viole el principio de exclusión, tal como $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_+(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{2})$?

8.2.7 El desdoblamiento de singuletes y tripletes

Hemos visto que cuando se omite el término de interacción $1/r_{12}$ la energía asociada a las funciones (8-51) y (8-52) es la misma:

$$E^0 = \mathcal{E}_{1s} + \mathcal{E}_{2s}$$

Sin embargo, algún efecto debe tener el signo positivo o negativo que muestran en su parte espacial. Para despejar esta sospecha, puede calcularse el valor esperado de la repulsión $1/r_{12}$ usando esas funciones de onda aproximadas. En pocas palabras, se sugiere calcular la integral

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \iint \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) dV_1 dV_2 \quad (8-57)$$

empleando las funciones del singulete y el triplete (signos más y menos en la siguiente ecuación, según (8-49) y (8-50) sustituidas en (8-57):

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{2} \iint [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{2}) \pm \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{2})]^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) dV_1 dV_2$$

El resultado, después de un poco de álgebra, es

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = J \pm K \quad (8-58)$$

donde

$$J = \iint [\phi_{1s}(\mathbf{1})]^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [\phi_{2s}(\mathbf{2})]^2 dV_1 dV_2 \quad (8-59)$$

se conoce como *integral coulombica* y corresponde a la energía de repulsión clásica de las distribuciones de carga descritas por las densidades de probabilidad $\phi_{1s}^2(\mathbf{1})$ y $\phi_{2s}^2(\mathbf{2})$, y

$$K = \iint \phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{2}) dV_1 dV_2 \quad (8-60)$$

es la llamada *integral de intercambio* que, a diferencia de la coulombica, no tiene ningún paralelo clásico, pues $\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1})$ y $\phi_{1s}(\mathbf{2})\phi_{2s}(\mathbf{2})$ no son densidades de probabilidad, y aparecen por el hecho de construir funciones con propiedades de antisimetría ante el *intercambio* de electrones; por ello el nombre dado a K .

La integral coulombica J es siempre positiva, pues su integrando lo es. Sin embargo, el integrando de K no es positivo en todo el espacio debido al nodo de la función $2s$. Cuando el punto 1 esté antes del nodo y el 2 después, o viceversa, entonces el integrando de K es negativo. No obstante, como el factor $1/r_{12}$ es importante cuando 1 y 2 son puntos cercanos, predominan los valores positivos del integrando, por lo que resulta ser que K es positiva. Si es así, la energía de repulsión en el singlete

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{^1S} = J + K \tag{8-61}$$

resulta ser mayor que la del triplete:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{^3S} = J - K \tag{8-62}$$

Así, podemos trazar el diagrama de la figura 8.3.

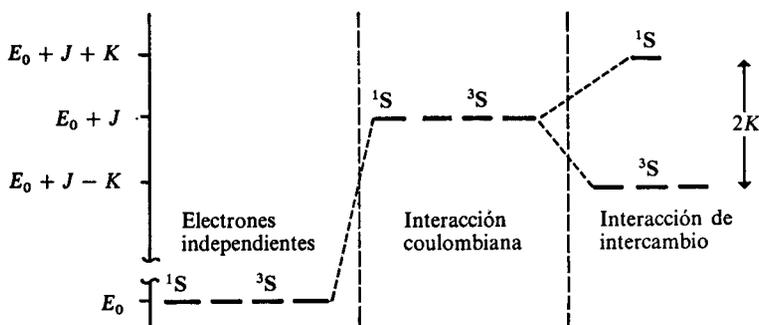


Figura 8.3 Desdoblamiento de los estados singlete y triplete del primer estado excitado del helio, configuración $(1s)^1(2s)^1$.

Los valores calculados para las integrales J y K de (8-59) y (8-60) son $J = 0.418$ hartrees y $K = 0.046$ hartrees; así que las energías de los estados se comparan de la siguiente forma con los resultados experimentales espectroscópicos:

$$E_{1S} = E_0 + J + K = -2.036 \text{ hartrees} \quad (\text{exp.} = -2.147 \text{ hartrees})$$

$$E_{3S} = E_0 + J - K = -2.124 \text{ hartrees} \quad (\text{exp.} = -2.176 \text{ hartrees})$$

Es simple sacar conclusiones sobre la razón de la mayor estabilidad del triplete⁵. El término $1/r_{12}$ en (8-57) es más importante a medida que ambos electrones están cerca. Pero las funciones espaciales tienen diferentes comporta-

⁵ Se ha citado, recientemente, que el estado triplete es más estable debido a que presenta no una menor repulsión electrónica que el singlete, sino mayor atracción nuclear (consúltese el artículo de Snow y Bills que aparece en la Bibliografía), debido a que el efecto pantalla no es tan importante para electrones con espines paralelos. Estos tienden a contraerse más hacia el núcleo, aumentando con ello la carga nuclear efectiva de atracción y, por tanto, su estabilidad.

mientos a medida que r_{12} disminuye. Tomando el caso extremo $r_{12} = 0$, en cuyo caso las coordenadas **1** y **2** son iguales, las funciones (8-49) y (8-50) resultan:

$$\text{Si } \mathbf{1} = \mathbf{2} \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{1S}^{\text{Sc}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) + \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{1})] = \sqrt{2}\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) \\ \Psi_{3S}^{\text{Sc}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{1})\phi_{2s}(\mathbf{1}) - \phi_{2s}(\mathbf{1})\phi_{1s}(\mathbf{1})] = 0 \end{array} \right.$$

Mientras el singulete vale cero sólo en la superficie nodal 2s, el triplete es nulo donde quiera. Así, al disminuir r_{12} , la función singulete no se cancela, y el integrando en (8-57) contribuye fuertemente, cosa que no sucede para el triplete. En éste, la posibilidad de que se acerquen los electrones disminuye y se hace cero la de que ocupen el mismo punto del espacio.

Es como si un electrón de cierto espín tuviera «una coraza» que no permitiera fácilmente el acercamiento de otro electrón con espín paralelo, lo que no sucede con electrones de diferente espín. *Este efecto, cuantificado por la integral de intercambio, K, recibe el nombre de interacción de intercambio, y, en átomos, estabiliza a los estados con mayor multiplicidad del espín.*

Este hecho fue conocido primero empíricamente por el análisis de los espectros atómicos y se conoce como *primera regla de Hund*:

Dada una configuración atómica, el estado con la menor energía es aquel con la máxima multiplicidad del espín.

Esta observación experimental no encontró su explicación hasta que entró en escena la mecánica cuántica, lo que constituyó uno más de sus aciertos.

8.2.8 Las energías orbitales 2s y 2p. Otra ruptura de la degeneración

Otro sorprendente resultado de aplicar la mecánica cuántica al caso del helio es que las energías orbitales \mathcal{E}_{2s} y \mathcal{E}_{2p} resultan ser diferentes. En la sección 8.2.5 obtuvimos que las energías de las configuraciones $(1s)^1(2s)^1$ y $(1s)^1(2p)^1$ eran idénticas, pero ello deja de ser cierto cuando se rebasa la aproximación de electrones independientes. Por una parte, ya mostramos en la sección anterior que los tripletes se hacen más estables que los singuletes; ahora discutiremos cómo es que $\mathcal{E}_{2s} < \mathcal{E}_{2p}$.

Para obtener diferentes energías orbitales 2s y 2p es necesario emplear una ecuación como la (8-48), donde se simula, en $V_{\text{ef}}(r)$, la interacción que los demás electrones tienen sobre aquel descrito por la función orbital ϕ . Sin embargo, nos topamos con dos problemas:

- Salvo el potencial efectivo descrito por un apantallamiento promedio Z^* [Ec. (8-47)], no presentamos en la sección 8.2.4 algún $V_{\text{ef}}(r)$ propio de un

método de campo autoconsistente, con el cual pudiéramos calcular las energías $2s$ y $2p$.

- Aunque tuviéramos un mejor potencial efectivo, la resolución de la ecuación diferencial (8-48) podría complicarse severamente. Recordemos que si $V_{ef} = 0$, nos queda la misma ecuación del hidrógeno, la cual nunca resolvimos en el capítulo anterior, sino que simplemente presentamos sus soluciones.

A pesar de estas dos severas limitaciones, tenemos una manera de mostrar que, en efecto, \mathcal{E}_{2s} y \mathcal{E}_{2p} son diferentes. Para ello, refinaremos un poco lo tratado sobre carga nuclear efectiva en la sección 8.2.3. Allí obtuvimos un promedio de $Z^* = 1.6875$, pero fue también obvio que la carga nuclear efectiva debe tratarse como una función de la distancia al núcleo, tal que

para $r = 0$, $Z^*(r) = 2$, pues el electrón no es apantallado
 y para $r \Rightarrow \infty$, $Z^*(r) = 1$, pues el segundo electrón apantalla una carga positiva del núcleo.

En el siguiente ejemplo presentamos una forma simple de obtener la forma funcional completa de $Z^*(r)$. Si el lector quiere evitarlo, puede pasar a la figura 8.5, que muestra el resultado.

Ejemplo 8.7 Centre su atención en una configuración excitada del helio donde un electrón esté descrito por un orbital $1s$ y el otro por un orbital superior ($2s$, $2p$, etc.). Debido a ello, suponga que este último no apantalla al electrón $1s$, y que entonces ϕ_{1s} es una función hidrogenoide con $Z = 2$.

Por otra parte, el segundo electrón sí es apantallado por el $1s$.

- a) Suponga que cuando el segundo electrón se encuentra a una distancia r del núcleo, siente el apantallamiento de toda la carga $1s$ dentro de la esfera de radio r , $\sigma_{1s}(r)$. Obtenga una $Z^*(r)$ para el segundo electrón calculando dicha carga y restándola de $Z = 2$.
- b) Represente el potencial efectivo de repulsión como

$$V_{ef}(r) = \frac{\sigma_{1s}(r)}{r}$$

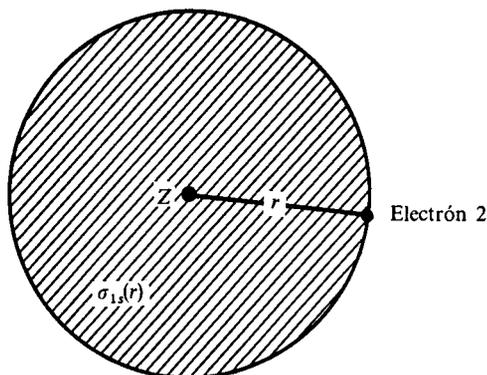


Figura 8.4 Al estar descrito el primer electrón por ϕ_{1s} , la carga nuclear efectiva del electrón 2 cuando se encuentre a una distancia r del núcleo se estimará como $Z^*(r) = Z - \sigma_{1s}(r)$, donde $\sigma_{1s}(r)$ es la carga encerrada en la esfera de radio r .

donde

$$\sigma_{1s}(r) = Z - Z^*(r)$$

y gráfiquelo contra r .

- c) Grafique la suma del potencial nuclear $-Z/r$ y del potencial repulsivo $V_{ef}(r)$ contra r .

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{\sigma(r)}{r} = -\frac{Z^*(r)}{r}$$

representa el potencial total que afecta al segundo electrón.

Solución

- a) La carga $1s$ contenida dentro de una esfera de radio r , $\sigma_{1s}(r)$, resulta ser la probabilidad acumulativa⁶ $1s$ multiplicada por la carga e del electrón. Sin embargo, como en unidades atómicas $e = 1$, al emplear la ecuación (7-63), tenemos

$$\sigma_{1s}(r) = 1 - e^{-2Zr}(1 + 2Zr + 2Z^2r^2)$$

así que, usando $Z = 2$ y $Z^*(r) = Z - \sigma_{1s}(r)$,

$$Z^*(r) = 1 + e^{-4r}(1 + 4r + 8r^2) \tag{8-63}$$

En la figura 8.5 se ha graficado esta función.

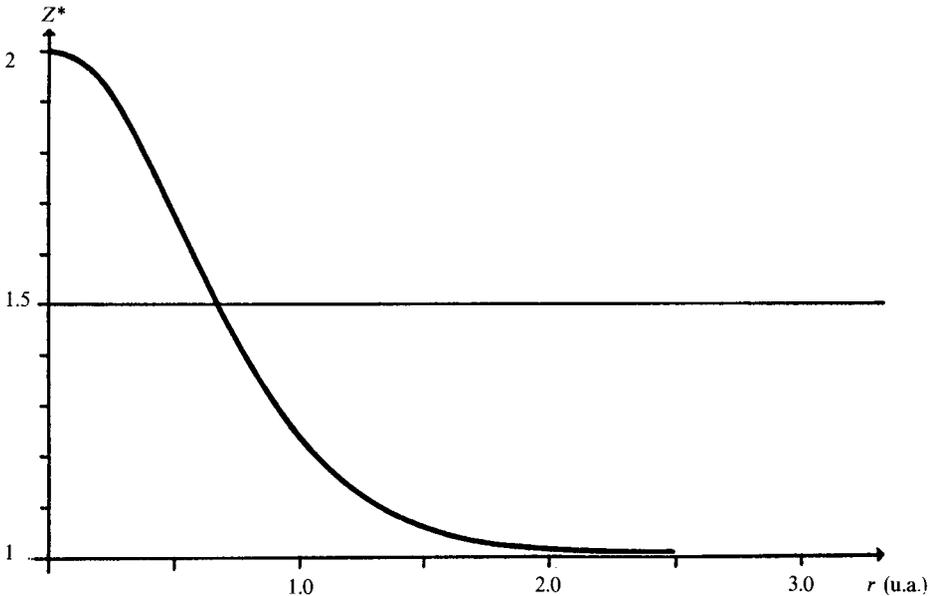


Figura 8.5 Carga nuclear efectiva, dependiente de r , obtenida de la ecuación (8-63) para un electrón externo del helio en presencia de un electrón $1s$.

⁶ Se obtuvo en el capítulo 7 (Sec. 7.2.4) integrando la densidad de probabilidad dentro de una esfera de radio r [Ec. (7-63)].

b) Del enunciado

$$V_{ef}(r) = (Z - Z^*(r))/r = \frac{\sigma_{1s}(r)}{r}$$

por lo que

$$V_{ef}(r) = \frac{1}{r} [1 - e^{-4r}(1 + 4r + 8r^2)]$$

La gráfica se presenta en la figura 8.6.

c) En la figura 8.7 se presenta la gráfica de $-Z^*(r)/r$ contra r .

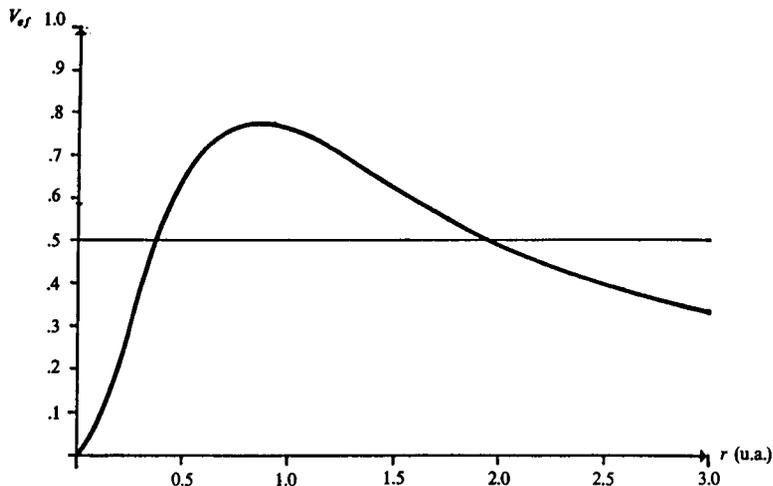


Figura 8.6 Potencial efectivo de repulsión entre la nube electrónica 1s y otro electrón, en función de r , graficado de (8-64).

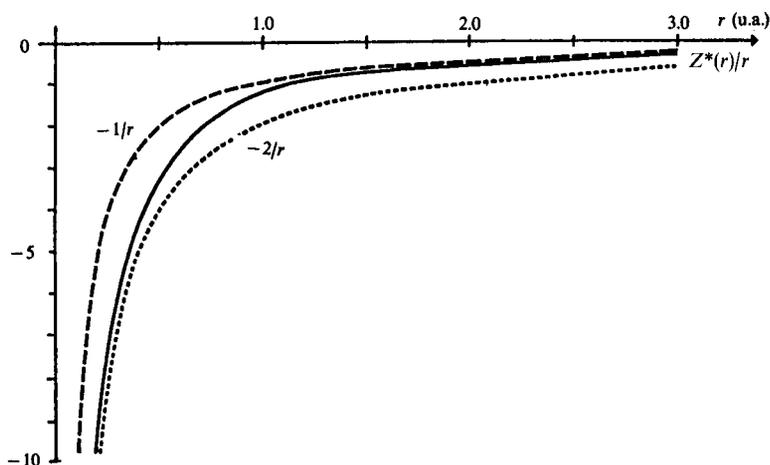


Figura 8.7 Suma del potencial nuclear y del de repulsión efectiva de la figura 8.5. Este potencial global efectivo se aproxima a $-2/r$ cerca del núcleo (ausencia de apantallamiento) y a $(2 - 1)/r$ a grandes distancias (apantallamiento total).

En la figura 8.5 podemos ver cómo la atracción nuclear va siendo menguada debido al apantallamiento de un electrón 1s, conforme el segundo electrón se aleja del núcleo.

Un potencial efectivo de repulsión $V_{\text{ef}}(r)$ (véase Fig. 8.6) puede obtenerse tomando el potencial apantallado $V(r) = -Z^*(r)/r$ de la figura 8.7 y restando el potencial de atracción nuclear $-Z/r$:

$$V_{\text{ef}}(r) = \frac{-Z^*(r) + Z}{r} \tag{8-64}$$

En V_{ef} está representado el campo eléctrico producido por la presencia de una densidad de carga 1s, y puede emplearse en la ecuación monoeléctronica (8-48); es decir, la función orbital que describiría al segundo electrón habría de obtenerse de

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \left(\frac{-Z^*(r) + Z}{r} \right) \right] \phi_{n,l} = \mathcal{E}_{n,l} \phi_{n,l} \tag{8-65}$$

Como vemos, hemos saltado el primer obstáculo, pues ya contamos con un potencial efectivo de repulsión. Bastaría resolver (8-65) para obtener las diversas energías orbitales $\mathcal{E}_{n,l}$. Aunque ello no resulta imposible, ese problema es inabordable aquí. No obstante, podemos echar mano de otra técnica común de la mecánica cuántica, llamada *teoría de perturbaciones*.

Si \hat{H}^0 es el hamiltoniano de un sistema (llamado no perturbado) donde se conocen las soluciones ϕ^0 y \mathcal{E}^0 de la ecuación de Schroedinger,

$$\hat{H}^0 \phi^0 = \mathcal{E}^0 \phi^0 \tag{8-66}$$

entonces, las soluciones del problema más complejo

$$(\hat{H}^0 + \hat{H}')\phi = \mathcal{E}\phi \tag{8-67}$$

pueden estimarse. H' se conoce como «perturbación». En particular, la primera aproximación al eigenvalor \mathcal{E} del sistema perturbado puede calcularse como

$$\mathcal{E} \simeq \mathcal{E}^0 + \int \phi^{0*} \hat{H}' \phi^0 dV \tag{8-68}$$

La ecuación (8-68) indica que el efecto que tiene la presencia de la perturbación \hat{H}' sobre el eigenvalor \mathcal{E}^0 puede estimarse sumando el valor esperado de \hat{H}' calculado a partir de las funciones del sistema no perturbado.

Este método es aplicable en nuestro caso si hacemos la siguiente identificación entre (8-66) y (8-65):

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$$

y corresponde al hamiltoniano del hidrógeno, por lo que sí conocemos las soluciones del sistema no perturbado (8-66).

\mathcal{E}^0 corresponde entonces a la energía hidrogenoide

$$\mathcal{E}_{n,l}^0 = -Z^2/2n^2 \tag{8-69}$$

con la que el núcleo, de carga $Z = 2$, atrae al electrón en el orbital $\phi_{n,l}$. Por otra parte,

$$\hat{H}' = \left(\frac{-Z^*(r) + Z}{r} \right)$$

no es más que el potencial efectivo de repulsión (8-64) entre el electrón $1s$ y aquel en $\phi_{n,l}$. Corresponde, en este caso, a la perturbación, e intenta ser un refinador de nuestro modelo de átomo de helio, pues contiene simulada la repulsión electrónica que está ausente en \hat{H}^0 .

