

Capítulo 5.

Acoplamiento de momentos angulares.

Teoría atómica: átomos multielectrónicos.

Hemos visto en el capítulo anterior varios métodos que se pueden emplear para resolver aproximadamente la ecuación de Schrödinger del átomo de helio. La generalización de estos métodos al tratamiento de átomos multielectrónicos y moléculas puede ser sencilla o extremadamente difícil. La teoría de perturbaciones a órdenes altos o el uso de funciones explícitamente correlacionadas están descartadas de nuestro estudio debido a su dificultad. Nuestra discusión, por lo tanto, se basará en el empleo de la aproximación orbital, que sirve de punto de partida para el tratamiento de interacción de configuraciones.

La simetría es muy importante para clasificar los estados de un sistema y sirve, además, para reducir el esfuerzo computacional requerido para obtenerlos. En el caso de un átomo, los operadores de simetría no son otros que los operadores de momento angular, tanto orbitales como espinoriales. Examinaremos de modo general el problema del acoplamiento de momentos angulares. A continuación veremos cómo construir las funciones de momento angular definido de un átomo multielectrónico, y cómo determinar la energía de estas funciones.

El Hamiltoniano no relativista: Bajo la aproximación de núcleo puntual inmóvil ($m_N/m_e \rightarrow \infty$) y despreciando efectos relativistas, el Hamiltoniano de un átomo/ion de número atómico Z que cuenta con N electrones es

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left\{ \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}^{\hat{T}_i} - \overbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}^{\hat{V}_i} \right\}}_{\hat{h}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{G}}, \quad (1)$$

donde $\vec{r}_i$ es el vector de posición del electrón i -ésimo con respecto al núcleo, y $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ la posición relativa del electrón j respecto del i . Si usamos unidades atómicas $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

Hay varios modos equivalentes de escribir el operador bielectrónico:

$$\hat{G} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N{}' \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N{}' \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

donde $\sum'$ indica que el caso con $i = j$ está excluido de la suma.

En ausencia de términos bielectrónicos el problema sería separable y la función de onda multielectrónica sería producto de las funciones orbitales de los N electrones del sistema. La presencia de $\hat{G}$ hace las cosas más interesantes.

Acoplamiento de dos momentos angulares: Sean $\hat{\vec{j}}_1$ y $\hat{\vec{j}}_2$ sendos operadores de momento angular independientes:

$$\hat{\vec{j}}_1 = \hat{j}_{1x}\vec{u}_x + \hat{j}_{1y}\vec{u}_y + \hat{j}_{1z}\vec{u}_z, \quad \hat{\vec{j}}_2 = \hat{j}_{2x}\vec{u}_x + \hat{j}_{2y}\vec{u}_y + \hat{j}_{2z}\vec{u}_z. \quad (3)$$

Los operadores cumplen las relaciones de conmutación habituales:

$$[\hat{j}_{1x}, \hat{j}_{1y}] = i\hbar\hat{j}_{1z}, \quad [\hat{j}_{2x}, \hat{j}_{2y}] = i\hbar\hat{j}_{2z}, \quad [\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1x}] = 0, \quad [\hat{j}_2^2, \hat{j}_{2x}] = 0, \quad (4)$$

y sus permutaciones $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$. Además

$$[\hat{j}_{1\xi}, \hat{j}_{2\zeta}] = 0 \quad \text{para } \xi, \zeta = x, y, z. \quad (5)$$

Las funciones propias de ambos grupos de operadores son:

$$\hat{j}_1^2 |j_1, m_1\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2 |j_1, m_1\rangle, \quad \hat{j}_{1z} |j_1, m_1\rangle = m_1\hbar |j_1, m_1\rangle, \quad m_1 \in [-j_1, j_1], \quad (6)$$

$$\hat{j}_2^2 |j_2, m_2\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2 |j_2, m_2\rangle, \quad \hat{j}_{2z} |j_2, m_2\rangle = m_2\hbar |j_2, m_2\rangle, \quad m_2 \in [-j_2, j_2], \quad (7)$$

y j_1, j_2 pueden tomar valores enteros o semienteros: $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$

Definimos el operador suma $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{j}}_1 + \hat{\vec{j}}_2$, de modo que sus componentes cartesianas también cumplen las relaciones de conmutación que hacen de $\hat{\vec{J}}$ un operador de momento angular genuino:

$$\hat{J}_x = \hat{j}_{1x} + \hat{j}_{2x}, \quad [\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_x] = 0, \quad (8)$$

y sus permutaciones $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$.