Las nuevas energías orbitales $\mathcal{E}_{n,l}$ de (8-65) pueden entonces estimarse por (8-68), es decir,

$$\mathcal{E}_{n,l} \simeq \mathcal{E}_{n,l}^0 + \int \phi_{n,l}^{0*} \left(\frac{Z - Z^*(r)}{r} \right) \phi_{n,l}^0 dV \tag{8-70}$$

La integral en (8-70) representa un valor esperado de la energía de perturbación (repulsión electrónica) calculado con funciones tipo hidrógeno. Desarrollando el paréntesis del integrando de (8-70) obtenemos

$$\mathcal{E}_{n,l} \simeq \mathcal{E}_{n,l}^0 - \int \phi_{n,l}^{0*} \left(\frac{Z^*(r)}{r} \right) \phi_{n,l}^0 dV - \int \phi_{n,l}^{0*} \left(-\frac{Z}{r} \right) \phi_{n,l}^0 dV \tag{8-71}$$

El tercer término de (8-71) es el valor esperado de la atracción nuclear en el modelo hidrogenoide. Como se discutió en la sección 7.2.5, es aplicable el teorema virial (7-73); así que $\langle V \rangle = 2\mathcal{E}_{n,l}^0$. Concluimos entonces que, sustituyendo el virial y el valor de $\mathcal{E}_{n,l}^0$ de (8-69), las energías orbitales en el helio pueden aproximarse por

$$\mathcal{E}_{n,l} \simeq \frac{Z^2}{2n^2} - \int |\phi_{n,l}^0|^2 \left[\frac{Z^*(r)}{r} \right] dV$$

Debemos recordar que $\phi_{n,l}^0$ está compuesta de partes radial y angular y que dV en coordenadas polares viene dada en (7-10). Como $Z^*(r)/r$ sólo depende de la coordenada radial, puede realizarse la integración angular, como se hizo en (7-60), para obtener el resultado final:

$$\mathcal{E}_{n,l} \simeq \frac{Z^2}{2n^2} - \int_0^\infty f_{n,l}(r) \left[\frac{Z^*(r)}{r} \right] dr \tag{8-72}$$

donde $f_{n,l}(r)$ es la función de distribución radial hidrogenoide definida por (7-58) cuando $Z = 2$.

Volviendo al asunto que origina esta sección, (8-72) nos permite ahora

estimar cómo se modifican las energías orbitales $2s$ y $2p$ en presencia de la repulsión electrónica. En estos casos, (8-72) adquiere la forma

$$\mathcal{E}_{2s} \approx \frac{1}{2} - \int_0^\infty f_{2s}(r) \left[\frac{Z^*(r)}{r} \right] dr \quad (8-73)$$

$$\mathcal{E}_{2p} \approx \frac{1}{2} - \int_0^\infty f_{2p}(r) \left[\frac{Z^*(r)}{r} \right] dr \quad (8-74)$$

En la figura 8.8 hemos graficado las distribuciones radiales $2s$ y $2p$ junto con $-Z^*(r)/r$ de la figura 8.7. Asimismo, en la figura 8.9 presentamos las gráficas de los integrandos de (8-73) y (8-74) para ver cuál es mayor.

Resulta claro que el área bajo el integrando $2s$ es mayor que aquélla del $2p$; así que

$$\mathcal{E}_{2s} < \mathcal{E}_{2p} \quad (8-75)$$

Lo interesante es notar que es decisiva la mayor penetración del orbital $2s$. Al tomar mayores valores f_{2s} que f_{2p} en la cercanía del núcleo, donde $Z^*(r)/r$ es enorme, el producto $f_{2s}[Z^*(r)/r]$ domina fuertemente al correspondiente del orbital $2p$. Resulta entonces que *el electrón $2s$ penetra más en la zona donde la atracción nuclear no está apantallada y experimenta, por tanto, una mayor atracción que se hace disminuir más a su energía orbital.* Por ello, la configuración $(1s)^1(2s)^1$ presenta menor energía total que la $(1s)^1(2p)^1$.

Este resultado puede generalizarse para cualquier orbital externo del helio: para el mismo valor de n , *al ser más penetrantes los orbitales con menor valor de l , su energía orbital es menor que la de aquellos con mayor valor de l .*

Todo esto nos provee de una base física a la regla empírica de que *mientras menor valor de $(n + l)$ tenga un orbital, menor es su energía.*

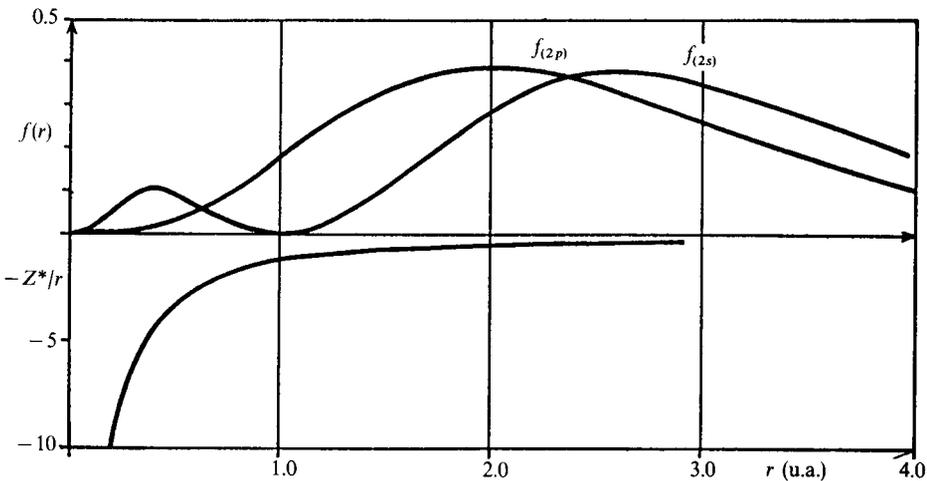


Figura 8.8 Gráfica de las distribuciones radiales de los orbitales $2s$ y $2p$ del átomo de helio y Z^*/r .

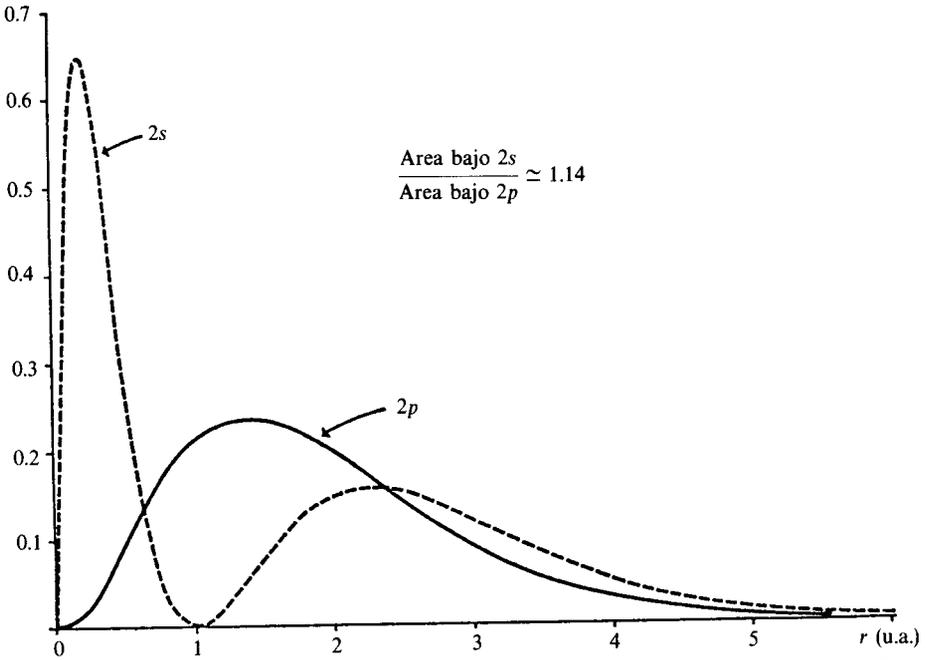


Figura 8.9 Producto de las distribuciones radiales $2s$ y $2p$ por el potencial apantallado $Z^*(r)/r$ para el átomo de helio.

8.2.9 El espectro del helio

Hasta el momento, hemos concluido que el estado basal del helio corresponde a la configuración $(1s)^2$, que llamaremos el «uno singulete ese»: 1^1S . Acerca de los estados excitados, podemos dar respuesta a la pregunta presentada al final de la sección 8.2.5. A los términos correspondientes a la configuración $(1s)^1(2s)^1$ los denominaremos 2^1S y 2^3S y a aquellos de la $(1s)^1(2p)^1$ los llamaremos 2^1P y 2^3P . De lo discutido en la sección 8.2.7, los tripletes son más estables que sus correspondientes singuletes. Además, de lo obtenido en la sección anterior, los términos de la configuración con un electrón en el orbital $2s$ son más estables que los correspondientes a la configuración con electrón $2p$. La conclusión es que la degeneración hidrogenoide se rompe como se indica en la figura 8.10.

Por supuesto, existen datos experimentales que apoyan este ordenamiento de términos.

Por ejemplo, las energías de ionización del átomo del helio son:

en su estado basal:	1^1S	E.I. = 0.9037 hartrees
en estados excitados:	2^3S	E.I. = 0.1750 hartrees
	2^1S	E.I. = 0.1458 hartrees
	2^3P	E.I. = 0.1332 hartrees
	2^1P	E.I. = 0.1238 hartrees

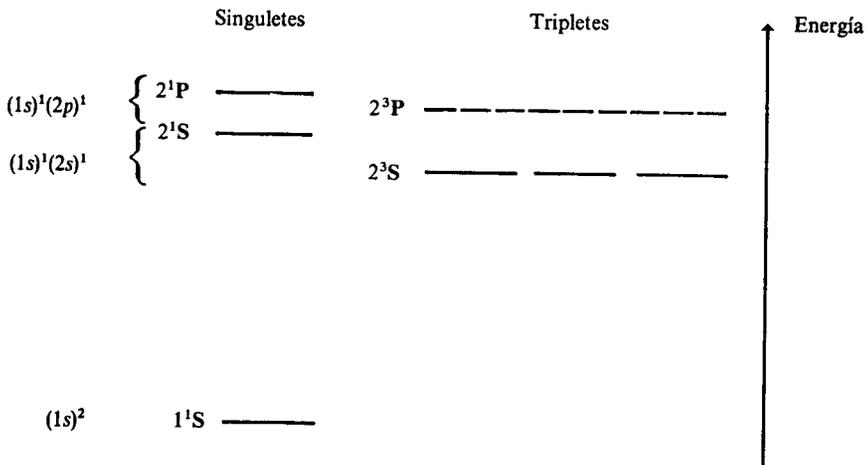


Figura 8.10 Orden de energía de los primeros términos del helio.

Otra fuente experimental para corroborar este hecho es el espectro del helio. Allí puede observarse que sólo se presentan transiciones si se cumplen las siguientes reglas de selección:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 && \text{(no existen transiciones} \\ &&& \text{entre tripletes y singuletes)} \\ \Delta L &= \pm 1 \end{aligned}$$

En la figura 8.11 se presentan algunas transiciones congruentes con estas reglas.

Originalmente, se pensaba que existían dos tipos de átomos de helio, unos permanentemente en triplete y otros en singulete. Hoy se sabe que el 2^3S es un estado metaestable, que decae lentamente al 1^1S ; así que el término *transición prohibida* es muy relativo. Estos decaimientos lentos de estados metaestables a estables reciben el nombre de *fosforescencia*, mientras que las transiciones rápidas a partir de estados excitados se conocen como *fluorescencia*.

PROBLEMA 8.15 La transición $3^3D \rightarrow 2^3P$ va acompañada de una emisión de radiación de longitud de onda $\lambda = 5876 \text{ \AA}$.

- a) ¿De qué color es esta radiación?
- b) ¿Qué separación existe (en hartrees) entre estos términos?

Respuesta a) Amarillo. b) 0.0776 hartrees.

PROBLEMA 8.16 A partir de los siguientes datos para los niveles de energía del parahelio, calcule el valor de la longitud de onda para las transiciones permitidas desde $n = 4, 3, 2$ a $n = 1$.

$$\begin{aligned} 1^1S &- 198\,305 \text{ cm}^{-1} && ; && 3^1P &- 12\,102 \text{ cm}^{-1} \\ 2^1S &- 32\,033 \text{ cm}^{-1} && ; && 4^1S &- 7371 \text{ cm}^{-1} \\ 2^1P &- 27\,176 \text{ cm}^{-1} && ; && 4^1D &- 6864 \text{ cm}^{-1} \\ 3^1S &- 13\,446 \text{ cm}^{-1} && ; && 4^1F &- 6858 \text{ cm}^{-1} \\ 3^1D &- 12\,206 \text{ cm}^{-1} && ; && 4^1P &- 6818 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

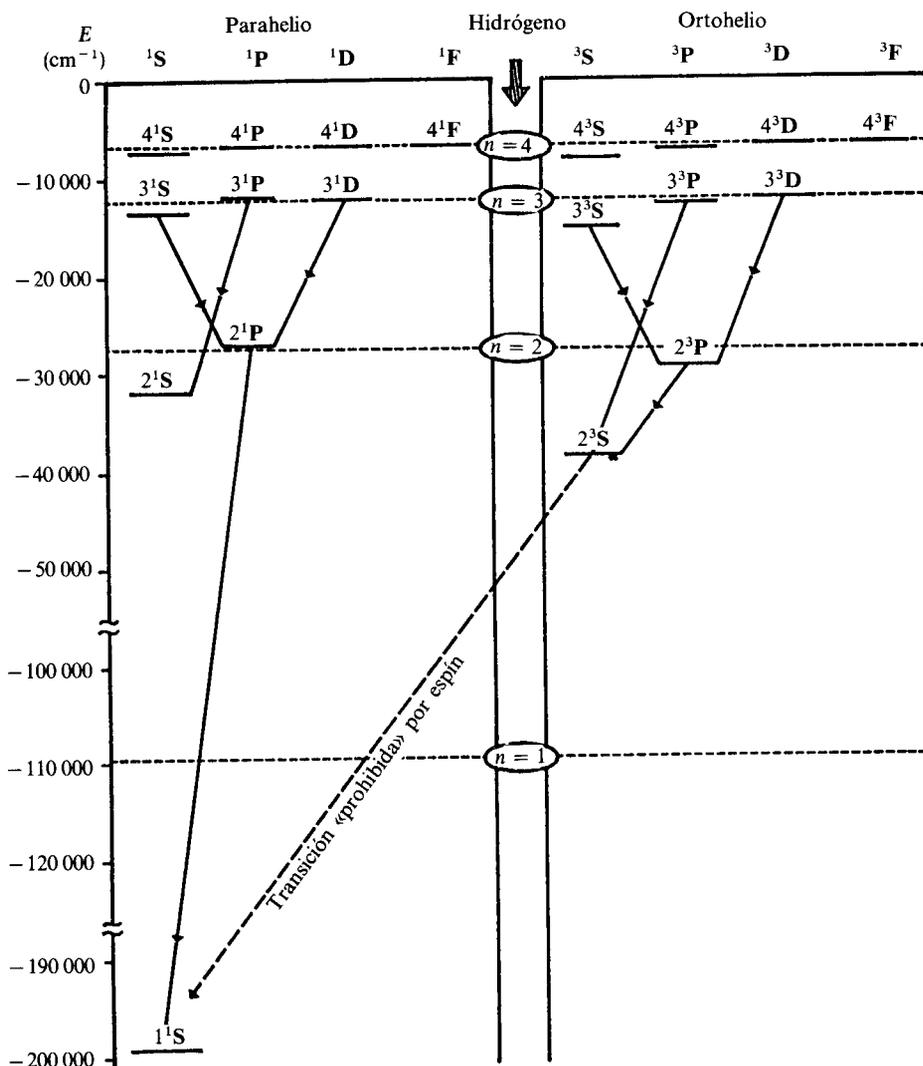


Figura 8.11 Términos espectroscópicos del helio para configuraciones $(1s)^1(nl)^1$. Sólo se muestran algunas de las transiciones posibles. Los singletes se conocen como términos del parahelio y los tripletes del orthohelio. Se muestran también las energías del hidrógeno, para poder comparar.

Respuesta

$$\begin{aligned}
 4^1P &\rightarrow 1^1S: \lambda = 522 \text{ \AA} \\
 3^1P &\rightarrow 1^1S: \lambda = 537 \text{ \AA} \\
 2^1P &\rightarrow 1^1S: \lambda = 584 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Al igual que en el hidrógeno, en el helio se presenta el acoplamiento espín-orbital (véase Sec. 7.5.3). Los momentos angulares orbital [caracterizado por L

TERMINOS	L	S	J	NOTACION DE TERMINOS CON INTERACCION L-S
¹ S	0	0	0	¹ S ₀
¹ P	1	0	1	¹ P ₁
¹ D	2	0	2	¹ D ₂
³ S	0	1	1	³ S ₁
³ P	1	1	2, 1, 0	³ P ₂ , ³ P ₁ , ³ P ₀
³ D	2	1	3, 2, 1	³ D ₃ , ³ D ₂ , ³ D ₁

Tabla 8.1 Términos espectroscópicos del helio con interacción espín orbital.

en (8-55)] y del espín [caracterizado por *S* en (8-17)] se acoplan para generar un momento angular total del átomo, cuyo número cuántico característico se denomina *J*. Los posibles valores de *J*, similarmente al hidrógeno [véase Ec. (7-160)], son

$$J = L + S, \dots, |L - S| \tag{8-76}$$

En la tabla 8.1 hemos calculado los posibles valores de *J* para los términos del helio.

La degeneración de cada término es el número de posibles valores de *M_J*, el número cuántico de la componente en *z* del momento angular total. Dado que *M_J* toma los valores

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J \tag{8-77}$$

la degeneración es 2*J* + 1. Por ejemplo, los términos ³P₂, ³P₁ y ³P₀ consisten en 5, 3 y 1 estados cuánticos.

De la misma forma que en el hidrógeno, la presencia de la interacción espín-órbita desdobra ligeramente los términos atómicos, como se esboza en la figura 8.12.

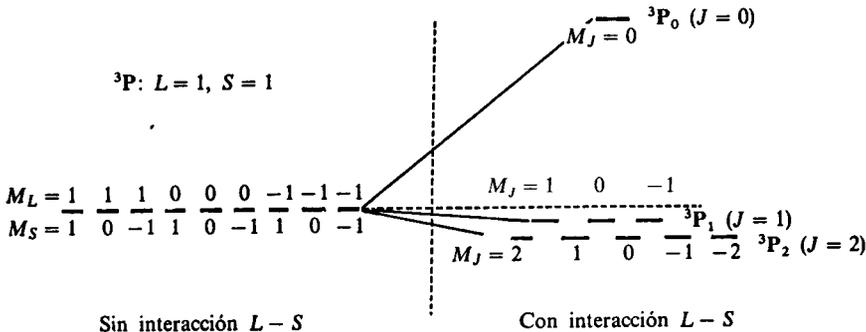


Figura 8.12 Desdoblamiento de los nueve términos del ³P por la presencia de la interacción espín-órbita. Sin considerar la interacción, los estados cuánticos están caracterizados por la cuarteta de números cuánticos (*L*, *S*, *M_L*, *M_S*). Incorporando la interacción, los nuevos números cuánticos son (*L*, *S*, *J*, *M_J*). En otros átomos no ocurre, siempre que el término con la mayor *J* sea el más estable.

El desdoblamiento al que se hace referencia en la figura 8.12 es de poco más de un cm^{-1} ; así que en esencia el espectro del helio no se afecta considerablemente. Si acaso, las líneas del espectro muestran una estructura fina. En átomos más pesados la interacción L - S llega a ser de mucho mayor magnitud, pues depende de la cuarta potencia del número atómico [véase Ec. (7-163)].

PROBLEMA 8.17 La transición $2^3\text{P} \rightarrow 2^3\text{S}$ se presenta como tres líneas diferentes en el espectro del helio. Corresponden a 9231.87, 9230.87 y 9230.79 cm^{-1} . ¿Es congruente esta información con la presentada en la figura 8.11?

8.3 ÁTOMOS CON MAS DE DOS ELECTRONES

En vista de que los desarrollos mecánicos cuánticos válidos para el helio son aplicables en lo general a los demás átomos, en esta sección seremos menos formales todavía que en la anterior.

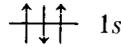
En la primera sección generalizamos las conclusiones obtenidas para el helio en cuanto al principio de antisimetría de Pauli. Allí mismo y en la segunda sección, antes de detenernos en especificar las configuraciones basales de los elementos, presentamos el tema del momento angular atómico total y las reglas del acoplamiento Russell-Saunders. Esta sección también generaliza los resultados alcanzados para el helio, pero sin entrar en la muy compleja naturaleza de los espectros de estos átomos mayores.

En la tercera sección, a manera de recordatorio, se retoma el principio de construcción abordado en el capítulo 4, para entrar a la cuarta sección. En ésta revisamos las formas más simples del cálculo de la energía total electrónica, pasando de la aproximación de electrones independientes al método de Hartree-Fock. Sobre éste se hacen una serie de aclaraciones que buscan evitar frecuentes confusiones entre operadores, funciones y eigenvalores del átomo, por un lado, y de los orbitales atómicos, por el otro. En la quinta sección se presentan algunos resultados de densidades radiales atómicas y se hace su comparación en varios átomos. Los metales de transición y las energías orbitales $3d$ y $4s$ se tratan aparte, en la sexta sección. Finalmente, en la última se comentan, brevemente, cálculos más allá del Hartree-Fock.

8.3.1 El principio de exclusión y las funciones de onda para átomos polieletrónicos

El átomo de helio, en su estado basal, presenta la configuración electrónica $(1s)^2$. En este caso, dentro de las aproximaciones discutidas a lo largo de la sección 8.2, la función de onda puede expresarse como el determinante (8-39). Ambos electrones están descritos por funciones orbitales ϕ_{1s} y diferentes espines.