Al considerar los seis operadores $\hat{J}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{j}_1^2$, $\hat{j}_{1z}$, $\hat{j}_2^2$ y $\hat{j}_{2z}$, todos los conmutadores entre ellos son nulos excepto $[\hat{J}^2, \hat{j}_{1z}] \neq 0$ y $[\hat{J}^2, \hat{j}_{2z}] \neq 0$. Esto permite formar dos grupos diferentes de operadores compatibles:

- **el conjunto no acoplado:** $\hat{j}_1^2$, $\hat{j}_{1z}$, $\hat{j}_2^2$, $\hat{j}_{2z}$ y $\hat{J}_z$. Sus funciones propias son

$$|j_1, m_1, j_2, m_2, M\rangle \equiv |m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle, \quad (9)$$

y $M = m_1 + m_2$. Estas funciones forman el **producto cartesiano** o **producto directo** de las funciones de los espacios asociados a $\vec{j}_1$ y $\vec{j}_2$. Dados j_1 y j_2 , hay $(2j_1+1) \times (2j_2+1)$ funciones propias en este conjunto.

- **el conjunto acoplado:** $\hat{j}_1^2$, $\hat{j}_2^2$, $\hat{J}^2$ y $\hat{J}_z$. Sus funciones propias son

$$|j_1, j_2, J, M\rangle \equiv |J, M\rangle \quad \text{donde} \quad |j_1 - j_2| \leq J \leq (j_1 + j_2) \quad (10)$$

y J toma valores de uno en uno entre ambos límites. Para cada J , M toma los valores $-J, -J+1, \dots, +J$. Por lo tanto, el número de funciones propias de este conjunto es

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{(j_1+j_2)} (2J+1) = \dots = (2j_1+1)(2j_2+1), \quad (11)$$

de modo que los espacios acoplado y no acoplado de funciones propias tienen la misma dimensión.

Las funciones propias $|J, M\rangle$ se pueden escribir como combinación lineal de las $|m_1, m_2\rangle$:

$$|j_1, j_2, J, M\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \underbrace{\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, J, M \rangle}_{c(J, M; j_1, j_2, m_1, m_2)}. \quad (12)$$

Los $c(J, M; j_1, j_2, m_1, m_2)$ reciben el nombre de **coeficientes de Clebsh-Gordan**. Una de sus propiedades básicas es que el coeficiente es nulo a menos que $M = m_1 + m_2$, de manera que el valor de M se conserva al pasar del conjunto desacoplado al acoplado.

Ejemplo: Matriz de Clebsh-Gordan para el acoplamiento $1/2 \otimes 1/2$. Las filas están etiquetadas por las funciones $|m_1, m_2\rangle$, y las columnas por las $|JM\rangle$:

$$\begin{array}{c|c} & |1, 1\rangle \\ \hline |1/2, 1/2\rangle & 1 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{c|c|c} & |1, 0\rangle & |0, 0\rangle \\ \hline |1/2, -1/2\rangle & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ | -1/2, 1/2\rangle & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{c|c} & |1, -1\rangle \\ \hline | -1/2, -1/2\rangle & 1 \\ \hline \end{array} \quad (13)$$

En el lenguaje de la teoría de grupos, el acoplamiento entre dos momentos angulares equivale al producto directo de sus representaciones, $j_1 \otimes j_2$, y el resultado es igual a la suma directa de una colección de subespacios o representaciones J . Así, por ejemplo:

$$1/2 \otimes 1/2 = 0 \oplus 1; \quad 1/2 \otimes 1 = 1/2 \oplus 3/2; \quad 1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2. \quad (14)$$

Producto y suma directos cumplen las propiedades conmutativa y asociativa. Además, el producto

es distributivo con respecto a la suma. Esto permite determinar rápidamente el resultado del acoplamiento de tres o más momentos angulares. Veamos algunos ejemplos:

$$1/2 \otimes (1/2 \otimes 1/2) = 1/2 \otimes (0 \oplus 1) = (1/2 \otimes 0) \oplus (1/2 \otimes 1) = 1/2 \oplus 1/2 \oplus 3/2, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} 1/2 \otimes 1/2 \otimes 1/2 \otimes 1/2 &= (0 \oplus 1) \otimes (0 \oplus 1) = (0 \otimes 0) \oplus (0 \otimes 1) \oplus (1 \otimes 0) \oplus (1 \otimes 1) \\ &= (0) \oplus (1) \oplus (1) \oplus (0 \oplus 1 \oplus 2) = \textcircled{2}0 \oplus \textcircled{3}1 \oplus 2, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} (1/2)^5 &= (1/2)^4 \otimes 1/2 = (\textcircled{2}0 \oplus \textcircled{3}1 \oplus 2) \otimes 1/2 \\ &= \textcircled{2}(0 \otimes 1/2) \oplus \textcircled{3}(1 \otimes 1/2) \oplus (2 \otimes 1/2) \\ &= \textcircled{2}(1/2) \oplus \textcircled{3}(1/2 \oplus 3/2) \oplus (3/2 \oplus 5/2) = \textcircled{5}1/2 \oplus \textcircled{4}3/2 \oplus 5/2; \end{aligned} \quad (17)$$

donde el número dentro de un círculo indica el número de veces que se repite un momento angular determinado. Los ejemplos anteriores representan los posibles estados de espín conjunto de tres, cuatro y cinco electrones, respectivamente.

Momento angular L y S de un átomo: Cada electrón del átomo tiene un momento angular orbital y un momento angular de espín, caracterizado por los números cuánticos $\{l_i, m_i, m_{si}\}$ para $i : 1, 2, \dots, N$. Además, podemos hablar de un momento angular total orbital y otro espinorial para el átomo en conjunto, siendo sus operadores:

$$\vec{\hat{L}} = \sum_{i=1}^N \vec{\hat{l}}_i, \quad \vec{\hat{S}} = \sum_{i=1}^N \vec{\hat{s}}_i, \quad \hat{L}_z = \sum_{i=1}^N \hat{l}_{zi}, \quad \hat{S}_z = \sum_{i=1}^N \hat{s}_{zi}. \quad (18)$$

Como en el caso del acoplamiento de dos momentos angulares, podemos formar dos conjuntos de operadores compatibles:

- El conjunto **no acoplado**, formado por $\{\hat{l}_i^2, \hat{l}_{zi}, \hat{s}_i^2, \hat{s}_{zi}\}_{i=1, \dots, N}$, $\hat{L}_z$ y $\hat{S}_z$.
- El conjunto **acoplado**, que forman $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$.

Podemos formar fácilmente funciones propias del conjunto no acoplado, como veremos en el apartado siguiente. El problema es que el conjunto no acoplado no es compatible con el Hamiltoniano del átomo. En efecto, $[\hat{l}_{zi}, r_{ij}^{-1}] = i\hbar(z_j - z_i)/r_{ij} \neq 0$, de modo que $\hat{H}$ no conmuta con los $\hat{l}_{zi}$.

En cambio, $[\hat{l}_{zi} + \hat{l}_{zj}, r_{ij}^{-1}] = 0$, de modo que $[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$. Los estados estacionarios del átomo pueden construirse con un valor definido de L , S , M_L y M_S . La notación habitual es $|^{2S+1}L, M_L, M_S\rangle$, donde $2S + 1$ es la **multiplicidad de espín**, y se emplea una letra mayúscula para indicar el valor del **número cuántico angular total**: $S, P, D, F, G, \dots$ para $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente.