En el litio, con tres electrones, podría ocurrirnos que existiera una configuración $(1s)^3$. En este supuesto caso, como no contamos más que con dos funciones de espín (χ_+ χ_-), alguna de ellas debe repetirse en el determinante. Es decir, por ejemplo, para la configuración



correspondería el determinante (sin normalizar)⁷

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) = \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{1}) & \phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_+(\mathbf{2}) & \phi_{1s}(\mathbf{3})\chi_+(\mathbf{3}) \\ \phi_{1s}(\mathbf{1})\chi_-(\mathbf{1}) & \phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_-(\mathbf{2}) & \phi_{1s}(\mathbf{3})\chi_-(\mathbf{3}) \\ \phi_{1s}(\mathbf{1})\chi_+(\mathbf{1}) & \phi_{1s}(\mathbf{2})\chi_+(\mathbf{2}) & \phi_{1s}(\mathbf{3})\chi_+(\mathbf{3}) \end{vmatrix} \quad (8-78)$$

Resulta ser que este determinante vale cero, pues su primera y tercera fila son idénticas. Ello va a ocurrir cada vez que la función orbital (caracterizada por n, l, m) y la función de espín (caracterizada por m_s) coincidan para un par de electrones.

En forma sintética, podemos escribir el determinante (8-78) como en el problema 8.10, es decir,

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) = |1s\uparrow 1s\downarrow 1s\uparrow| = 0$$

Una función de onda que vale cero para cualquier conjunto de coordenadas $\{\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}\}$ es inaceptable, pues indica que la densidad de probabilidad para la posición de los electrones es nula. *Concluimos que no pueden construirse funciones de onda antisimétricas cuando un par de electrones están descritos por el mismo conjunto de cuatro números cuánticos $\{n, l, m, m_s\}$.* Este principio, derivado del de antisimetría, es conocido como *principio de exclusión de Pauli*, al que ya se hizo referencia en el capítulo 5, sección 5.1.3.

Intentar violar el principio de Pauli lleva a la situación absurda del determinante (8-78): a construir una supuesta función de onda que no es más que la función cero.

Así, dos electrones para los que se escoja la misma descripción orbital (n, l y m sean iguales), deben tener espines opuestos ($m_{s1} = 1/2$ y $m_{s2} = -1/2$). *Los cuatro números cuánticos n, l, m y m_s deben ser diferentes para cada uno de los electrones del átomo.*

Por tanto, en el litio no tenemos otra salida que echar mano del orbital $2s$ (u otro) y pensar en que su estado basal está descrito por la configuración $(1s)^2(2s)^1$. Esta es una *configuración de capa abierta*, pues el espín del electrón $2s$

⁷ El factor de normalización es $\frac{1}{\sqrt{6}}$, pues resultan seis los términos del desarrollo de un determinante 3×3 .

tiene dos maneras de escogerse, lo que hace posible la construcción de dos funciones tipo determinante:

$$\Psi_1 = \begin{vmatrix} \uparrow & 2s \\ \uparrow\downarrow & 1s \\ 1s\uparrow & 1s\downarrow & 2s\uparrow \end{vmatrix} \quad (8-79)$$

$$\Psi_2 = \begin{vmatrix} \downarrow & 2s \\ \uparrow\downarrow & 1s \\ 1s\uparrow & 1s\downarrow & 2s\downarrow \end{vmatrix} \quad (8-80)$$

Ejemplo 8.8

- a) Desarrolle el determinante (8-79).
- b) Agrupe términos del desarrollo en a) para demostrar que la función de onda del litio puede escribirse como

$$\Psi_1(1, 2, 3) = \Psi_{\text{He}}(1, 2)\phi_{2s}(3)\chi_+(3) - \Psi_{\text{He}}(1, 3)\phi_{2s}(2)\chi_+(2) + \Psi_{\text{He}}(2, 3)\phi_{2s}(1)\chi_+(1)$$

donde Ψ_{He} es la función del estado basal del helio, el singulete 1S de (8-38).

- c) Sabiendo que Ψ_{He} es una función propia de los momentos angulares orbitales y del espín de dos electrones, con $L = 0$, $M_L = 0$, $S = 0$ y $M_S = 0$, demuestre que la función en b) corresponde a un 2S .

Solución

$$\begin{aligned} a) \quad \Psi_1(1, 2, 3) &= \begin{vmatrix} 1s\uparrow(1) & 1s\uparrow(2) & 1s\uparrow(3) \\ 1s\downarrow(1) & 1s\downarrow(2) & 1s\downarrow(3) \\ 2s\uparrow(1) & 2s\uparrow(2) & 2s\uparrow(3) \end{vmatrix} \\ &= 1s\uparrow(1)1s\downarrow(2)2s\uparrow(3) + 1s\downarrow(1)2s\uparrow(2)1s\uparrow(3) + \\ &+ 2s\uparrow(1)1s\uparrow(2)1s\downarrow(3) - 1s\downarrow(1)1s\uparrow(2)2s\uparrow(3) - \\ &- 1s\uparrow(1)2s\uparrow(2)1s\downarrow(3) - 2s\uparrow(1)1s\downarrow(2)1s\uparrow(3) \end{aligned}$$

- b) Al separar las partes orbitales y de espín, el primero y cuarto términos pueden escribirse

$$1s(1)1s(2)[\uparrow(1)\downarrow(2) - \downarrow(1)\uparrow(2)]2s(3)\uparrow(3) = \Psi_{\text{He}}(2, 3)2s(3)\uparrow(3)$$

Con el segundo y quinto términos se obtiene

$$-1s(1)1s(3)[\uparrow(1)\downarrow(3) - \uparrow(3)\downarrow(1)]2s(2)\uparrow(2) = -\Psi_{\text{He}}(1, 3)2s(2)\uparrow(2)$$

Finalmente, con el tercero y el sexto alcanzamos

$$1s(2)1s(3)[\uparrow(2)\downarrow(3) - \downarrow(2)\uparrow(3)]2s(1)\uparrow(1) = \Psi_{\text{He}}(2, 3)2s(1)\uparrow(1)$$

con lo que se termina la demostración.

- c) Para tres electrones, el operador \hat{L}_z toma la forma:

$$\hat{L}_z = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2} + \hat{L}_{z3}$$

Aplicándolo sobre la función en *b*) obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \Psi_1 &= (\hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2} + \hat{L}_{z_3})[\Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})2s^\uparrow(\mathbf{3}) - \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{3})2s^\uparrow(\mathbf{2}) + \Psi_{\text{He}}(\mathbf{2}, \mathbf{3})2s^\uparrow(\mathbf{1})] \\ \hat{L}_z \Psi_1 &= 2s^\uparrow(\mathbf{3})(\hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2})\Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})\hat{L}_{z_3}[2s^\uparrow(\mathbf{3})] - \\ &\quad - 2s^\uparrow(\mathbf{2})(\hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_3})\Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{3}) - \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{3})\hat{L}_{z_2}[2s^\uparrow(\mathbf{2})] + \\ &\quad + 2s^\uparrow(\mathbf{1})(\hat{L}_{z_2} + \hat{L}_{z_3})\Psi_{\text{He}}(\mathbf{2}, \mathbf{3}) + \Psi_{\text{He}}(\mathbf{2}, \mathbf{3})\hat{L}_{z_1}[2s^\uparrow(\mathbf{1})] \end{aligned}$$

Los términos 1, 3 y 5 son cero, pues $\Psi_{\text{He}}(\mathbf{i}, \mathbf{j})$ es propia de $\hat{L}_{z_i} + \hat{L}_{z_j}$ con valor propio $M_L \hbar$ y $M_L = 0$. Por tanto, es el electrón 2*s* el que decide. En este caso, por tratarse de un orbital *s*, $\hat{L}_{z_i}2s(\mathbf{i}) = 0$, pues $m_l = 0$ para $l = 0$. Por lo que los términos 2, 4 y 6 también son cero, y entonces $M_L = 0$. Una demostración enteramente similar puede desarrollarse para el operador del espín $\hat{S}_z = (\hat{S}_{z_1} + \hat{S}_{z_2} + \hat{S}_{z_3})$, pero, en este caso, aunque los electrones 1*s* nuevamente no contribuyen, los términos 2, 4 y 6 sí sobreviven:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \Psi_1 &= \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})2s(\mathbf{3})\hat{S}_{z_3}[\uparrow(\mathbf{3})] - \\ &\quad - \Psi_{\text{He}}(\mathbf{1}, \mathbf{3})2s(\mathbf{2})\hat{S}_{z_2}[\uparrow(\mathbf{2})] + \\ &\quad + \Psi_{\text{He}}(\mathbf{2}, \mathbf{3})2s(\mathbf{1})\hat{S}_{z_1}[\uparrow(\mathbf{1})] \end{aligned}$$

y como

$$S_{z_i}[\uparrow(\mathbf{i})] = \frac{1}{2} \hbar \uparrow(\mathbf{i})$$

tenemos

$$\hat{S}_z \Psi_1 = \frac{1}{2} \hbar \Psi_1$$

por lo que

$$M_S = \frac{1}{2}$$

Ya que $M_L = 0$, inducimos que $L = 0$, y como $M_S = 1/2$, es lógico que $S = 1/2$, pues en este caso, M_S puede tomar cualquiera de los dos valores $M_S = 1/2, -1/2$. El signo + corresponde a Ψ_1 y el - a la función Ψ_2 . Concluimos, por tanto, que este par de funciones forman el término 2S del litio.

La moraleja del ejemplo 8.8 es que:

1) Las funciones tipo determinante de Slater siempre son propias de los operadores \hat{L}_z y \hat{S}_z , con eigenvalores (siendo $\hbar = 1$ en unidades atómicas):

$$M_L = \sum_i m_i \tag{8-81}$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} \tag{8-82}$$

2) Los electrones que constituyen el core interior del átomo, que confor-

8.3.2 Términos espectroscópicos. Acoplamiento Russell-Saunders

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

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

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

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

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

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

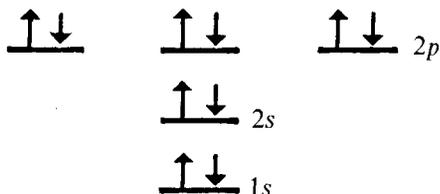
Por otra parte, un *microestado* es el conjunto de las cuartetos (n_i, l_i, m_i, m_{s_i}) de los n electrones del átomo:

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

Para la configuración dada del neón tenemos un único microestado:

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

que puede representarse esquemáticamente como



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

En esta sección daremos respuesta a las preguntas siguientes:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{Electrón 1} & \text{ ——— } n_1 = 2, l_1 = 0 \\ \text{Electrón 2} & \text{ ——— } n_2 = 2, l_2 = 1 \end{aligned}$$

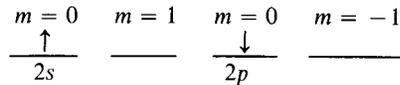
Para conocer el número de microestados posibles, debemos conocer los valores factibles de m y m_s para cada electrón. Por ejemplo, para el primero es forzoso que $m_1 = 0$, pero m_{s_1} puede valer $+1/2$ o $-1/2$, o sea, que existen dos posibilidades. Para el segundo electrón, m_2 puede ser $+1$, 0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

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

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

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

Respuesta Uno de ellos es



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

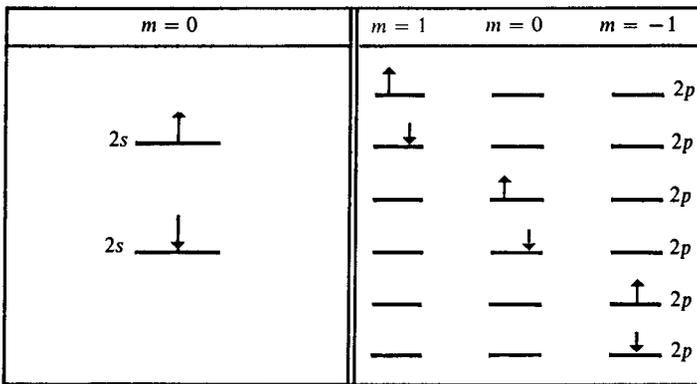
$$\Omega = 2(2l + 1) \tag{8-84}$$

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

Cuando se tengan, como en el ejemplo 8.10, dos o más subniveles ocupados con un electrón, el número total de microestados debe calcularse multiplicando las correspondientes frecuencias (8-84). Es decir, para la configuración $(n_1l_1)^1(n_2l_2)^1$ tenemos

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

microestados.



(a)

(b)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

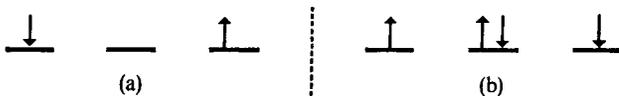


Figura 8.15 El microestado en (a) es uno de los posibles para la configuración $(2p)^2$. Colocando huecos vacíos donde hay electrones en (a) y electrones donde en (a) hay huecos, se genera el microestado (b) correspondiente a la configuración $(2p)^4$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Existen, por tanto, 120 microestados para esta configuración.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

y

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

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

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

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

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

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

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

$$\Omega_{1D} = 5$$

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

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

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

Una vez cancelados los estados del primer término, procede otra vez la identificación del microestado con mayor valor de M_L . En nuestro caso, los microestados ②, ④ y ⑤ tienen $M_L = 1$, pero escogemos el ② por tener $M_S = 1$. Estos valores máximos de

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

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

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

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

$$\Omega_{3P} = (3)(3) = 9$$

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

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

$$\Omega_{1S} = 1$$

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

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

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

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

Solución Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo anterior:

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

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

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

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

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

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

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

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

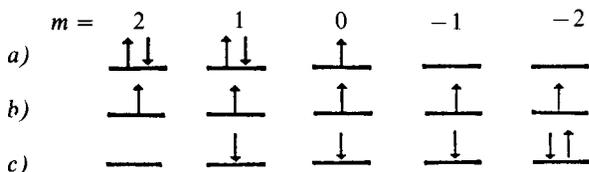
Respuesta $^1P, ^2D, ^2P, ^2S$.

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

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

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

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

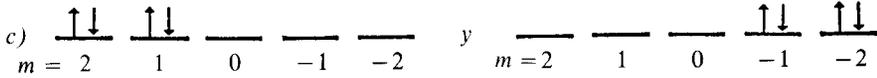


Respuesta a) 2I b) 6S c) 4G

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

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

Respuesta



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

Respuesta

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

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

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

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

Por otra parte,

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

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

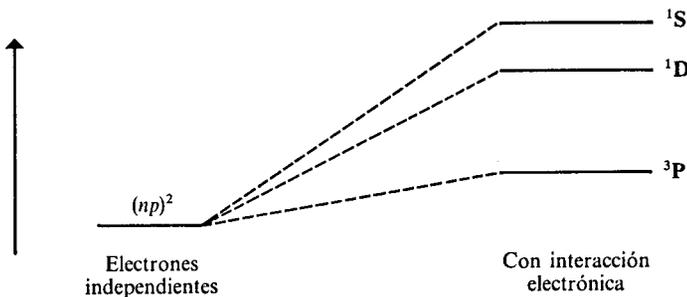


Figura 8.20 Desdoblamiento energético de los términos correspondientes a la configuración $(np)^2$.

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

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

¿Existe una violación a las reglas de Hund?

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

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

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

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

Solución

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

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

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

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

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

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

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

$$J = 2, 1, 0$$

Así, los términos espectroscópicos que se generan son:

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

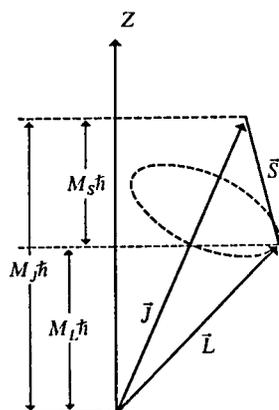


Figura 8.21 Cuando la interacción magnética entre el momento angular orbital, \vec{L} , y el del espín, \vec{S} , del átomo se incluyen en el hamiltoniano, ambos vectores dejan de ser «constantes de movimiento». Debido a ello, precesan alrededor de su resultante, el vector de momento angular total, \vec{J}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

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

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

$$\Omega_J = 2J + 1$$

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

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

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

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

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

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

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

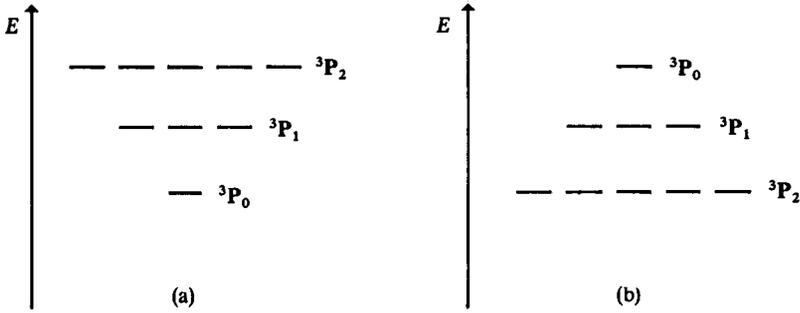


Figura 8.22 El orden (a) ocurrirá si el 3P proviene de una configuración $(2p)^2$ y el (b) para una $(2p)^4$, pues la mitad de los electrones que puede tener la subcapa $2p$ es de 3.

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

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

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

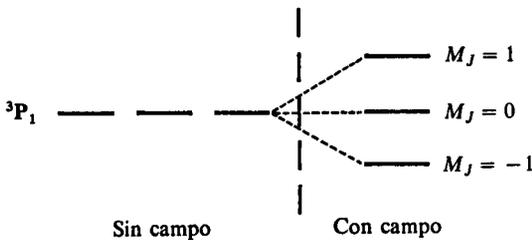


Figura 8.23 Desdoblamiento de los estados del término 3P_1 en presencia de un campo magnético externo.

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

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

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

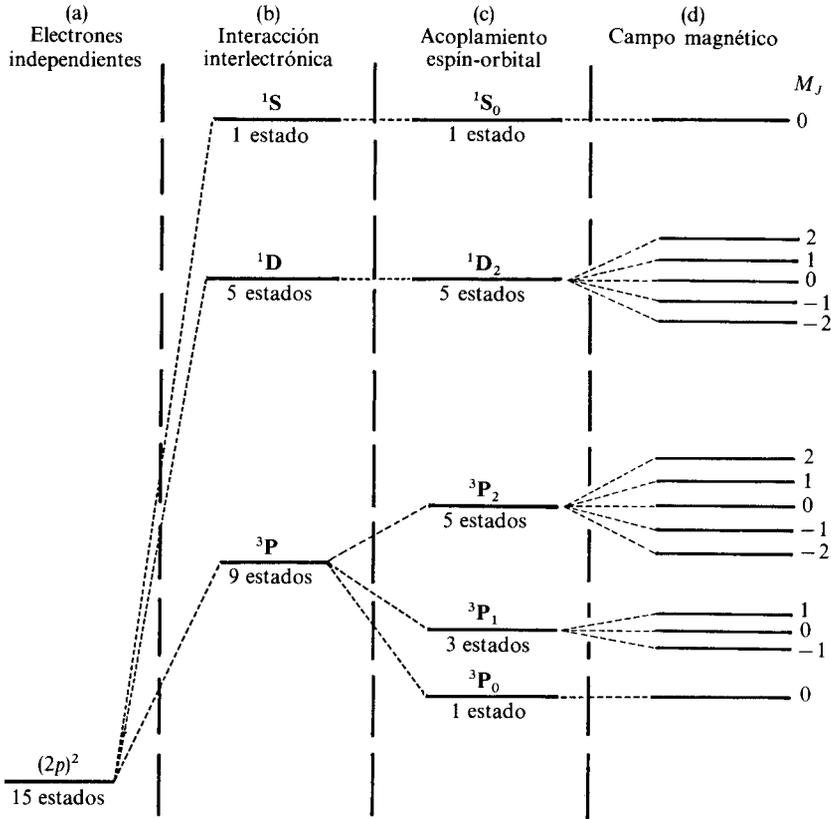


Figura 8.24 Dependiendo del hamiltoniano que se emplee (modelo de átomo) resultan diferentes descripciones de los estados, con números cuánticos característicos y energías atómicas diferentes en cada uno. He aquí el ejemplo de un átomo con configuración de valencia $(2p)^2$. En (d) la separación de los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

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

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

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

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

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

8.3.3 De vuelta al principio de construcción

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

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

Principio de construcción progresiva

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

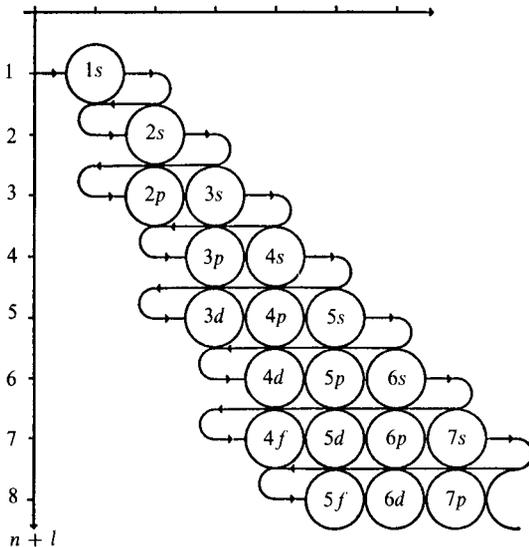


Figura 8.25(a) De arriba hacia abajo crece el valor de $(n + l)$. Los orbitales en la misma fila tienen idéntica suma $(n + l)$, pero debe llenarse primero el de menor *n*; o sea, el que está más a la izquierda.