Funciones multielectrónicas. I. Determinantes de Slater: Sea un átomo de N electrones y sean N espinorbitales $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$. Un determinante de Slater (**detS**) es la función de onda N -electrónica formada por:

$$\Phi(1\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} = \|\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)\|, \quad (19)$$

donde $\varphi_i(j)$ indica que el electrón j -ésimo ocupa el espinorbital i . Si los espinorbitales son ortonormales, $\langle \varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle = \delta_{ij}$, el detS está normalizado.

Por su construcción, el detS es antisimétrico frente al intercambio de dos electrones cualesquiera y cumple, por lo tanto, el principio de Pauli. Si dos espinorbitales fuesen idénticos dos columnas serían iguales, con lo que el determinante sería nulo. Tal determinante, por lo tanto, tiene una probabilidad nula de ocurrir.

Si los espinorbitales son funciones propias de los operadores de momento angular de un electrón, el detS será una función propia del conjunto no acoplado. En particular, sus valores de M_L y M_S se obtendrán como: $M_L = \sum_{i=1}^N m_i$, y $M_S = \sum_{i=1}^N m_{si}$.

En general, un detS no es función propia de $\hat{L}^2$ ni de $\hat{S}^2$. Veremos, sin embargo, cómo se pueden

obtener las funciones propias del conjunto acoplado de operadores de momento angular como combinación lineal de $\det S$.

Dado un conjunto de $M \geq N$ espinorbitales diferentes para N electrones, podemos formar $\binom{M}{N}$ $\det S$. Un caso particular importante ocurre cuando todos los espinorbitales provienen de una determinada configuración electrónica del átomo.

Ejemplo: la configuración $2p^2$ da lugar a $\binom{6}{2} = 15$ $\det S$:

	p_{-1}	p_0	p_1	M_L	M_S		p_{-1}	p_0	p_1	M_L	M_S		p_{-1}	p_0	p_1	M_L	M_S
1	$\uparrow\downarrow$			-2	0	6	$\downarrow$	$\uparrow$		-1	0	11		$\uparrow$	$\uparrow$	1	1
2	$\uparrow$	$\uparrow$		-1	1	7	$\downarrow$	$\downarrow$		-1	-1	12		$\uparrow$	$\downarrow$	1	0
3	$\uparrow$	$\downarrow$		-1	0	8	$\downarrow$		$\uparrow$	0	0	13		$\downarrow$	$\uparrow$	1	0
4	$\uparrow$		$\uparrow$	0	1	9	$\downarrow$		$\downarrow$	0	-1	14		$\downarrow$	$\downarrow$	1	-1
5	$\uparrow$		$\downarrow$	0	0	10		$\uparrow\downarrow$		0	0	15			$\uparrow\downarrow$	2	0

(20)

El $\det S$ número 13 será $\|p_0\beta(1) p_1\alpha(2)\|$, por ejemplo.

Funciones multielectrónicas. II. Términos de Russell-Saunders:

Se denominan **estados de Russell-Saunders** (RS) a los $|^{2S+1}L, M_L, M_S\rangle$ que provienen de una determinada configuración electrónica. El conjunto de los $(2S+1) \times (2L+1)$ estados que comparten S y L constituye un **término de RS**.

Podemos determinar los términos RS mediante el sencillo procedimiento siguiente. En primer lugar, formamos todos los detS posibles poblando los M espinorbitales de la configuración con los N electrones. Cada detS tiene un M_L y M_S definido. Componemos una tabla donde las filas recorren los valores de M_L y las columnas los valores de M_S . Cada celda de la tabla indica el número de detS o, equivalentemente, el número de estados RS con ese valor de M_L y M_S . Sólo detS con igual M_L y M_S se mezclan entre sí para dar estados RS. Comenzamos a identificar términos RS por los valores extremos de M_L y M_S . Una vez identificado un término, descontamos todos sus estados y repetimos la búsqueda para los nuevos valores extremos de la tabla.