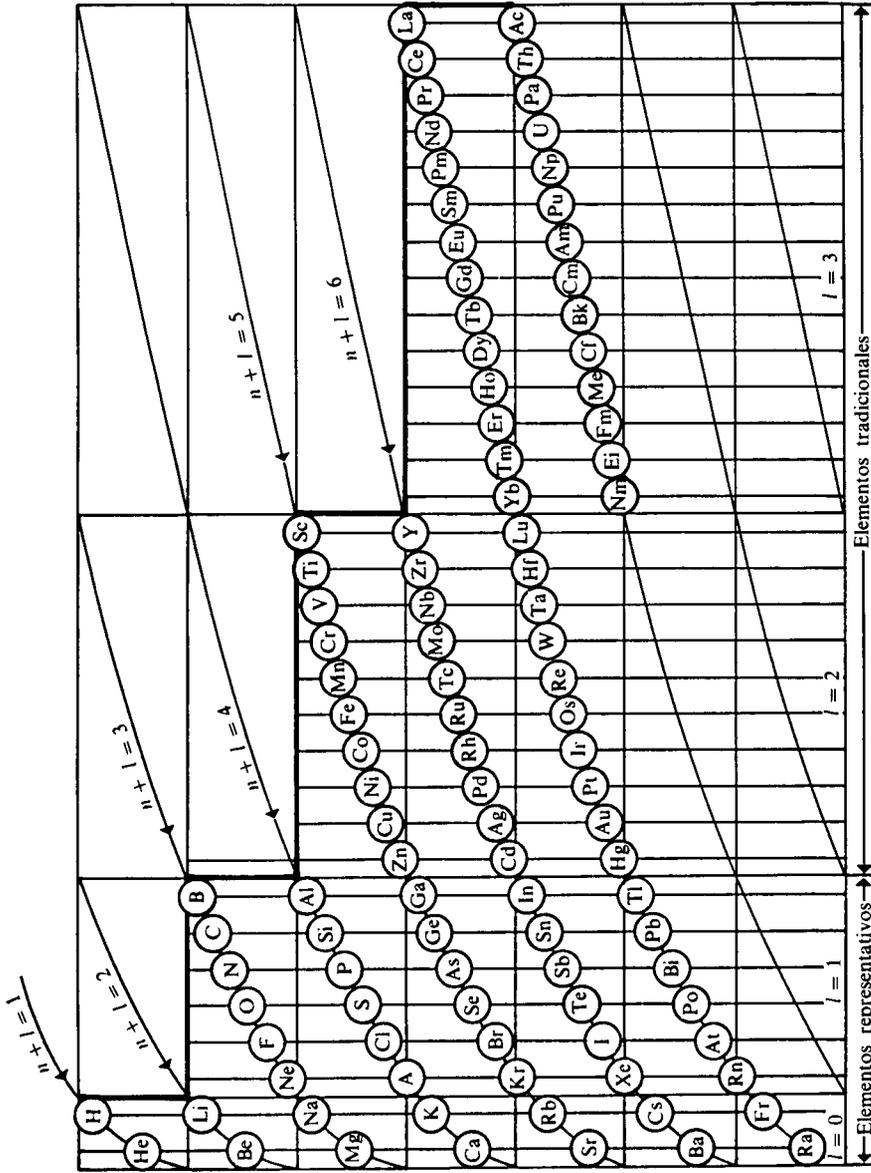


Figura 8.25(b) Tabla periódica construida siguiendo la regla de la diagonal por J. Keller. En esta disposición, las tierras raras y los actínidos no aparecen, como en otras tablas, en forma de un añadido o como un «doblez». Note los aún no reconocidos símbolos de los últimos elementos en esa fecha (1958).

Z	ATOMO	CONFIGURACION
1	H	1s ¹
2	He	1s ²
3	Li	He: 2s
4	Be	He: 2s ²
5	B	He: 2s ² 2p
6	C	He: 2s ² 2p ²
7	N	He: 2s ² 2p ³
8	O	He: 2s ² 2p ⁴
9	F	He: 2s ² 2p ⁵
10	Ne	He: 2s ² 2p ⁶
11	Na	Ne: 3s ¹
12	Mg	Ne: 3s ²
13	Al	Ne: 3s ² 3p
14	Si	Ne: 3s ² 3p ²
15	P	Ne: 3s ² 3p ³
16	S	Ne: 3s ² 3p ⁴
17	Cl	Ne: 3s ² 3p ⁵
18	Ar	Ne: 3s ² 3p ⁶
19	K	Ar: 4s ¹
20	Ca	Ar: 4s ²
21	Sc	Ar: 4s ² 3d
22	Ti	Ar: 4s ² 3d ²
23	V	Ar: 4s ² 3d ³
24	Cr	Ar: 4s ¹ 3d ⁵
25	Mn	Ar: 4s ² 3d ⁵
26	Fe	Ar: 4s ² 3d ⁶
27	Co	Ar: 4s ² 3d ⁷
28	Ni	Ar: 4s ² 3d ⁸
29	Cu	Ar: 4s ¹ 3d ¹⁰
30	Zn	Ar: 4s ² 3d ¹⁰
31	Ga	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p
32	Ge	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
33	As	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
34	Se	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
35	Br	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
36	Kr	Ar: 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶
37	Rb	Kr: 5s ¹
38	Sr	Kr: 5s ²
39	Y	Kr: 5s ² 4d
40	Zr	Kr: 5s ² 4d ²
41	Nb	Kr: 5s4d ⁴
42	Mo	Kr: 5s4d ⁵
43	Te	Kr: 5s ² 5d ⁵
44	Ru	Kr: 5s4d ⁷
45	Rh	Kr: 5s4d ⁸
46	Pd	Kr: 4d ¹⁰
47	Ag	Kr: 5s4d ¹⁰
48	Cd	Kr: 5s ² 4d ¹⁰
49	In	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p
50	Sn	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
51	Sb	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ³
52	Te	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴

Z	ATOMO	CONFIGURACION
53	I	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
54	Xe	Kr: 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶
55	Cs	Xe: 6s ¹
56	Ba	Xe: 6s ²
57	La	Xe: 6s ² 5d
58	Ce	Xe: (6s ² 4f5d)
59	Pr	Xe: (6s ² 4f ³)
60	Nd	Xe: 6s ² 4f ⁴
61	Pm	Xe: (6s ² 4f ⁵)
62	Sm	Xe: 6s ² 4f ⁶
63	Eu	Xe: 6s ² 4f ⁷
64	Gd	Xe: 6s ² 4f ⁷ 5d
65	Tb	Xe: (6s ² 4f ⁹)
66	Dy	Xe: (6s ² 4f ¹⁰)
67	Ho	Xe: (6s ² 4f ¹¹)
68	Er	Xe: (6s ² 4f ¹²)
69	Tm	Xe: 6s ² 4f ¹³
70	Yb	Xe: 6s ² 4f ¹⁴
71	Lu	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d
72	Hf	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ²
73	Ta	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ³
74	W	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴
75	Re	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵
76	Os	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶
77	Ir	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
78	Pt	Xe: 6s4f ¹⁴ 5d ⁹
79	Au	Xe: 6s4f ¹⁴ 5d ¹⁰
80	Hg	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
81	Tl	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p
82	Pb	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²
83	Bi	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³
84	Po	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴
85	At	Xe: (6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵)
86	Rn	Xe: 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶
87	Fr	Rn: (7s ¹)
88	Ra	Rn: 7s ²
89	Ac	Rn: 7s ² 6d
90	Th	Rn: 7s ² 6d ²
91	Pa	Rn: (7s ² 5f ² 6d)
92	U	Rn: 7s ² 5f ³ 6d
93	Np	Rn: (7s ² 5f ⁴ 6d)
94	Pu	Rn: (7s ² 5f ⁶)
95	Am	Rn: (7s ² 5f ⁷)
96	Cm	Rn: (7s ² 5f ⁷ 6d)
97	Bk	Rn: (7s ² 5f ⁹)
98	Cf	Rn: (7s ² 5f ¹⁰)
99	Es	Rn: (7s ² 5f ¹¹)
100	Fm	Rn: (7s ² 5f ¹²)
101	Md	Rn: (7s ² 5f ¹³)
102	No	Rn: (7s ² 5f ¹⁴)
103	Lw	Rn: (7s ² 5f ¹⁴ 6d)

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

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

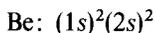
En la tabla 8.6 presentamos las configuraciones basales verificadas experimentalmente de los 103 elementos con símbolo químico aceptado.

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

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

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

El principio de construcción indica que su configuración basal es la



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

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

que corresponde a un 1S .

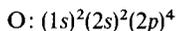
La pregunta que se antoja es ¿por qué es ésta la función de onda que minimiza la energía y no cualquiera de otra configuración? Desde luego, para el berilio podemos construir una infinidad de determinantes a partir de otras tantas configuraciones, entre otras las de la tabla 8.7.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Respuesta a) 5F_5 b) 5D_4

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

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

8.3.4 La energía total electrónica

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

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

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

donde

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^{1/2} - \frac{Z}{r_i} \quad (8-93)$$

contiene a la energía cinética y la atracción nuclear para cada electrón.

Las funciones-determinante del tipo (8-83) no son sino soluciones aproximadas a

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

En realidad, son soluciones a un modelo de átomo más simple que el que representa (8-92): el que aparece al reemplazar los términos de repulsión electrónica por otras expresiones. A continuación discutiremos estas aproximaciones partiendo de las más simples.

1) Electrones independientes

En este caso, simplemente se ignora la repulsión $\sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} = 0$.

Los electrones se mueven independientemente, sintiendo sólo la atracción de los Z protones en el núcleo. Al igual que para el helio, ecuación (8-32), la función de onda de este modelo resulta ser un producto de funciones mono-electrónicas

$$\Psi^{\text{Sc}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \prod_{i=1}^n \phi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{i}) \quad (8-94)$$

que se obtiene al resolver el problema hidrogenoide

$$h\phi_i = \mathcal{E}_i \phi_i \quad (8-95)$$

donde

$$\mathcal{E}_i = -\frac{Z^2}{2n_i^2} \quad (8-96)$$

y la energía total es la suma de los eigenvalores para los orbitales ocupados

$$E = \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i \quad (8-97)$$

Dentro de esta primera aproximación, los eigenvalores \mathcal{E}_i dependen sólo del número cuántico principal. Así, por ejemplo, las configuraciones $(1s)^2(2s)^1$ y $(1s)^2(2p)^1$ para el litio tendrían la misma energía total, pero menor, por ejemplo, que la correspondiente a $(1s)^2(3s)^1$ o $(1s)^1(2s)^2$. La regla de construcción indica que la primera configuración citada es la del estado basal, pero en este modelo no podemos discernir entre ella y la segunda.

PROBLEMA 8.33(a) Dentro de la aproximación de electrones independientes, indique qué configuraciones del boro resultarían degeneradas y cuál tendría la menor energía:

$$a) (1s)^2(2s)^1(2p)^1(3s)^1 \quad b) (1s)^2(2s)^2(2p)^1 \quad c) (1s)^2(2p)^3 \quad d) (1s)^2(2p)^2(3p)^1$$

Respuesta Serían degeneradas $a)$ y $d)$, así como $b)$ y $c)$.

2) Modelo de carga nuclear efectiva

J. C. Slater propuso, en 1930, representar la repulsión electrónica con un potencial de apantallamiento del tipo (8-47) mostrado para el helio. Debido a que conforme se encuentran más cerca del núcleo los electrones sienten un menor apantallamiento, Slater propuso una diferente constante pantalla σ para cada electrón. Así, el hamiltoniano modelo toma entonces la forma

$$H = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \frac{(Z - \sigma_i)}{r_i} \tag{8-98}$$

$$Z^* = Z - \sigma_i \tag{8-99}$$

correspondería a la carga nuclear efectiva de cada electrón.

Asimismo, Slater formuló una serie de reglas empíricas para determinación aproximada de σ_i , que enumeramos a continuación:

Cálculo de la constante pantalla del i -ésimo electrón dada una configuración:

a) Una vez escrita la configuración electrónica de que se trate, reescribala con el agrupamiento

(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p)...

b) Identifique el grupo del electrón i -ésimo y obtenga σ_i como la suma de las siguientes contribuciones:

1-) 0.0 por cada electrón a la derecha.

2-) 0.35 por cada electrón adicional en el mismo grupo que se encuentra el i -ésimo⁹.

3a-) Si i es un electrón s o p , 0.85 por cada electrón en los grupos con $n = n_i - 1$, 1.00 por todos los electrones más a la izquierda.

3b-) Si i es un electrón d o f , 1.00 por cada electrón a la izquierda del grupo i .

Ejemplo 8.22 Calcule la carga nuclear efectiva para un electrón de valencia de todos los elementos del segundo periodo de la tabla periódica.

Solución En el segundo periodo de la tabla periódica se presentan ocho elementos: Li, Be, B, C, N, O, F y Ne. El electrón de valencia de todos ellos tiene el mismo número cuántico principal $n = 2$. Sin embargo, Li y Be difieren porque $l = 0$, mientras que en el resto $l = 1$. Para calcular Z^* debemos seguir las reglas de Slater.

Elemento	Configuración electrónica	Configuración de Slater
Li	1s ² 2s ¹	(1s) ² (2s2p) ¹
Be	1s ² 2s ²	(1s) ² (2s2p) ²
B	1s ² 2s ² 2p ¹	(1s) ² (2s2p) ³
C	1s ² 2s ² 2p ²	(1s) ² (2s2p) ⁴
N	1s ² 2s ² 2p ³	(1s) ² (2s2p) ⁵
O	1s ² 2s ² 2p ⁴	(1s) ² (2s2p) ⁶
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	(1s) ² (2s2p) ⁷
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	(1s) ² (2s2p) ⁸

⁹ Excepto para el orbital 1s, en el que parece funcionar mejor 0.30.

La ecuación (8-99) nos indica cómo encontrar Z^* , para lo cual debemos calcular σ_i .

$$\begin{aligned}
 {}^3\text{Li}: & \quad Z^* = 3 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 2(0.85) = 1.70 \\
 & \quad Z^* = 3 - 1.7 = 1.3 \text{ protones} \\
 {}^4\text{Be}: & \quad Z^* = 4 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 1(0.35) + 2(0.85) = 2.05 \\
 & \quad Z^* = 4 - 2.05 = 1.95 \text{ protones} \\
 {}^5\text{B}: & \quad Z^* = 5 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 2(0.35) + 2(0.85) = 2.40 \\
 & \quad Z^* = 5 - 2.40 = 2.60 \text{ protones} \\
 {}^6\text{C}: & \quad Z^* = 6 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 3(0.35) + 2(0.85) = 2.75 \\
 & \quad Z^* = 6 - 2.75 = 3.25 \text{ protones} \\
 {}^7\text{N}: & \quad Z^* = 7 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 4(0.35) + 2(0.85) = 3.10 \\
 & \quad Z^* = 7 - 3.10 = 3.90 \text{ protones} \\
 {}^8\text{O}: & \quad Z^* = 8 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 5(0.35) + 2(0.85) = 3.45 \\
 & \quad Z^* = 8 - 3.45 = 4.55 \text{ protones} \\
 {}^9\text{F}: & \quad Z^* = 9 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 6(0.35) + 2(0.85) = 3.80 \\
 & \quad Z^* = 9 - 3.80 = 5.20 \text{ protones} \\
 {}^{10}\text{Ne}: & \quad Z^* = 10 - \sigma_i, \text{ donde } \sigma_i = 7(0.35) + 2(0.85) = 4.15 \\
 & \quad Z^* = 10 - 4.15 = 5.85 \text{ protones}
 \end{aligned}$$

Podemos tabular todos los resultados:

Elemento	Z	Z*
Li	3	1.3
Be	4	1.95
B	5	2.6
C	6	3.25
N	7	3.90
O	8	4.55
F	9	5.20
Ne	10	5.85

Queda claro que conforme el número atómico (Z) aumenta, Z^* también lo hace, pero es bien cierto que la atracción nuclear efectiva es menor que Z debido a la presencia de los otros electrones. Haber analizado este caso tendrá importancia para el siguiente capítulo, donde se estudiará la variación de las propiedades periódicas en función de Z^* .

PROBLEMA 8.33(b) Calcule la carga nuclear efectiva para un electrón de valencia de los elementos de la primera familia de la tabla periódica.

Respuesta Li: 1.3, Na: 2.2, K: 2.2, Rb: 2.2, Cs: 2.2 y Fr: 2.2

Ejemplo 8.23 Compare la carga nuclear efectiva de un electrón $3d$ del hierro con aquella de un electrón $4s$ del mismo elemento.

Solución La configuración electrónica del hierro ($Z = 26$) es:

Elemento	Configuración electrónica	Configuración de Slater
Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	$(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^6 (4s4p)^2$

Para un electrón 3d del hierro, σ_i se calcula utilizando las reglas 1, 2 y 3b de la siguiente forma:

$$\sigma_i = 2(0.0) + 5(0.35) + 18(1.0) = 19.75$$

y

$$Z^* = Z - \sigma_i = 26 - 19.75 = 6.25 \text{ protones}$$

Si ahora calculamos Z^* para un electrón 4s debemos utilizar las reglas 1, 2 y 3a:

$$\sigma_i = 1(0.35) + 14(0.85) + 10(1.0) = 22.25$$

y

$$Z^* = Z - \sigma_i = 26 - 22.25 = 3.75 \text{ protones}$$

De estos resultados es claro que, en promedio, los electrones en 3d están más cerca del núcleo (orbital más localizado), mientras que los electrones en 4s están, en promedio, más alejados (orbital menos localizado).

PROBLEMA 8.34(a) Analice la variación de Z^* de los elementos de la primera serie de transición, para un electrón en el orbital 4s y para un electrón en el orbital 3d.

Slater, para establecer estas reglas, introdujo unas funciones orbitales más simples que las hidrogenoides, conocidas como *orbitales tipo Slater*¹⁰. Estos no tienen nodos y, además de contener la constante pantalla, tienen un número cuántico efectivo n^* , que Slater determinó según la tabla 8.8.

n	n^*
1	1
2	2
3	3
4	3.6
5	4.0
6	4.2

Tabla 8.8 Valores del número cuántico efectivo de Slater según el valor de n del electrón.

El cálculo de la energía orbital, \mathcal{E}_i , se lleva a cabo en forma similar al de electrones independientes, pero usando los parámetros efectivos

$$\mathcal{E}_i^s = -\frac{Z^{*2}}{2n^{*2}} \tag{8-100}$$

¹⁰ La forma analítica de un orbital tipo Slater es

$$S_{n,l}(r) = (2\zeta)^n [2n!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

donde

$$\zeta = \frac{Z^*}{n^*} = \frac{Z - \sigma}{n^*} \text{ es el exponente.}$$

y para la energía total electrónica vuelve a usarse (8-97), es decir,

$$E^s = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i^s \quad (8-101)$$

Ejemplo 8.24 Utilizando los valores de Z del ejemplo 8.22, calcule la energía orbital $2s$ y $2p$ para los mismos elementos.

Elemento	Z^*
Li	1.3
Be	1.95
B	2.6
C	3.25
N	3.9
O	4.55
F	5.20
Ne	5.85

Sólo debemos utilizar la ecuación (8-100) para el cálculo. Entonces:

$$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{Li}) = -\frac{Z^{*2}}{2n^{*2}} = -\frac{(1.3)^2}{2(2)^2} = -0.2113 \text{ hartrees}$$

$$\mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{Be}) = -\frac{(1.95)^2}{2(2)^2} = -0.4753 \text{ hartrees}$$

Y así, similarmente, se obtiene

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{B}) &= -0.845 \text{ hartrees} & \mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{O}) &= -2.58 \text{ hartrees} \\ \mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{C}) &= -1.3203 \text{ hartrees} & \mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{F}) &= -3.38 \text{ hartrees} \\ \mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{N}) &= -1.901 \text{ hartrees} & \mathcal{E}_{2s, 2p}(\text{Ne}) &= -4.277 \text{ hartrees} \end{aligned}$$

De este ejemplo es claro que la degeneración $2s, 2p$ no se pierde. Es decir, utilizando el modelo de orbitales tipo Slater la energía para cierto n_i es igual para todos los orbitales s y p con ese n_i .

PROBLEMA 8.34 (b) Calcule la energía orbital $1s$ y total para los elementos del ejemplo 8.22.

Respuesta

\mathcal{E}_{1s} (hartrees)	E_{total} (hartrees)
Li: - 3.64	- 7.491
Be: - 6.845	- 14.64
B: - 11.045	- 24.625
C: - 16.245	- 37.771
N: - 22.445	- 54.395
O: - 29.645	- 74.77
F: - 37.845	- 99.35
Ne: - 47.045	- 128.306

En la figura 8.26 se presentan las energías orbitales $1s, 2s$ y $2p$ para los elementos del H al Ne, usando la aproximación de Slater.

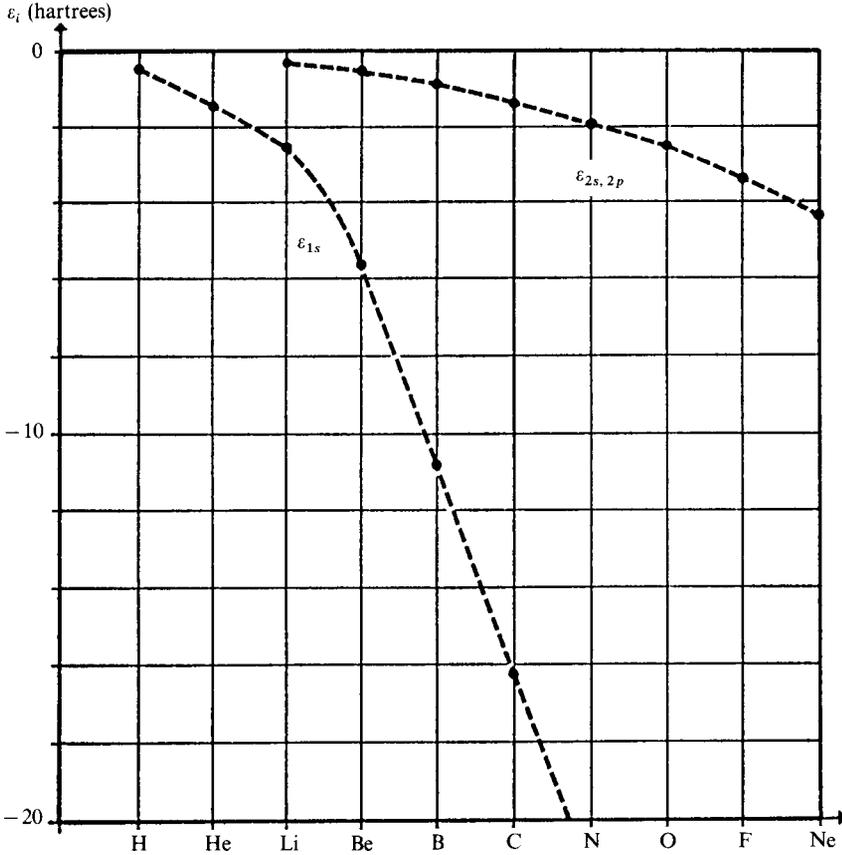


Figura 8.26 E_i , según la aproximación de carga nuclear efectiva de Slater, contra Z .

En 1963, cuando se contó con computadoras de alta velocidad, las constantes pantalla de Slater pudieron obtenerse variacionalmente y no semiempíricamente. Esto supone sugerir que cada electrón está descrito por una función orbital tipo Slater con cierto valor de Z_i^*/n_i , sustituir estos orbitales en una función determinante y encontrar el conjunto de Z_i^* que conduce a minimizar el valor esperado del hamiltoniano electrostático correcto del átomo (8-92). Este trabajo fue realizado por los italianos E. Clementi y D. L. Raimondi. Sus resultados se muestran en la tabla 8.9. Puede notarse que Z_i^* para electrones ns o np resultan diferentes.

A diferencia de Slater, el número cuántico n_i de cada electrón es entero y no un número cuántico efectivo. Una forma de estimar el valor de la energía orbital sería similar a la de Slater, (8-100), es decir:

$$\epsilon_i^{CR} = -\frac{Z_i^{*2}}{2n_i} \tag{8-102}$$

Z	ATOMO	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
1	H	1.000										
2	He	1.688										
3	Li	2.691	1.279									
4	Be	3.685	1.912									
5	B	4.680	2.576	2.421								
6	C	5.673	3.217	3.136								
7	N	6.665	3.847	3.834								
8	O	7.658	4.492	4.453								
9	F	8.650	5.128	5.100								
10	Ne	9.642	5.758	5.758								
11	Na	10.626	6.571	6.802	2.507							
12	Mg	11.619	7.392	7.826	3.308							
13	Al	12.591	8.214	8.963	4.117	4.066						
14	Si	13.575	9.020	9.945	4.903	4.285						
15	P	14.558	9.825	10.961	5.642	4.886						
16	S	15.541	10.629	11.977	6.367	5.482						
17	Cl	16.524	11.430	12.993	7.068	6.116						
18	Ar	17.508	12.230	14.008	7.757	6.764						
19	K	18.490	13.006	15.027	8.680	7.726	3.495					
20	Ca	19.473	13.776	16.041	9.602	8.658	4.398					
21	Sc	20.457	14.574	17.055	10.340	9.406	4.632	7.120				
22	Ti	21.441	15.377	18.065	11.033	10.104	4.817	8.141				
23	V	22.426	16.181	19.073	11.709	10.785	4.981	8.983				
24	Cr	23.414	16.984	20.075	12.368	11.466	5.133	9.757				
25	Mn	24.396	17.794	21.084	13.018	12.109	5.283	10.528				
26	Fe	25.381	18.599	22.089	13.676	12.778	5.434	11.180				
27	Co	26.367	19.405	23.092	14.322	13.435	5.576	11.855				

De igual forma, la energía total se aproximaría como una suma de las orbitales para cada electrón:

$$E^{\text{CR}} = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i^{\text{CR}} \quad (8-103)$$

Ejemplo 8.25 Calcule la energía total del berilio utilizando la ecuación (8-103).

Solución Es necesario obtener los valores de Z_i^* de la tabla 8.9 para todos los orbitales del átomo de berilio. Es decir, $Z_{1s}^* = 3.685$ y $Z_{2s}^* = 1.912$. Trabajamos entonces con la ecuación (8-102) para calcular las energías orbitales:

$$\mathcal{E}_{1s}^{\text{CR}} = -\frac{(3.685)^2}{2(1)^2} = -6.7896 \text{ hartrees}$$

$$\mathcal{E}_{2s}^{\text{CR}} = -\frac{(1.912)^2}{2(2)^2} = -0.4569 \text{ hartrees}$$

La energía total se obtiene mediante (8-103):

$$E^{\text{CR}} = 2(-6.7896) + 2(-0.4569) = -14.493 \text{ hartrees}$$

Hay que insistir en que los datos de carga nuclear efectiva de la tabla de Clementi y Raimondi se refieren a exponentes de orbitales tipo Slater obtenidos variacionalmente. Como tales, sólo representan el apantallamiento promedio que siente cada electrón y no su variación respecto a la distancia al núcleo, efecto que se presentó para el helio en la figura 8.5.

La degeneración s - p se rompe en este esquema. Ahora bien, $Z_{2s}^* > Z_{2p}^*$ para los átomos ligeros, lo que es congruente con el principio de construcción. Sin embargo, para átomos más pesados esta relación se invierte.

El modelo de carga nuclear efectiva fija para cada electrón es ampliamente usado por los químicos. No obstante, para alcanzar mejores resultados en la descripción electrónica de los átomos es necesario emplear un método mecánico cuántico más refinado, donde, de alguna forma, esté representado un apantallamiento dependiente de la distancia al núcleo.

3) Método de campo autoconsistente de Hartree-Fock

El método de campo autoconsistente, originado por Hartree en 1927, fue mejorado por Fock en 1930. Este es, sin duda, el método óptimo dentro de la aproximación orbital. La idea central consiste en considerar una función de onda de tipo determinante de Slater, como la (8-83), y buscar el conjunto de orbitales $\{\phi_i\}$ que minimice el valor esperado del hamiltoniano electrónico del átomo (8-92), como lo plantea el método variacional de la ecuación (8-42).

Resulta ser que la condición que deben satisfacer los orbitales ϕ_i es la solución de la llamada ecuación de Hartree-Fock:

$$i = 1, 2, \dots, n \quad ; \quad \hat{\mathcal{F}} \phi_i = \mathcal{E}_i \phi_i \quad (8-104)$$

En esta ecuación monoeléctronica, el operador de Fock, $\hat{\mathcal{F}}$, contiene términos de energía cinética y atracción nuclear, además de dos términos electrostáticos. Uno es de repulsión coulombica entre electrones y otro de intercambio, que ya

mencionamos para el helio en la sección 8.2.7, y surge al considerar una función de onda total consistente con el principio de Pauli. Para una configuración de capa cerrada, el operador de Fock es

$$\hat{\mathcal{F}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{j=1}^N 2 \int \phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{2}) dV_2 - \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{ij} \phi_j(\mathbf{2}) dV_2 \quad (8-105)$$

El operador \hat{P}_{ij} intercambia los subíndices i y j de todo lo que está a su derecha, por lo que ese término se conoce como de intercambio. Podemos reescribir el operador de Fock como

$$\hat{\mathcal{F}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{\text{ef}} \quad (8-106)$$

Lo único que deseamos enfatizar es que el potencial efectivo coulombico y de intercambio contiene las distribuciones de carga de los $n - 1$ electrones restantes, lo cual complica enormemente la solución de (8-104), pues es necesario conocer las funciones orbitales ϕ_j de los otros electrones para obtener ϕ_i . De igual forma, es necesario conocer ϕ_i para obtener cualquiera de las ϕ_j . La salida a este círculo la sugirió Hartree. El proceso es iterativo:

- a) Se selecciona un primer conjunto aproximado de funciones orbitales aproximados: $\phi_j^{(1)}$, $j = 1, 2, \dots, N$.
- b) Se calcula el efecto que sobre un electrón, digamos el i , tienen los demás electrones. Para ello, se sustituyen los $\phi_j^{(1)}$ en (8-105) y se resuelve (8-104). Con ello se mejora la descripción del orbital i , que se transforma en $\phi_i^{(2)}$. Esto se repite para cada orbital $i = 1, 2, \dots, N$.

El nuevo conjunto de orbitales es «mejor» que el anterior, y el paso **b)** se repite (empleando este conjunto mejorado) cuantas veces sea necesario hasta que los orbitales de entrada y salida sean idénticos. En ese punto, se dice que contamos con un conjunto autoconsistente de orbitales, que resuelven las ecuaciones de Hartree-Fock (8-104), obteniéndose, asimismo, las energías orbitales \mathcal{E}_i .

Como es obvio, este proceso iterativo constituye una tarea monstruosa a realizar conforme crece el número de electrones en el sistema. En la década de los años de 1930, Hartree y su padre realizaron multitud de cálculos, que les consumieron muchos años. Hoy, esa labor puede hacerse, sin tanta posibilidad de error, con el empleo de un computador.

Slater pudo admirar (e intervino) en el desarrollo de la mecánica cuántica empleando el computador, y opinó, en 1972,

«La solución de la ecuación de Schroedinger ha avanzado afortunadamente lo suficiente, a través del uso de la computadora digital, que puede ser considerada, para la mayoría de los propósitos, como una técnica estandarizada.»

Desgraciadamente, sobre los métodos de campo autoconsistente no pueden plantearse ejemplos ni resolverse problemas en este texto. Ello sólo es factible a través de complejos programas de cálculo. Sin embargo, sí podemos presentar al lector algunos resultados notables de esos cálculos y algún otro aspecto complementario de la teoría.

Hay que recordar que las funciones orbitales son útiles para construir la función de onda del átomo empleando (8-83).

Aunque las ecuaciones de Fock son parecidas a la ecuación de Schroedinger monoeléctrica, es importante no confundir al operador de Fock, \hat{F} , con el del verdadero hamiltoniano multielectrónico, \hat{H} ; a las funciones orbitales $\{\phi_i\}$ con la función de onda del átomo, Ψ , y a las energías orbitales \mathcal{E}_i con la energía total $\langle E \rangle$.

Lo contrario lleva a equivocaciones interpretativas muy peligrosas. Vale la pena, entonces, insistir en estas diferencias.

Las distribuciones de probabilidad $\phi_i^*\phi_i$ representadas por los orbitales autoconsistentes guardan cierto parecido a las funciones de onda del hidrógeno, pero sus disparidades son significativas:

- *Las funciones del hidrógeno son verdaderos estados cuánticos*, pues provienen de resolver una ecuación de Schroedinger para un sistema aislado. En tanto, *los orbitales autoconsistentes no son funciones de onda*, pues no son solución de la ecuación de Schroedinger, sino de la de Hartree-Fock. Además, describen a un solo electrón bajo la influencia promedio de los demás y del núcleo, lo que no constituye un sistema aislado. El átomo completo sí posee una función de onda, Ψ , pero no los electrones individuales de él.
- A pesar de que los orbitales de Hartree-Fock se acostumbran identificar con «números cuánticos» n y l , no se refieren a ninguna variable dinámica cuantizada, como en el hidrógeno, por lo que *deben considerarse como simples etiquetas convenientes*. Las cantidades cuantizadas rigurosamente serían, en todo caso, el momento angular total del átomo y su componente en z , para los cuales aparecen los verdaderos números cuánticos J y M_J , pues *no hay cuantización de los momentos angulares individuales de los electrones*.
- Los eigenvalores del hidrógeno corresponden a energías atómicas donde hay degeneración para estados con igual n y diferente l . Mientras, *un eigenvalor orbital de Hartree-Fock no corresponde a un estado energético*, pues no es producto de resolver la ecuación de Schroedinger. Además, la degeneración en l se rompe, adquiriendo mayor eigenvalor el orbital con la mayor l . Por ejemplo, $\mathcal{E}_{4s} < \mathcal{E}_{4p} < \mathcal{E}_{4d} < \mathcal{E}_{4f}$, para $n = 4$.
- *El valor esperado de la energía total*

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV \quad (8-107)$$

en el método de campo autoconsistente no es simplemente la suma de eigenvalores orbitales, como en (8-97) y (8-101), sino que adquiere la forma siguiente para una configuración de capa cerrada:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{2N} \mathcal{E}_i - G \quad (8-108)$$

donde G , que representa la energía de repulsión, está dada por

$$G = \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (8-109)$$

Las cantidades J_{ij} y K_{ij} son integrales coulombicas y de intercambio, como las presentadas para el helio en (8-59) y (8-60).

- De acuerdo con una aproximación descubierta por Koopmans, el eigenvalor orbital de Hartree-Fock puede interpretarse como el negativo de la energía de ionización del electrón descrito por ese orbital:

$$I_i = -\mathcal{E}_i \quad (\text{Koopmans}) \quad (8-110)$$

Esta es toda la información que puede extraerse del eigenvalor orbital. Pretender que los eigenvalores indiquen el orden de energía en el que deben ser ocupados los orbitales siguiendo el principio de construcción es un gran error, como certificaremos más adelante.

En la figura 8.27 presentamos los cálculos empíricos de Slater, de 1955, para las energías orbitales 1s a 5s de los átomos del hidrógeno al bromo. Para ello, Slater aprovechó la aproximación de Koopmans (8-110) y datos experimentales de I_i . Cálculos modernos han demostrado todas las tendencias de la figura.

Allí puede observarse la ruptura de la degeneración en l , y otro hecho notable es que el eigenvalor orbital 4s está siempre por encima del 3d, por lo que insistimos en que las energías orbitales no marcan la pauta del principio de construcción. Este asunto 3d-4s hay que analizarlo desde la energía total (8-108), lo que tocaremos más adelante.

Para finalizar esta sección, presentamos la tabla 8.10, donde se muestran energías experimentales y teóricas para algunos términos de nitrógeno y oxígeno.

Debemos señalar que, en cálculos de campo autoconsistente, pueden obtenerse las energías de cada término. Los métodos más simples reportados previamente sólo permiten obtener valores de energía total para una configuración dada. Por ejemplo, en el problema 8.34 se obtuvieron -54.395 y -74.770 hartrees para estos átomos, usando las cargas nucleares efectivas de Slater. Estos datos son sólo comparables con los promedios (de la Tabla 8.10) para los tres términos mostrados. En pocas palabras, en el método de Hartree-Fock se rompe la degeneración de los términos correspondientes a una configuración dada.

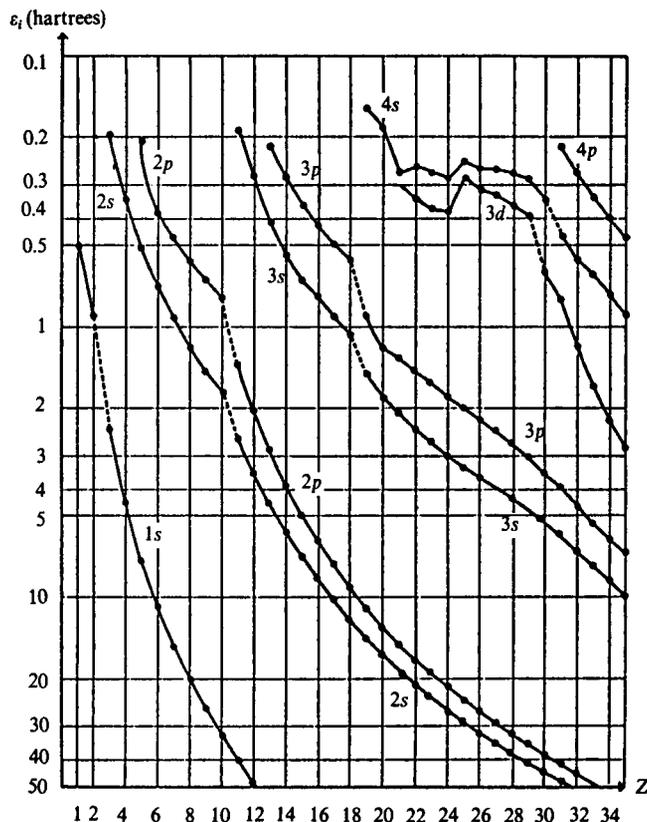


Figura 8.27 Energías orbitales para los átomos, estimadas por Slater en 1955 a partir de resultados experimentales.

N: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$		O: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$	
4S	-54.6136	3P	-75.1124
	(-54.4009)		(-74.8094)
2D	-54.5260	1D	-75.0405
	(-54.2962)		(-74.7292)
2P	-54.4822	1S	-74.9588
	(-54.2281)		(-74.6110)

Tabla 8.10 Energías totales de los átomos de N y O en sus configuraciones basales, en hartrees. Se presentan tanto los datos experimentales espectroscópicos, como los de un cálculo Hartree-Fock, entre paréntesis. (Tomada de M. Mizushima, Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Atomic Structure, Benjamin, Nueva York, 1970.)

8.3.5 Las funciones orbitales y la densidad electrónica

En esta sección presentaremos los resultados que se obtienen mediante un método autoconsistente. Hay que aclarar que no son exactamente los de Hartree-Fock, sino que hemos empleado un método un poco más simple, donde el último término del operador de Fock (8-105) se reemplaza por un promedio estadístico del intercambio. Las funciones orbitales aproximadas que resultan son, sin embargo, muy similares a las de Hartree-Fock.

En general, se acostumbra hacer una aproximación en el potencial efectivo que experimenta cada electrón: se considera dependiente sólo de la distancia al núcleo, r . En ese caso, las funciones orbitales adquieren la misma estructura que las del hidrógeno. O sea, consisten en una parte radial $R_{n,l}(r)$ y una angular, que es precisamente un armónico esférico $Y_{l,m}(\theta, \phi)$. Es decir,

$$\phi_i(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi), \text{ donde } i = \{n, l, m\}$$

quedando por determinar las funciones radiales, las que se obtienen del procedimiento autoconsistente.

Por tanto, cuando se aplica dicha aproximación, es lícito hablar de orbitales $1s$, $2s$, etc., aunque debe recalcarse que se trata, de cualquier manera, de una aproximación.

Para verificar la similitud con las funciones radiales hidrogenoides, se presentan, por ejemplo, en la figura 8.28, las funciones de distribución radial

$$f_{n,l}(r) = r^2 R_{n,l}^2(r)$$

para los orbitales $1s$, $2s$ y $2p$ del litio en su estado basal $(1s)^2(2s)^1$.

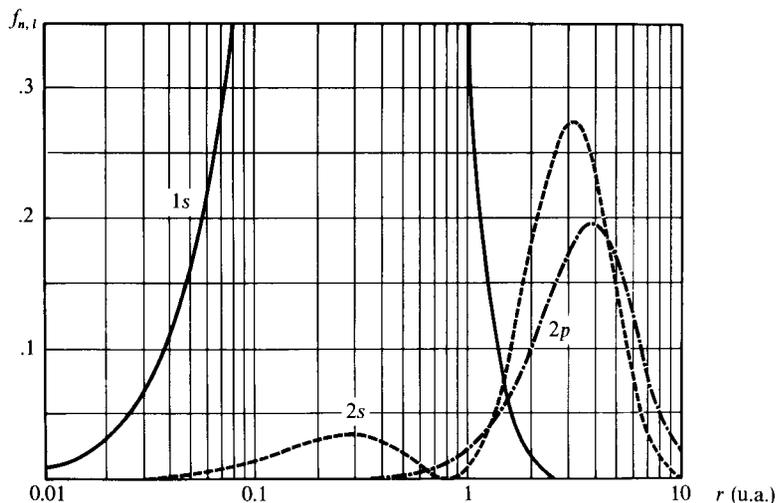


Figura 8.28 Funciones de distribución radial $1s$, $2s$ y $2p$ del litio. Las abscisas se tienen en escala logarítmica, por eso resulta que el área bajo la $1s$ (que sale de la escala) es mayor que para los otros dos.

Es fácil observar que la función $2s$ penetra más eficientemente que la $2p$ en la zona de mayor probabilidad para los electrones $1s$. Ello conduce, como se discutió para el helio, a que la configuración $(1s)^2(2s)^1$ tenga menor energía que la $(1s)^2(2p)^1$.

La *densidad electrónica* para un sistema con N electrones se define como N veces la densidad de probabilidad de encontrar algún electrón en el punto (r, θ, ϕ) de coordenadas, independientemente de la posición de los restantes $n - 1$ electrones. Esta función, $\rho(r, \theta, \phi)$, da una idea de la distribución electrónica en el átomo. Dentro de la aproximación orbital, cuando se emplea un determinante de Slater como función de onda, resulta ser que la densidad electrónica no es más que la suma de los cuadrados de los orbitales ocupados:

$$\rho(r, \theta, \phi) = \sum_{i=1}^N n_i |\phi_i|^2 \quad (8-111)$$

donde n_i es el número de electrones que ocupan el orbital i .