Ejemplo: Para la configuración $2p^2$, cuyos detS hemos obtenido en la sección anterior:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & -1 & 0 & 1 \\ \hline -2 & & 1 & \\ \hline -1 & 1 & 2 & 1 \\ \hline 0 & 1 & 3 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 2 & 1 \\ \hline 2 & & 1 & \\ \hline \end{array} \xrightarrow[{}^1D]{L=2, S=0} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & -1 & 0 & 1 \\ \hline -2 & & 0 & \\ \hline -1 & 1 & 1 & 1 \\ \hline 0 & 1 & 2 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 1 & 1 \\ \hline 2 & & 0 & \\ \hline \end{array} \xrightarrow[{}^3P]{L=1, S=1} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & -1 & 0 & 1 \\ \hline -2 & & 0 & \\ \hline -1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 2 & & 0 & \\ \hline \end{array} \xrightarrow[{}^1S]{L=0, S=0} {}^1S \quad (21)$$

De modo que hay tres términos RS en la configuración $2p^2$: 3P , 1D y 1S . En total $9 + 5 + 1 = 15$ estados, los mismos que $\det S$.

Determinar los términos RS es, en definitiva, un problema de acoplamiento de momentos angulares complicado por el necesario cumplimiento del principio de Pauli. Así, para dos electrones p tendríamos que L sale del acoplamiento $1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2$, y S de $1/2 \otimes 1/2 = 0 \oplus 1$, de modo que podríamos tener hasta seis términos: 3D , 1D , 3P , 1P , 3S y 1S . Así ocurre, exactamente, en la configuración $2p^1 3p^1$. Sin embargo, en la configuración $2p^2$, el principio de Pauli prohíbe la mitad de los posibles términos.

Un caso particularmente importante es el de las configuraciones electrónicas completamente llenas, llamadas **capas cerradas**: cuando todos los espinorbitales están ocupados el único término RS posible es 1S . Éste es el caso de las configuraciones s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14} , etc. Además, $L = 0$, $S = 0$ es el elemento neutro en el acoplamiento de momentos angulares, de modo que podemos olvidarnos de las capas cerradas a la hora de determinar los estados RS de un átomo complejo. El átomo de carbono, $1s^2 2s^2 2p^2$, tiene los términos que corresponden a la **capa abierta** $2p^2$.

En general, cuando un átomo presenta varias capas abiertas independientes, podemos determinar los términos RS de cada capa por separado, y reunirlos después empleando las reglas del acoplamiento de momentos angulares. Así, por ejemplo, una configuración $2s^1 2p^2$ daría lugar a $^2S \otimes (^3P \oplus ^1D \oplus ^1S) = (^2S \otimes ^3P) \oplus (^2S \otimes ^1D) \oplus (^2S \otimes ^1S) = (^4P \oplus ^2P) \oplus (^2D) \oplus (^2S)$.

Términos RS de algunas capas abiertas simples:

$$s^1 : {}^2S$$

$$p^1, p^5 : {}^2P$$

$$p^2, p^4 : {}^3P, {}^1D, {}^1S$$

$$p^3 : {}^4S, {}^2D, {}^2P$$

$$d^1, d^9 : {}^2D$$

$$d^2, d^8 : {}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$$

$$d^3, d^7 : {}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D(2), {}^2P$$

$$d^4, d^6 : {}^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F(2), {}^3D, {}^3P(2), {}^1I, {}^1G(2), {}^1F, {}^1D(2), {}^1S(2)$$

$$d^5 : {}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G(2), {}^2F(2), {}^2D(3), {}^2P, {}^2S$$

La tabla RS que acabamos de emplear nos permite también identificar algunos estados RS con un único detS. Por ejemplo: $|{}^1D, M_L=2, M_S=0\rangle = \|p_1\alpha(1) p_1\beta(2)\|$, o $|{}^3P, M_L=1, M_S=1\rangle = \|p_0\alpha(1) p_1\alpha(2)\|$. Esto es posible cuando hay un único detS en una caja M_L, M_S . En otros casos, dos o más detS comparten el mismo M_L y M_S , de modo que se combinan linealmente para producir los estados RS. Se pueden determinar estas combinaciones lineales por medio de la acción de los operadores escalera $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ y $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ pero, en general, veremos que se puede evitar este trabajo.