Similarmente, la *densidad radial electrónica* $\rho(r)$ representa N veces la probabilidad de encontrar algún electrón a una distancia r del núcleo, independientemente de los ángulos θ y ϕ , así como de la posición de los restantes $n - 1$ electrones. $\rho(r)$ se obtiene integrando la densidad electrónica respecto a los ángulos, y toma, por tanto, la forma simple

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N n_i f_{n,l}(r) \quad (8-112)$$

Para el litio, se muestra la densidad radial en la figura 8.29.

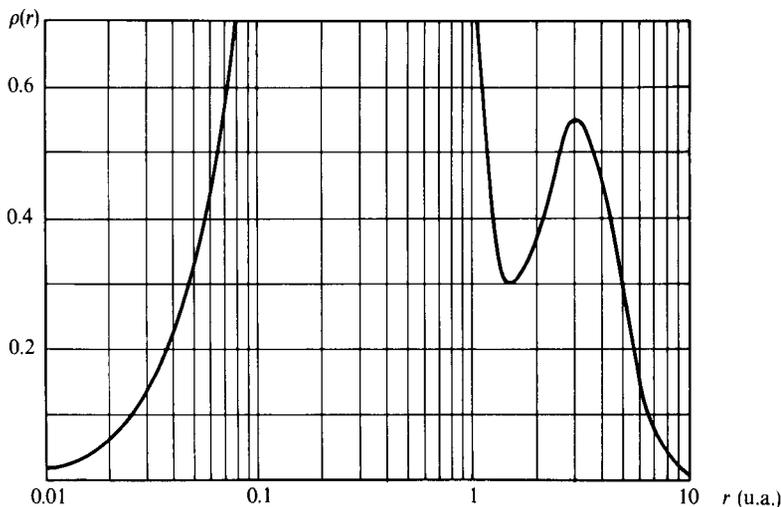


Figura 8.29 Densidad electrónica radial para la configuración $(1s)^2(2s)^1$ del litio, $\rho(r) = 2f_{1s}(r) + f_{2s}(r)$.

Las zonas del core y valencia son fácilmente observables en la figura. El primer máximo corresponde, esencialmente, a la distribución de los electrones 1s del core, muy cercanos al núcleo (de 0.1 a 1 unidad atómica). El segundo muestra fundamentalmente al electrón 2s, que se distribuye entre 1.5 y 10 unidades atómicas.

La estructura electrónica de los átomos polieletrónicos queda razonablemente representada por su densidad electrónica radial. Esta se muestra para la configuración basal del potasio y calcio en la figura 8.30.

Con el aumento de la carga nuclear, $Z = 19$ y 20 para K y Ca, los electrones 1s del core están ahora distribuidos a menor distancia del núcleo que en el caso del litio.

Esta «contracción» de los orbitales conforme aumenta el número atómico es claramente mostrada en las figuras 8.31 y 8.32.

El orbital 3s es el último ocupado en el sodio ($Z = 11$); por eso aparece distribuido en la zona de valencia, por encima de 2 unidades atómicas. En el fósforo, con $Z = 15$, ha penetrado un poco hacia el núcleo. Finalmente, en K y Ca se encuentra en la zona del core. Algo similar puede observarse para el orbital 3p, no ocupado en Na, último ocupado en P y orbital de core para el K y Ca. De la comparación entre ambas figuras es claro que el 3s es algo más penetrante que el 3p, por lo que su eigenvalor orbital resulta menor.

8.3.6 Los metales de transición

Es en los metales de transición de la primera serie donde ocurren las primeras violaciones al principio de construcción. Por esta razón vale la pena dedicar esta sección al análisis de los orbitales 3d y 4s, buscando la causa por la que el

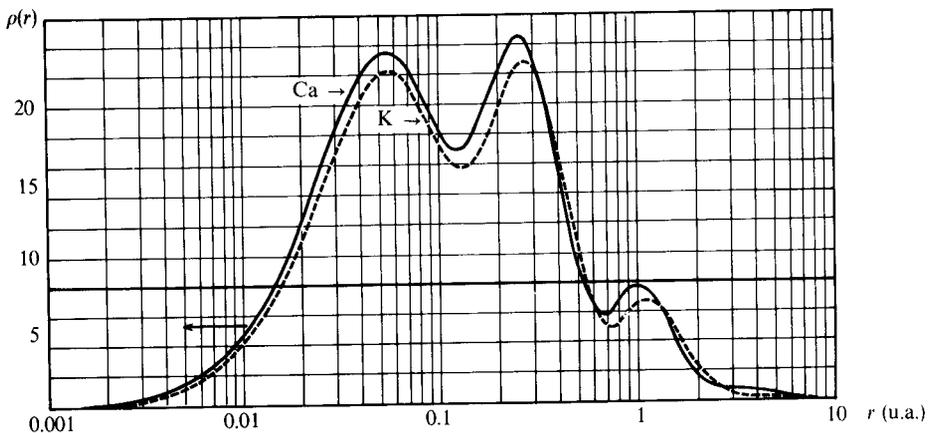


Figura 8.30 Densidades radiales para K y Ca. Pueden observarse claramente las capas electrónicas con $n = 1, 2$ y 3 . La zona por encima de 3.0 u.a. corresponde a los electrones de valencia, 4s (uno para el K y dos para el Ca).

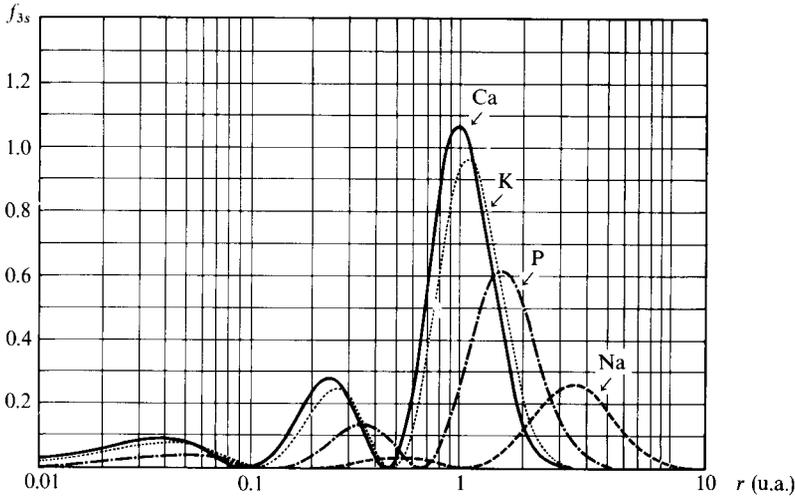


Figura 8.31 Función de distribución radial 3s para el sodio, fósforo, potasio y calcio en sus configuraciones basales.

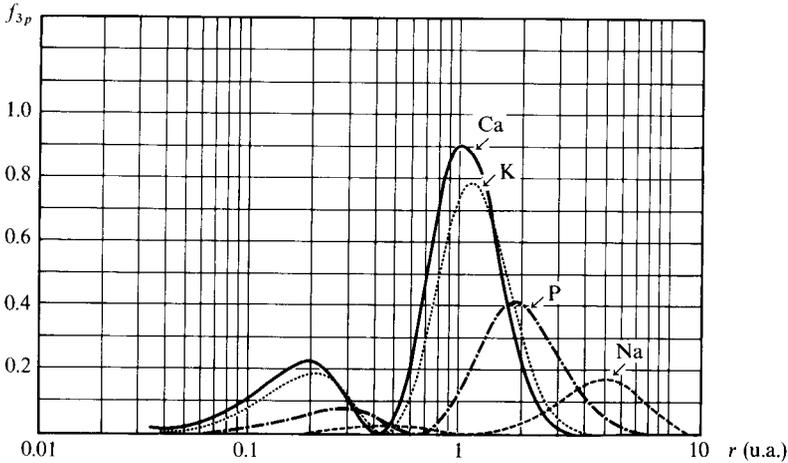


Figura 8.32 Función de distribución radial 3p. Este es un orbital vacío para el sodio en el estado basal.

último debe ocuparse antes que el primero, no obstante que el eigenvalor orbital 4s está siempre arriba del 3d (véase Fig. 8.27).

Para empezar, el efecto de contracción del core conforme aumenta Z se muestra en las figuras 8.33 y 8.34.

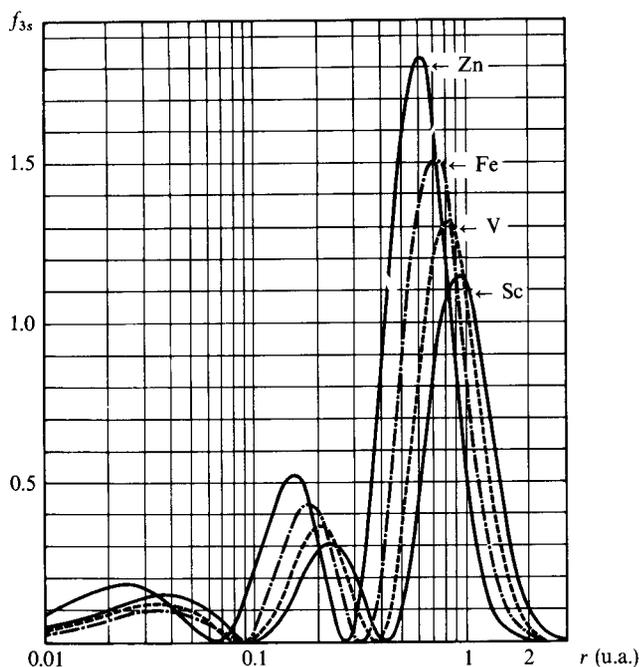


Figura 8.33 Funciones de distribución radial $3s$ para escandio ($Z = 21$), vanadio ($Z = 23$), hierro ($Z = 26$) y cinc ($Z = 30$).

Las funciones radiales $R_{4s}(r)$ y $R_{3d}(r)$ para el escandio pueden consultarse en la figura 8.35. Asimismo, las funciones de distribución radial $3d$ y $4s$ para varios metales se presentan en la figura 8.36. Las conclusiones que pueden obtenerse son:

- El orbital $3d$, aunque no es tan penetrante (en la zona más cercana al núcleo) como el $4s$, presenta una distribución más cargada hacia distancias cortas del núcleo. Para el Zn podría decirse que es un orbital de core.
- El orbital $4s$ es, definitivamente, el de valencia, pues los máximos de la función de distribución siempre están por encima de 2 unidades atómicas. Las propiedades químicas de estos elementos dependerán, por tanto, de este orbital, y no del $3d$, aunque este último es el que va siendo llenado con electrones a lo largo de la serie.

Las cuatro funciones se presentan juntas, para el escandio, en la figura 8.37.

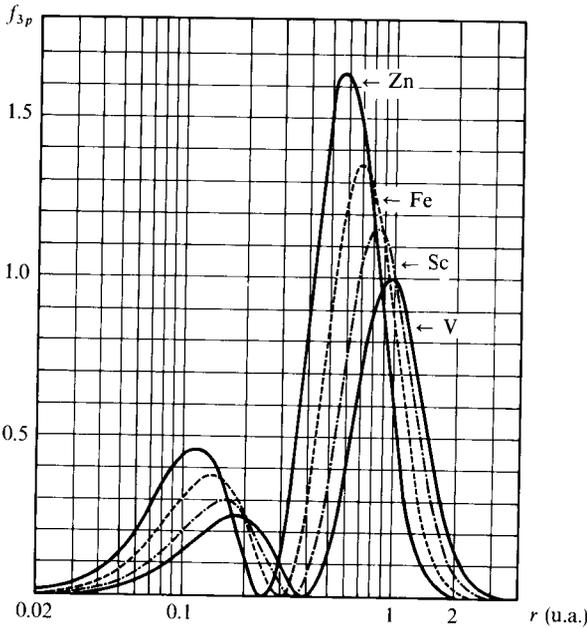


Figura 8.34 Funciones de distribución radial 3p.

Hemos visto que \mathcal{E}_{4s} es mayor que \mathcal{E}_{3d} . ¿Cómo se explica entonces que el 4s deba llenarse primero para obtener las configuraciones electrónicas que están de acuerdo con la periodicidad de los elementos?

La respuesta debemos buscarla, por tanto, no en las energías orbitales, sino en la expresión para la energía total del átomo (8-108), que además de contener la suma de los eigenvalores orbitales, incluye a la energía de repulsión G :

$$\langle E \rangle_{\text{HF}} = \sum_i \mathcal{E}_i - G.$$

Uno puede pensar en las configuraciones siguientes para el potasio, con $Z = 19$:

configuración s: $[\text{Ar}](4s)^1$

configuración d: $[\text{Ar}](3d)^1$

Como $\mathcal{E}_{4s} > \mathcal{E}_{3d}$, la suma $\sum_i \mathcal{E}_i$ es mayor para la configuración s, pues

$$(2\mathcal{E}_{1s} + 2\mathcal{E}_{2s} + \dots + 6\mathcal{E}_{3p}) + \mathcal{E}_{4s} > (2\mathcal{E}_{1s} + 2\mathcal{E}_{2s} + \dots + 6\mathcal{E}_{3p}) + \mathcal{E}_{3d}$$

siempre que las energías orbitales del core sean las mismas para ambas configuraciones. Pero ¿qué sucede con la repulsión G ?

Puede verse, de la figura 8.35, que el orbital $4s$ tiene una función radial mucho más penetrante que la $3d$. Debido a ello, la repulsión entre los electrones del core de argón y el electrón $4s$ resulta ser mucho mayor que aquella entre los mismos electrones de core y el $3d$. En conclusión, se espera que $G_s > G_d$.

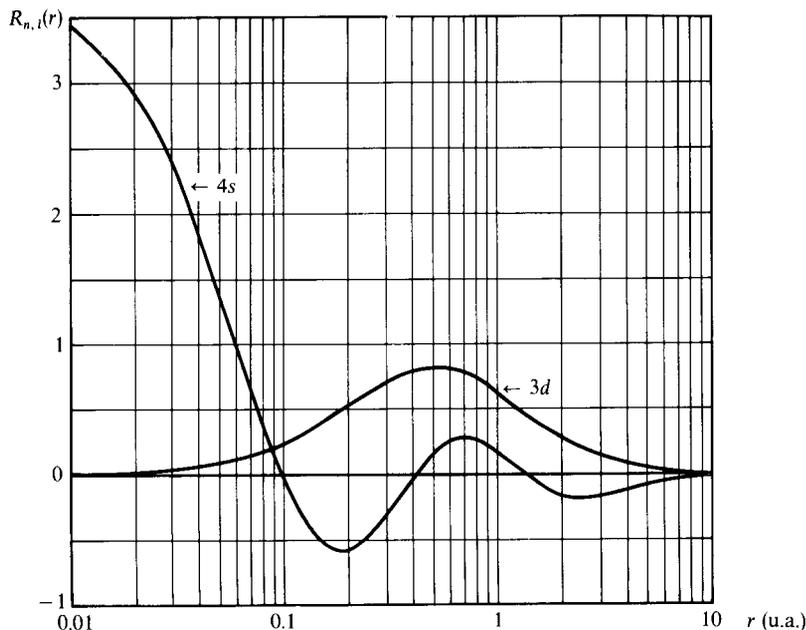


Figura 8.35 Funciones radiales $R_{n,i}(r)$ para el escandio. Es notable, como en los orbitales hidrogenoides, el carácter más penetrante del orbital $4s$ frente al $3d$. El cuadrado de estas funciones representa la densidad de probabilidad de existencia del electrón descrito por cada orbital.

Vemos, por tanto, que la decisión no es fácil de tomar o, más bien, que no puede ser tomada con argumentos puramente cualitativos. Por una parte, la configuración d tiene menos suma $\sum_i \mathcal{E}_i$, pero también un menor término G_d para ser restado, mientras que para la configuración s , aunque $\sum_i \mathcal{E}_i$ resulta mayor, existe un mayor término de repulsión G_s .

Sólo al realizar un cálculo Hartree-Fock puede evaluarse cuál de las dos configuraciones tiene menor energía, y ésta resulta ser la s , debido a que G_s

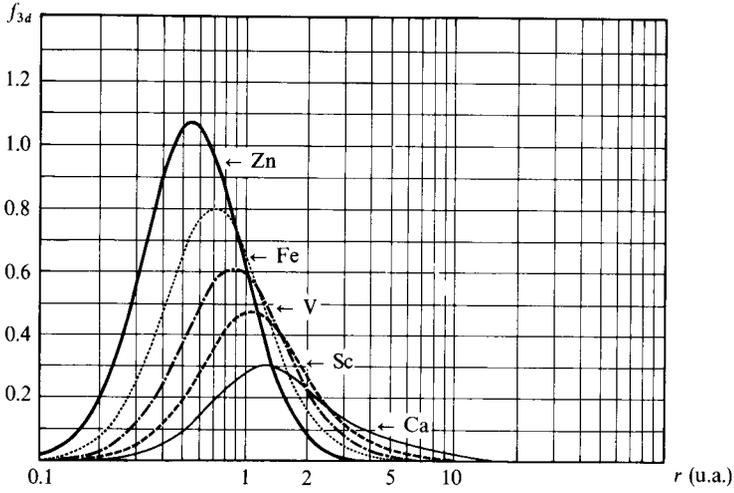


Figura 8.36(a) Funciones de distribución radial 3d para Ca, Sc, V, Fe y Zn en sus estados basales.

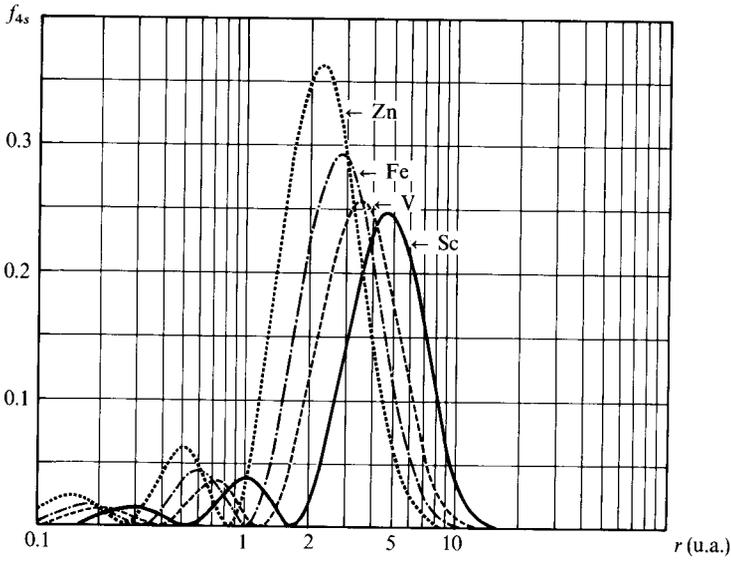


Figura 8.36(b) Funciones de distribución radial 4s.

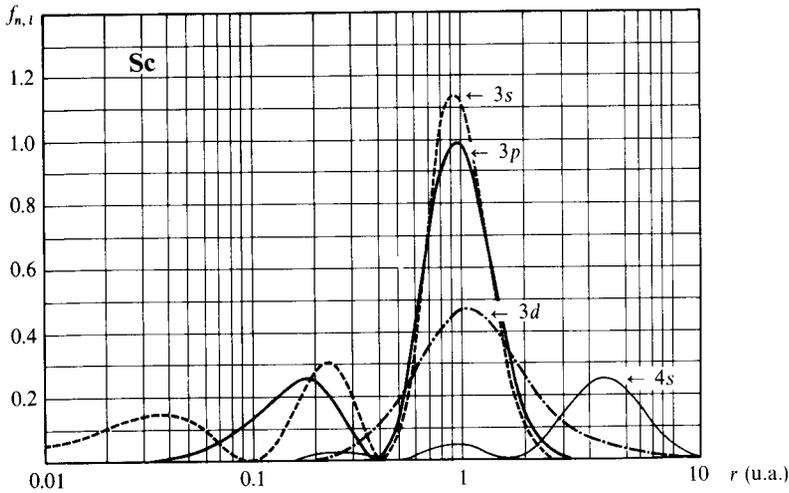


Figura 8.37 Funciones de distribución radial 3s, 3p, 3d y 4s del escandio.

resulta más dominante sobre G_d que lo que $\left(\sum_i \mathcal{E}_i\right)_s$ domina sobre $\left(\sum_i \mathcal{E}_i\right)_d$. En conclusión,

$$\langle E \rangle_d > \langle E \rangle_s$$

lo que hace a la configuración s más estable.

En la figura 8.38 se muestra un diagrama con las energías correspondientes.

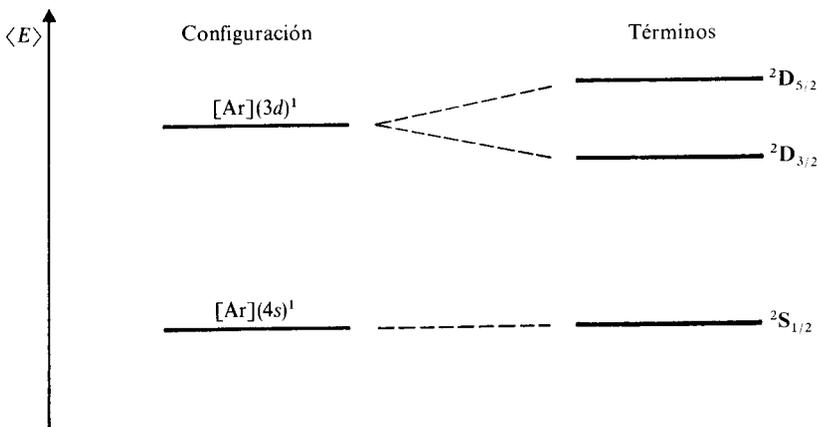


Figura 8.38 Energía total de las configuraciones «s» y «d» del potasio.

Vemos, entonces, que las energías totales y no las orbitales son las que deciden sobre la estabilidad de los átomos.

La energía total sirve para interpretar estabilidad y las orbitales sólo pueden asociarse con energías de ionización. Es decir, de acuerdo con la aproximación de Koopmans (8-110), lo único que implica

$$\mathcal{E}_{4s} > \mathcal{E}_{3d}$$

es que para las energías de ionización se tenga

$$I_{4s} < I_{3d}$$

Este ejemplo del potasio es válido para los metales de transición.

Para el escandio, por ejemplo, el electrón más fácil de ionizar es el 4s y no el 3d. Por tanto, las configuraciones basales de los iones mono y dicargados del Sc son:

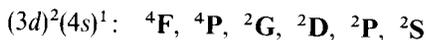
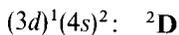


Entonces, aunque el potasio y el Sc^{2+} tienen ambos 19 electrones, uno presenta la configuración basal con el decimonoveno electrón en 4s y el otro en 3d. Por eso, el principio de construcción es válido sólo hasta átomos e iones con $Z \leq 20$. El Sc^{+2} viola el principio de construcción, al igual que todos los iones uni o divalentes de los metales de transición.

Como vemos, el problema está en confundir las energías orbitales, que sólo representan un potencial de ionización, con la energía total, que es la que decide sobre estabilidad.

Lo cierto es que para los metales de transición los términos atómicos provenientes de las configuraciones $[\text{Ar}](3d)^n(4s)^2$ tienen energía muy cercana a los de la configuración $[\text{Ar}](3d)^{n+1}(4s)^1$.

Para el escandio, por ejemplo, los términos correspondientes a cada configuración son:



El ${}^2\text{D}$ de la primera configuración está poco más de 1 eV por debajo del ${}^4\text{F}$ de la segunda, así que la configuración basal del escandio es la $[\text{Ar}](3d)^1(4s)^2$.

En la figura 8.39 se presenta la energía de los términos de ambas configuraciones para los metales de transición de la primera serie.

Por ejemplo, el círculo en el escandio muestra la energía del ${}^2\text{D}$ de la configuración $(3d)^1(4s)^2$. El par de puntos por encima corresponden a los términos ${}^4\text{F}$ y ${}^2\text{S}$ de la otra configuración. Entre estos extremos se encuentran comprendidas las energías de los términos restantes: ${}^4\text{P}$, ${}^2\text{G}$, ${}^2\text{D}$ y ${}^2\text{P}$.

En el titanio, el término con la menor energía es el ${}^3\text{F}$ de la configuración $(3d)^2(4s)^2$. Sin embargo, ya existe sobreposición en la energía de ambas configuraciones, como puede verse en la figura 8.39.

siempre que las energías orbitales del core sean las mismas para ambas configuraciones. Pero ¿qué sucede con la repulsión G ?

Puede verse, de la figura 8.35, que el orbital $4s$ tiene una función radial mucho más penetrante que la $3d$. Debido a ello, la repulsión entre los electrones del core de argón y el electrón $4s$ resulta ser mucho mayor que aquella entre los mismos electrones de core y el $3d$. En conclusión, se espera que $G_s > G_d$.

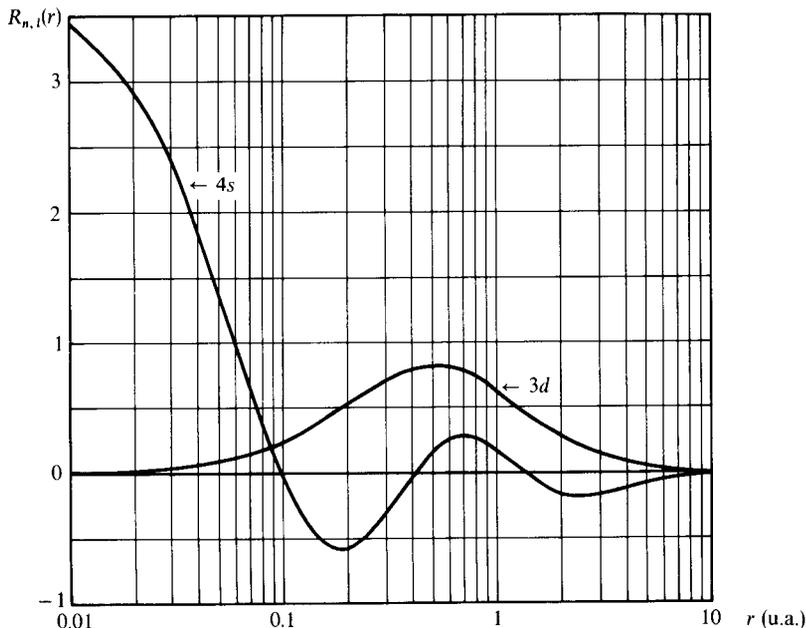


Figura 8.35 Funciones radiales $R_{n,l}(r)$ para el escandio. Es notable, como en los orbitales hidrogenoides, el carácter más penetrante del orbital $4s$ frente al $3d$. El cuadrado de estas funciones representa la densidad de probabilidad de existencia del electrón descrito por cada orbital.

Vemos, por tanto, que la decisión no es fácil de tomar o, más bien, que no puede ser tomada con argumentos puramente cualitativos. Por una parte, la configuración d tiene menos suma $\sum_i \mathcal{E}_i$, pero también un menor término G_d para ser restado, mientras que para la configuración s , aunque $\sum_i \mathcal{E}_i$ resulta mayor, existe un mayor término de repulsión G_s .

Sólo al realizar un cálculo Hartree-Fock puede evaluarse cuál de las dos configuraciones tiene menor energía, y ésta resulta ser la s , debido a que G_s

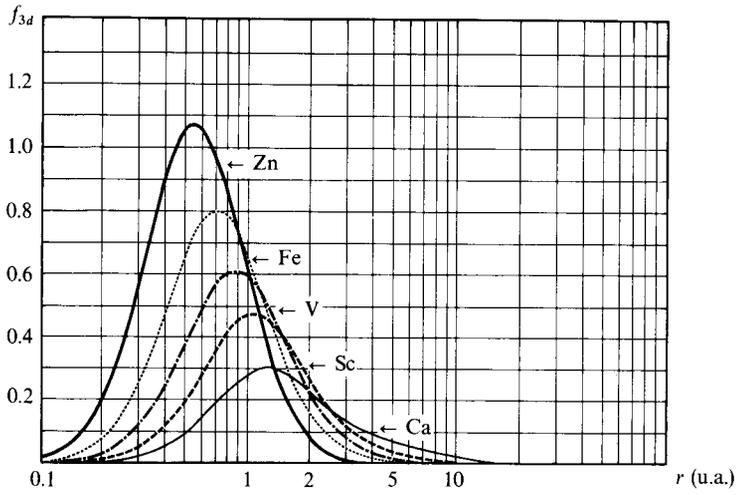


Figura 8.36(a) Funciones de distribución radial 3d para Ca, Sc, V, Fe y Zn en sus estados basales.

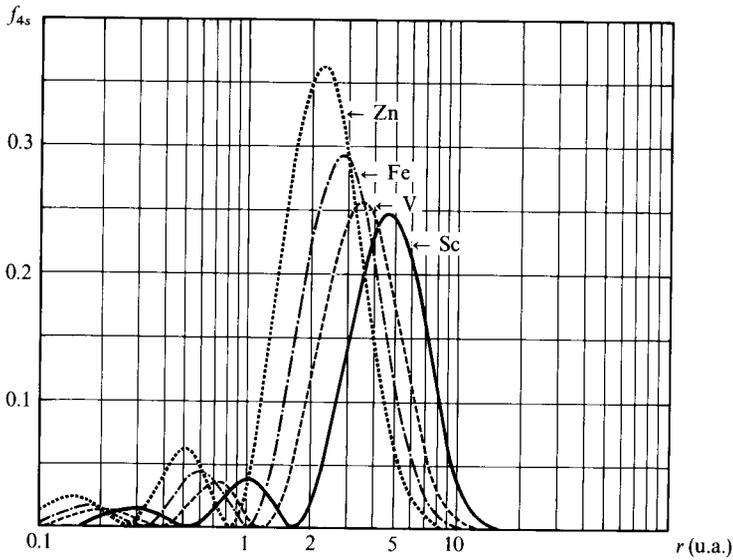


Figura 8.36(b) Funciones de distribución radial 4s.

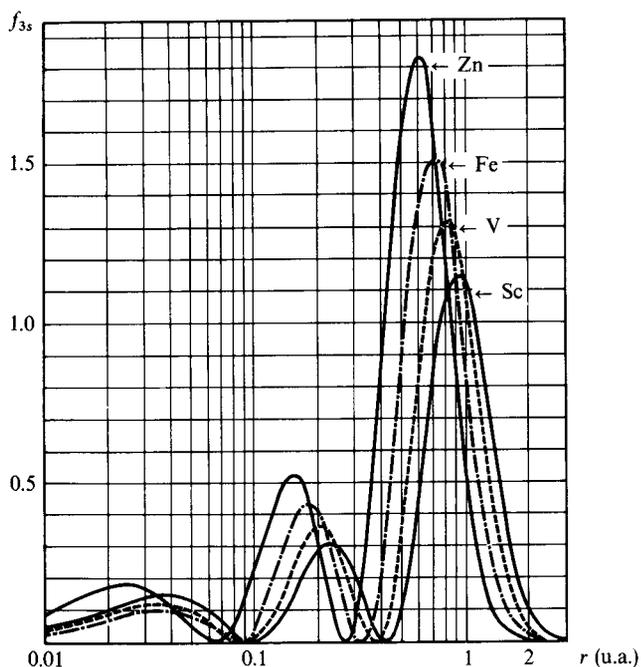


Figura 8.33 Funciones de distribución radial $3s$ para escandio ($Z = 21$), vanadio ($Z = 23$), hierro ($Z = 26$) y cinc ($Z = 30$).

Las funciones radiales $R_{4s}(r)$ y $R_{3d}(r)$ para el escandio pueden consultarse en la figura 8.35. Asimismo, las funciones de distribución radial $3d$ y $4s$ para varios metales se presentan en la figura 8.36. Las conclusiones que pueden obtenerse son:

- El orbital $3d$, aunque no es tan penetrante (en la zona más cercana al núcleo) como el $4s$, presenta una distribución más cargada hacia distancias cortas del núcleo. Para el Zn podría decirse que es un orbital de core.
- El orbital $4s$ es, definitivamente, el de valencia, pues los máximos de la función de distribución siempre están por encima de 2 unidades atómicas. Las propiedades químicas de estos elementos dependerán, por tanto, de este orbital, y no del $3d$, aunque este último es el que va siendo llenado con electrones a lo largo de la serie.

Las cuatro funciones se presentan juntas, para el escandio, en la figura 8.37.

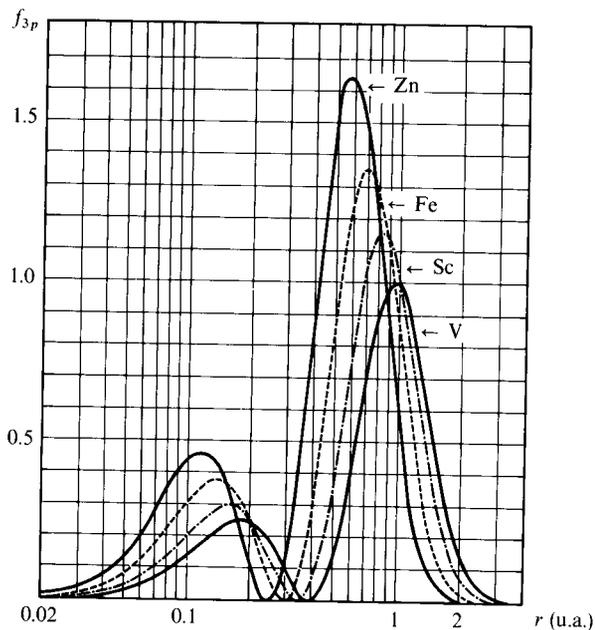


Figura 8.34 Funciones de distribución radial 3p.

Hemos visto que \mathcal{E}_{4s} es mayor que \mathcal{E}_{3d} . ¿Cómo se explica entonces que el 4s deba llenarse primero para obtener las configuraciones electrónicas que están de acuerdo con la periodicidad de los elementos?

La respuesta debemos buscarla, por tanto, no en las energías orbitales, sino en la expresión para la energía total del átomo (8-108), que además de contener la suma de los eigenvalores orbitales, incluye a la energía de repulsión G :

$$\langle E \rangle_{\text{HF}} = \sum_i \mathcal{E}_i - G.$$

Uno puede pensar en las configuraciones siguientes para el potasio, con $Z = 19$:

configuración s: $[\text{Ar}](4s)^1$

configuración d: $[\text{Ar}](3d)^1$

Como $\mathcal{E}_{4s} > \mathcal{E}_{3d}$, la suma $\sum_i \mathcal{E}_i$ es mayor para la configuración s, pues

$$(2\mathcal{E}_{1s} + 2\mathcal{E}_{2s} + \dots + 6\mathcal{E}_{3p}) + \mathcal{E}_{4s} > (2\mathcal{E}_{1s} + 2\mathcal{E}_{2s} + \dots + 6\mathcal{E}_{3p}) + \mathcal{E}_{3d}$$

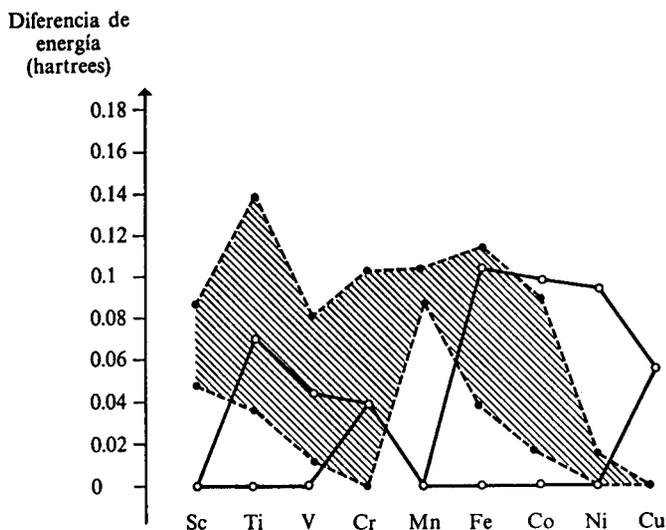
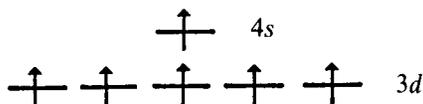


Figura 8.39 Intervalo de energía donde se encuentran los términos de las configuraciones $(3d)^n(4s)^2$ y $(3d)^{n+1}(4s)^1$. El área oscura corresponde a la última, que es la basal para cromo y cobre. (Tomada de R. Hochstrasser, J. Chem. Ed., 1965, 42, 154.)

Para el vanadio, la zona de superposición aumenta, y en el cromo, resulta con la menor energía el término 7S de la configuración con un solo electrón s . Uno de los componentes de este término es aquel con $M_s = 3$, que corresponde al diagrama



donde todos los electrones tienen espines paralelos. El hecho de que el 7S domine sobre el 5D de la configuración $(3d)^4(4s)^2$, se debe a que el efecto del intercambio se maximiza para la mayor multiplicidad del espín (regla de Hund), y es especialmente importante cuando se presentan capas electrónicas semillenas, como en el cromo, o llenas, como en el cobre.

La explicación que la mecánica cuántica da a la regla de Hund de máxima multiplicidad del espín es que las integrales de intercambio conducen a una menor repulsión entre los electrones.

Véase que en el término G (8-109) de la energía total (8-108), el intercambio K_{ij} aparece con signo negativo. Así, un alto efecto de intercambio, como en cromo y cobre, debido a espín alto, conduce a una baja energía total y, por tanto, a una estabilidad alta del átomo.

Del manganeso al cobalto, no hay duda de que el término con menor energía corresponde a la configuración $(3d)^n4s^2$.

Algunos términos excitados del Mn no han sido perfectamente caracterizados, así que sólo aparece un círculo en la figura 8.39.

Para el níquel, existen términos de ambas configuraciones con energías muy similares. Finalmente, el cobre adquiere la configuración basal $(3d)^{10}(4s)^1$.

Concluimos, entonces, que en los metales de transición existen multitud de estados cuánticos con energía cercana a la basal, y se presenta una interacción fuerte entre las configuraciones con uno o dos electrones $4s$.

Además, las capas electrónicas llenas (como en los gases nobles o en el cobre) y semillenas (como en el nitrógeno o en el cromo) dan a los átomos mayor estabilidad.

En la segunda serie de metales de transición este efecto se vuelve aún más notable. Son varios los átomos donde la configuración basal contiene un solo electrón s : Nb, Mo, Ru, Rh y Ag. Incluso en el platino, los electrones $5s$ desaparecen y se llena totalmente la capa $4d$.

En la figura 8.40 podemos ver que al modificarse la configuración basal en cromo y cobre, el eigenvalor $3d$ (y ligeramente el $4s$) sufre una modificación sobre la tendencia que tenía previamente. Así, este fenómeno es tan complejo que afecta también a las energías orbitales.

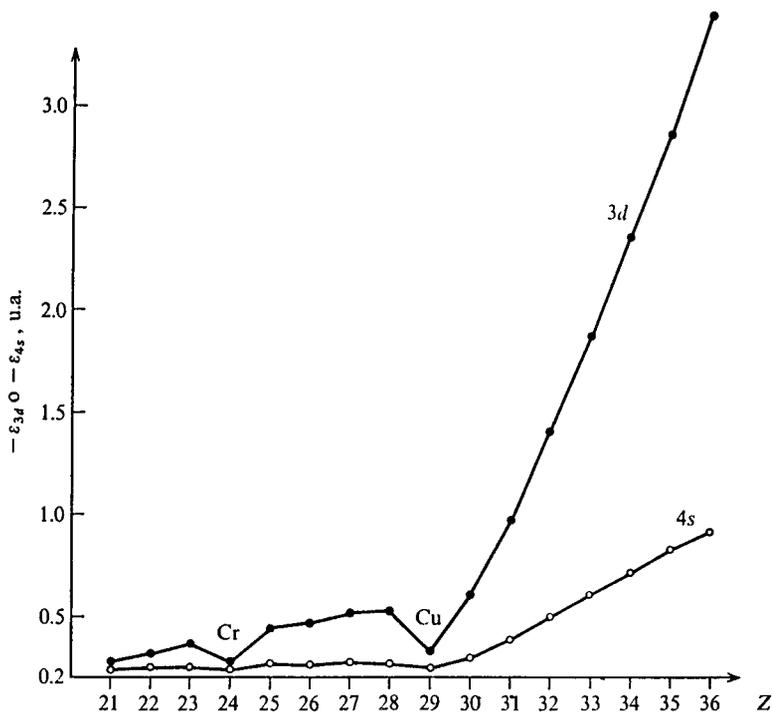


Figura 8.40 Energías orbitales $3d$ y $4s$ para elementos del tercer y cuarto periodos en sus estados basales. (Tomadas de las tablas de Herman y Skillmann.)

La polémica sobre la reproducción teórica de las configuraciones basales de los metales de transición sigue en boga, como puede consultarse en la referencia de Bauschlicher de la bibliografía.

8.3.7 La energía de correlación

Puede verse, en la tabla 8.10, que los resultados obtenidos para la energía total usando el método de Hartree-Fock son muy cercanos a los experimentales. En general, resultan sistemáticamente alrededor de un 1% por arriba de ellos. Desde este punto de vista, puede pensarse que son magníficos resultados. Hay, incluso, quien cree que la aproximación de apantallamiento (Slater o Clementi-Raimondi) es más que suficiente. No obstante, en química cuántica, la mayor parte de las veces las energías totales no son de primordial interés. Más bien, las diferencias de energía entre dos estados son los datos más utilizados.

Diferencias de energía:

- Entre dos términos atómicos (espectroscopia).
- Entre productos y reactivos en una reacción (termoquímica).
- Entre diferentes conformaciones de una molécula (estereoquímica-energética).
- Entre un átomo y un ion (potenciales de ionización).

Resulta que estas diferencias de energía son también del orden del 1% de las energías totales de átomos y moléculas. Por ello, pequeños errores en el cálculo de energías totales conducen a grandes errores en diferencias de energía, dando al traste con las posibles interpretaciones del fenómeno involucrado.

Por esta razón, muchas veces resulta imprescindible ir más lejos que la aproximación de Hartree-Fock, ya de por sí compleja.

Debido a lo generalizado del método de Hartree-Fock, se le emplea como punto de referencia para cálculos más precisos.

Se ha definido a la energía de correlación como la diferencia entre el eigenvalor exacto del hamiltoniano y su valor esperado en la aproximación de Hartree-Fock:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacto}} - \langle E \rangle_{\text{HF}} \quad (8-113)$$

En E_{corr} se incluyen, por tanto, las interacciones instantáneas entre electrones no tomadas en cuenta en el método de Hartree-Fock, donde cada electrón se calcula moviéndose en el campo eléctrico promedio de los restantes.

En la tabla 8.11 pueden observarse los órdenes de magnitud de las energías de correlación para algunos átomos.

Para introducir la correlación electrónica en las funciones de onda se emplean generalmente dos métodos: 1) incluir coordenadas inter-partículas r_{ij} , y 2) describir la función de onda como una combinación de determinantes de Slater correspondientes a diferentes configuraciones (interacción de configuraciones). Por rebasar los límites de este texto, no analizaremos aquí estos métodos, aunque es importante saber que existen y superan los resultados del Hartree-Fock.

Con lo hasta aquí visto en este capítulo basta como panorámica de los conceptos más importantes —para un químico— respecto a la teoría atómica moderna.

ATOMO	E_{HF}	E_{corr}
He	-2.8617	-0.0420
Li	-7.4327	-0.0454
C	-37.6886	-0.155
Ne	-128.5470	-0.38
Mg	-199.6145	-0.43
Cl	-459.4819	-0.67

Tabla 8.11 Energías de correlación (en hartrees) para algunos átomos. (Tomadas de J. S. Sims y S. A. Hangstrom, Phys. Rev., 1971, A4, 908.)

8.4 RESUMEN

Este octavo capítulo inicia el cierre de un círculo que partió en el primero, cuando se habló de la manifestación periódica de los elementos. En él se revisa el principio de exclusión de Pauli, presentado en el capítulo 5, pero ahora bajo el rubro más general de «principio de antisimetría». Este permite complementar a la ecuación de Schroedinger y sus soluciones con las funciones convenientes del espín.

El átomo de helio se discute con mayor amplitud, introduciendo términos importantes, tales como: función-determinante, apantallamiento, intercambio, método variacional y método de perturbaciones.

El tema de momento angular y términos atómicos sirve de base para la comprensión de los espectros.

Para átomos polielectrónicos, se muestra cómo la teoría cuántica moderna ha dado una explicación cabal a la periodicidad química y a multitud de hechos experimentales ante los cuales sólo se tenían disponibles algunas explicaciones o tendencias empíricas.

PROBLEMAS

1 Los operadores de escalera para el espín se definen como

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y \quad ; \quad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y$$

y tienen la propiedad de actuar sobre las funciones del espín de un electrón anulándolas o intercambiándolas:

$$\begin{aligned} \hat{s}_+ \chi_- &= 0 & ; & \quad \hat{s}_+ \chi_+ = \hbar \chi_+ \\ \hat{s}_- \chi_+ &= \hbar \chi_- & ; & \quad \hat{s}_- \chi_- = 0 \end{aligned}$$

a) Verifique que el operador $\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$ puede expresarse como

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_+ \hat{s}_- + \hat{s}_z^2 - \hbar \hat{s}_z$$

b) Mediante esta última ecuación, demuestre que

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 \chi_+ &= s(s+1)\hbar^2 \chi_+ \\ \hat{s}^2 \chi_- &= s(s+1)\hbar^2 \chi_- \end{aligned}$$

donde $s = 1/2$.

c) Para un sistema de dos electrones pueden construirse los operadores

$$\hat{S}_+ = \hat{s}_{+1} + \hat{s}_{+2} \quad ; \quad \hat{S}_- = \hat{s}_{-1} + \hat{s}_{-2} \quad ; \quad \hat{S}_z = \hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}$$

donde \hat{s}_{+1} , \hat{s}_{-1} y \hat{s}_{z1} son los operadores monoeléctricos manejados en el enunciado, que sólo afectan a las funciones del espín del electrón 1 y \hat{s}_{+2} , \hat{s}_{-2} y \hat{s}_{z2} las que sólo actúan sobre las del electrón 2.

Aplique el operador

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z$$

sobre las funciones (8-19) del triplete del helio para verificar que

$$\hat{S}^2 \ ^3\xi_i = S(S+1)\hbar^2 \ ^3\xi_i \quad \text{con } S = 1 \text{ para } i = -1, 0, 1$$

d) Vuelva a aplicar \hat{S}^2 del inciso c), pero ahora sobre la función singulete $\ ^1\xi_0$ de (8-20), para demostrar que

$$\hat{S}^2 \ ^1\xi_0 = S(S+1)\hbar^2 \ ^1\xi_0, \quad \text{pero con } S = 0$$

2 Generalice el inciso c) del problema anterior para sistemas de tres electrones y demuestre que las siguientes funciones de espín están caracterizadas por los números cuánticos indicados:

$$\begin{aligned} a) \quad \ ^4\xi_{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [\chi_{-}(1)\chi_{+}(2)\chi_{+}(3) + \chi_{+}(1)\chi_{-}(2)\chi_{+}(3) + \chi_{+}(1)\chi_{+}(2)\chi_{-}(3)] \\ &S = 3/2, \quad M_S = 1/2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b) \quad \ ^2\xi_{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{-}(1)\chi_{-}(2)\chi_{+}(3) - \chi_{-}(1)\chi_{+}(2)\chi_{-}(3)] \\ &S = 1/2, \quad M_S = -1/2 \end{aligned}$$

3 a) Escriba el hamiltoniano completo para el átomo de litio.

b) Escriba la ecuación de Schroedinger electrónica para el litio.

4 Consulte en la bibliografía (Johnson-Pedersen, pág. 236; Eyring-Walter-Kimball, pág. 369; Pilar, pág. 179) cómo es que la siguiente integral tiene un valor tan simple:

$$\iint \phi_{1s}^2(\mathbf{1}) \frac{1}{r_{12}} \phi_{1s}^2(\mathbf{2}) dV_1 dV_2 = \frac{5}{8} Z$$

donde ϕ_{1s} es la función 1s hidrogenoide.

- 5 Aprovechando la integral del problema anterior, demuestre que el valor esperado de la energía (8-42) para el helio, usando la función de onda (8-41), resulta ser (8-43). *Sugerencia:* Escriba el hamiltoniano (8-22) así:

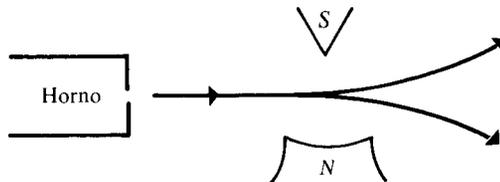
$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z^*}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z^*}{r_2} \right) + \frac{(Z^* - Z)}{r_1} + \frac{(Z^* - Z)}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

y recuerde que (8-41) es una función propia de la suma de los dos primeros términos de este hamiltoniano. Si existiera alguna duda, consulte en la bibliografía (La Paglia, página 98).

- 6 Verifique que la expresión (8-57) no es más que un cálculo de corrección a primer orden del eigenvalor E de la ecuación de Schroedinger, usando la teoría de perturbaciones.

El estado no perturbado corresponde al átomo de helio en la aproximación de electrones independientes, y la perturbación, al término $1/r_{12}$.

- 7 Escriba una función determinante que corresponda al estado basal del átomo de nitrógeno.
- 8 En los experimentos de Stern y Gerlach, átomos de plata se hacían pasar por un campo magnético heterogéneo, sufriendo el haz original un desdoblamiento en dos.



- a) Consulte este experimento en la bibliografía (Merzbacher, Karplus-Porter).
- b) De acuerdo con el término basal de la plata, ¿es congruente el experimento con dos orientaciones del momento angular total?
- c) ¿Qué sucedería si el experimento se realizara con un metal alcalino?
- d) ¿Es éste un experimento que demuestre la existencia del espín electrónico?
- 9 Para las siguientes configuraciones de capa abierta de valencia, identifique los términos que faltan:
- a) $(2p)^5(3p)^1$: 3P , 3D , 1P , 1D ...
- b) $(2s)^1(2p)^5$: 3P ...
- c) $(3d)^9(4s)^2(4p)^1$: 3P , 3D , 1D ...
- 10 ¿En cuál de los términos basales de los siguientes átomos hay un error?
- a) Calcio, 1S_0 b) Nitrógeno, $^4S_{3/2}$
- c) Cobalto, $^4F_{7/2}$ d) Aluminio, $^2P_{1/2}$
- 11 Indique cuál es el término del estado basal del:
- a) Lantano. Configuración $[Xe](6s)^2(5d)^1$
- b) Cerio. Configuración $[Xe](4f)^1(5d)^1$
- c) Neobio. Configuración $[Kr](5s)^1(4d)^4$
- 12 Verifique que una configuración f^2 o f^{11} genera los términos espectroscópicos siguientes:

$$^3H, ^3F, ^3P, ^1I, ^1G, ^1D, ^1S$$

- 13 Verifique que el número de formas de colocar tres electrones en un nivel f es congruente con los siguientes términos y su degeneración:

$${}^4\text{I}, {}^4\text{G}, {}^4\text{F}, {}^4\text{D}, {}^4\text{S}$$

$${}^2\text{L}, {}^2\text{K}, {}^2\text{I}, {}^2\text{H}, {}^2\text{G}, {}^2\text{F}, {}^2\text{D}, {}^2\text{P}$$

- 14 ¿Por qué la serie P del sodio consiste en líneas dobles con una pequeñísima separación?

- 15 a) Usando las cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi, obtenga la energía total de Li , Li^+ , Li^{++} y, con ellas, calcule los tres potenciales de ionización del litio.

b) Compare sus resultados con los experimentales:

$$I_1 = 0.198, I_2 = 2.783, I_3 = 4.50 \text{ hartrees}$$

- 16 Otra aplicación de las cargas nucleares efectivas es la estimación del tamaño relativo de los átomos. Si Z^* es la carga nuclear efectiva del orbital más externo del átomo (con número cuántico n), un radio efectivo puede estimarse como

$$r_{ef} = \frac{n^2}{Z^*} \text{ (u.a.)}$$

Obtenga los valores de r_{ef} para los elementos del K al Kr, para los cuales el orbital de valencia tiene $n = 4$. (Utilice las Z^* de Clementi y Raimondi de la Tabla 8.9.)

- 17 Basándose en sus resultados de carga nuclear efectiva (Tabla 8.9), Clementi y Raimondi generaron las siguientes ecuaciones para los apantallamientos totales que sufren los electrones en cada orbital:

$$\begin{aligned} \sigma_{1s} &= 0.3[N(1s) - 1] + 0.0072[N(2s) + N(2p)] \\ &\quad + 0.0158[N(3s) + N(3p) + N(4s) + N(3d) + N(4p)] \\ \sigma_{2s} &= 1.7208 + 0.3601[N(2s) + N(2p) - 1] \\ &\quad + 0.2062[N(3s) + N(3p) + N(4s) + N(3d) + N(4p)] \\ \sigma_{2p} &= 2.5787 + 0.3326[N(2p) - 1] - 0.0773N(3s) \\ &\quad - 0.0161[N(3p) + N(4s)] - 0.0048N(3d) + 0.0085N(4p) \\ \sigma_{3s} &= 8.4927 + 0.2501[N(3s) + N(3p) - 1] + 0.0778N(4s) \\ &\quad + 0.3382N(3d) + 0.1978N(4p) \\ \sigma_{3p} &= 9.3345 + 0.3803[N(3p) - 1] + 0.0526N(4s) \\ &\quad + 0.3289N(3d) + 0.1558N(4p) \\ \sigma_{4s} &= 15.505 + 0.0971[N(4s) - 1] + 0.8433N(3d) \\ &\quad + 0.0687N(4p) \\ \sigma_{3d} &= 13.5894 + 0.2693[N(3d) - 1] - 0.1065N(4p) \\ \sigma_{4p} &= 24.7782 + 0.2905[N(4p) - 1] \end{aligned}$$

$N(i)$ es el número de los electrones que ocupan el orbital i . $Z_i^* = Z - \sigma_i$ sería la fórmula para calcular las cargas nucleares efectivas.

Empleando estas ecuaciones, obtenga los cinco primeros potenciales de ionización del calcio y compárelos con los experimentales (0.5898, 1.1454, 4.9120, 6.474 y 8.144 MJ/mol).

- 18 François y Pujol (*J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 1066) han hallado relaciones simples entre la energía orbital de Slater, \mathcal{E}_i^s en (8-100), y las que se obtienen del método autoconsistente de Hartree-Fock, $\mathcal{E}_i^{\text{HF}}$. Para átomos o iones con configuración $(1s)^2(2s)^2$, las ecuaciones son

$$\mathcal{E}_{1s}^{\text{HF}} = A(Z, \sigma_{1s, 1s})\mathcal{E}_{1s}^s(Z1) - B(Z2, \sigma_{1s, 2s})\mathcal{E}_{2s}^s(Z3) \quad \mathcal{E}_{2s}^{\text{HF}} = A(Z4, \sigma_{2s, 2s})\mathcal{E}_{2s}^s(Z3)$$

donde

$$A(Z, \sigma) = (Z - 3\sigma)/(Z - \sigma)$$

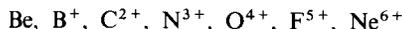
$$B(Z, \sigma) = 4\sigma/(Z - 2\sigma)$$

$$Z1 = (Z - \sigma_{1s, 1s}), \quad Z2 = Z - \sigma_{2s, 2s}$$

$$Z3 = Z2 - 2\sigma_{1s, 2s}, \quad Z4 = Z - 2\sigma_{1s, 2s}$$

$\sigma_{i,j}$ es el apantallamiento provocado por el orbital i sobre el j , según las reglas de Slater.

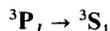
- a) Obtenga el eigenvalor $2s$ de Hartree-Fock con estas ecuaciones para la serie isoelectrónica:



- b) Compare sus resultados con los siguientes datos experimentales para el potencial de ionización $2s$ (en hartrees):

Be:	0.343	O^{4+} :	4.188
B^+ :	0.924	F^{5+} :	5.778
C^{2+} :	1.761	Ne^{6+} :	7.620
H^{3+} :	2.848		

- 19 Construya un diagrama de desdoblamiento energético como el de la figura 8.24, pero para un átomo con configuración $(2p)^3$. Calcule los valores de g_j para cada término de la columna (c) de la figura.
- 20 Use funciones hidrogenoides con la carga nuclear correspondiente a las reglas de Slater para construir la densidad radial del nitrógeno en la configuración $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$.
- 21 Calcule la longitud de onda, λ , para las transiciones



para Ca, Mg y Be a partir de los siguientes datos de energía (en cm^{-1}):

	Ca	Mg	Be
${}^3\text{P} \begin{cases} J = 0 \\ J = 1 \\ J = 2 \end{cases}$	34 146.9 34 094.7 33 988.9	39 819.1 39 798.7 39 758.0	53 212.9 53 212.2 53 209.8
${}^3\text{S}, J = 1$	17 765.3	20 471.7	23 110.3

(La regla de selección para J es $\Delta J = 0, \pm 1$.) ¿Qué comentario puede hacer de la magnitud de la interacción espín-órbita conforme aumenta el número atómico?

- 22 El átomo de helio puede emplearse como modelo en fotoquímica. Con su ayuda pueden interpretarse, simplemente, fenómenos como la fluorescencia y la fosforescencia. Investigue en qué consisten estos fenómenos y ejemplifíquelos en el helio. (Una referencia puede ser: Richards, W. G., y Scott, P. R., *Structure and Spectra of Atoms*, John Wiley, Londres, 1976.)

BIBLIOGRAFIA

- Bauschlicher, C. W.**, y **Walch, S. P.**, «On the $d^n4s^2 - d^{n+1}4s^1$ Separation for Selected First Row Transition Metal Atoms», *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 5922.
- Berry, R. S.**, «Atomic Orbitals», *J. Chem. Educ.*, 1966, 43, 283.
- Blinder, S. M.**, «Basic Concepts of Self-Consistent-Field Theory», *Am. J. Phys.*, 1965, 33, 431.
- Clementi, E.**, y **Raimondi, D. L.**, «Atomic Screening Constants from SCF Functions», *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2686.
- Clementi, E.**; **Raimondi, D. L.**, y **Reinhardt, W. P.**, «Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons», *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 1300.
- Cohen, I.**, y **Bustard, T.**, «Atomic Orbitals. Limitations and Variations», *J. Chem. Ed.*, 1966, 43, 187.
- Coppens, P.**, «Can we see the electrons», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 761.
- Everett, D. H.**, «A demonstration model illustrating the aufbau principle», *J. Chem. Ed.*, 1959, 36, 298.
- Eyring, H.**; **Walter, J.**, y **Kimball, G. E.**, *Quantum Chemistry*, Nueva York, Wiley, 1944.
- Gorman, M.**, «Rules for Writing Ground State Russell-Saunders Symbols», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 189.
- Hameka, H. F.**, *Introduction to Quantum Theory*, Nueva York, Harper and Row, 1967, caps. 12 y 13.
- Hanley, J. R. (Jr)**, «A low-cost classroom demonstration of the aufbau principle», *J. Chem. Ed.*, 1979, 56, 747.
- Hanna, M. W.**, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Nueva York, Benjamin, 1981, cap. 6. (Traducido al español por Fondo Educativo Interamericano, 1985.)
- Hartree, D. R.**, *The Calculations of Atomic Structures*, Nueva York, Wiley, 1957.
- Herman, F.**, y **Skilman, S.**, *Atomic Structure Calculations*, Nueva Jersey, Prentice-Hall, 1963.
- Herzberg, G.**, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Dover, 1944.
- Hochstrasser, R. M.**, *Behavior of Electrons in Atoms*, Nueva York, Benjamin, 1964.
- «The Energies of the Electronic Configurations of Transition Metals», *J. Chem. Ed.*, 1965, 42, 154.
- Hung-Cheh, C.**, y **Ching-Hwei, T.**, «A simple aid for teaching the theory of atomic structure», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61.
- Hyde, K. E.**, «Methods for Obtaining Russell-Saunders Term Symbols from Electronic Configurations», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 87.
- Johnson, C. S.**, y **Pedersen, L. G.**, *Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1974.
- Karplus, M.**, y **Porter, R. N.**, *Atoms and Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Nueva York, Benjamin, 1970, cap. 4.
- Keller, J.**, «Configuración electrónica de los átomos. Regla de la diagonal», *México, Ciencia*, 1956, 16, 86.
- «Fundamentación matemática y desarrollo de la clasificación periódica natural de los elementos. II», *México, Rev. Soc. Quím.*, 1958, 2, 161.
- Keller, R. N.**, «Energy Level Diagrams and Extranuclear Building of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1962, 39, 289.
- Kerker, M.**, «The fable of the atomic theater», *J. Chem. Ed.*, 1957, 34, 1.
- La Paglia, S. R.**, *Introductory Quantum Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1971, cap. 4.

- Lee, S. Y., «The electron-repulsion integral and the independent-particle model for helium», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 935.
- Liberman, D. A.; Waber, J. T., y Crower, D. T., «Self Consistent Field Dirac-Slater Wave Functions for Atoms and Ions. I. Comparison with Previous Calculations», *Phys. Rev.*, 1965, 137, A27.
- Löwdin, P. O., «Expansion Theorem for the Total Wave Function and the Extended Hartree-Fock Scheme», *Revs. Mod. Phys.*, 1960, 32, 328.
- McKelvey, D. R., «Relativistic effects in chemical properties», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 112.
- Merzbacher, E., *Quantum Mechanics*, Nueva York, Wiley, 1970, cap. 12.
- Millikan, R. C., «Why teach the electron configuration of the atoms as we do?», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 757.
- Mizushima, M., *Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Atomic Structure*, Nueva York, Benjamin, 1970.
- Moore, C. E., «Atomic Energy Levels», Washington, National Bureau of Standards, 1949, circular núm. 467.
- Moore, J. W., y Davies, W. G., «Illustration of Some Consequences of the Indistinguishability of Electrons», *J. Chem. Ed.*, 1976, 53, 427.
- Patchen, T. F., «An orbital notation memory device», *Chemistry*, 1974, 47, 26.
- Pauncz, R., *Spin Eigenfunctions. Construction and Use*, Nueva York, Plenum, 1979.
- Perlmutter y Hayman, «The Graphical Representation of Hydrogen-like Wave Functions», *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 429.
- Pilar, F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1968, cap. 8.
- «4s Is Always Above 3d», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 2.
- Purcell, K. F., y Kotz, J. C., *Inorganic Chemistry*, Filadelfia, Holt-Saunders, 1977, cap. 1.
- Records, R. M., «What is the atom really like», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 307.
- Sagi, S. R., «Aufbau principle: a simple model for demonstration», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 648.
- Salem, L., «A Faithfull Couple: the Electron Pair», *J. Chem. Ed.*, 1978, 55, 344.
- Sanderson, R. T., «Atomic models in teaching chemistry», *J. Chem. Ed.*, 1960, 37, 307.
- Schaefer III, H. F., *The Electronic Structures of Atoms and Molecules*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1972.
- Shadmi, Y., «Teaching the Exclusion Principle with Philosophical Flavor», *Am. J. Phys.*, 1978, 46, 844.
- Slater, J. C., «Introduction to Chemical Physics», Nueva York, McGraw Hill, 1939.
- «Atomic Shielding Constants», *Phys. Rev.*, 1930, 36, 507.
- «One Electron Energies of Atoms, Molecules-and Solids», *Phys. Rev.*, 1955, 98, 1039.
- Snow, R. L., y Bills, J. L., «The Pauli Principle and Electronic Repulsion in Helium», *J. Chem. Ed.*, 1974, 51, 585.
- Vivier, A., *Introdução à química quântica*, São Paulo, 1976, cap. 7.
- White, H. E., *Introduction to Atomic Spectra*, Nueva York, McGraw Hill, 1944, cap. 8.
- Willmott, J. C., *Física atômica*, México, Limusa-Wiley, 1980, caps. 8 y 9.