La energía de una función determinantal. Reglas de Slater.

Sea Φ un detS de N electrones construido sobre un conjunto de espinorbitales ortonormales $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$. Sean, además, otros detS que denotaremos en función de las diferencias con respecto a Φ :

- Φ'_i sólo difiere de Φ en el espinorbital i -ésimo,
- Φ''_{ij} sólo difiere en los espinorbitales i - y j -ésimos.
- $\Phi'''_{ijk}, \Phi''''_{ijkl}, \dots$ difieren en tres, cuatro, etc, espinorbitales.

Las **reglas de Slater** permiten expresar fácilmente las integrales entre detS en función de las integrales entre los espinorbitales. Debemos diferenciar entre el caso de los operadores mono y bielectrónicos. Adicionalmente, podemos lograr una simplificación adicional si los operadores no actúan sobre el espín y la función orbital es igual para los espinorbitales α y β .

Integrales de los operadores monoelectrónicos: $\hat{h} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$

$$(1) \quad \langle \Phi | \hat{h} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(1) | \hat{h}_1 | \psi_i(1) \rangle = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (22)$$

$$(2) \quad \langle \Phi | \hat{h} | \Phi'_i \rangle = \langle \psi_i(1) | \hat{h}_1 | \psi'_i(1) \rangle, \quad (23)$$

$$(3) \quad \langle \Phi | \hat{h} | \Phi''_{ij} \rangle = \langle \Phi | \hat{h} | \Phi'''_{ijk} \rangle = \dots = 0. \quad (24)$$

Integrales de los operadores bielectrónicos: $\hat{G} = \sum_{i>j=1}^N \hat{r}_{ij}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \langle \Phi | \hat{G} | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{r}_{12}^{-1} | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{r}_{12}^{-1} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle \} \\
 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ J_{ij} - K_{ij} \}, \tag{25}
 \end{aligned}$$

$$(2) \quad \langle \Phi | \hat{G} | \Phi'_i \rangle = \sum_{j=1}^N \{ \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{r}_{12}^{-1} | \psi'_i(1) \psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{r}_{12}^{-1} | \psi_j(1) \psi'_i(2) \rangle \} \tag{26}$$

$$(3) \quad \langle \Phi | \hat{G} | \Phi''_{ij} \rangle = \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{r}_{12}^{-1} | \psi'_i(1) \psi'_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{r}_{12}^{-1} | \psi'_j(1) \psi'_i(2) \rangle \tag{27}$$

$$(4) \quad \langle \Phi | \hat{G} | \Phi'''_{ijk} \rangle = \langle \Phi | \hat{G} | \Phi''''_{ijkl} \rangle = \dots = 0. \tag{28}$$

Las integrales sobre espinorbitales se anularán cuando el espín de un electrón difiera en el bra respecto del ket. Las integrales también muestran importantes simetrías. Podemos intercambiar bra y ket entre sí y, en las integrales bielectrónicas, podemos intercambiar las funciones de los electrones 1 y 2. Así, p. ej., $\langle a(1)b(2) | c(1)d(2) \rangle = \langle c(1)d(2) | a(1)b(2) \rangle = \langle b(1)a(2) | d(1)c(2) \rangle = \dots$

Energía de los términos de Russell-Saunders: Los términos RS son combinaciones lineales de unos pocos detS, de modo que las reglas de Slater nos sirven para determinar su energía. Por ejemplo, obtener la energía de los términos 1D y 3P de la configuración p^2 es sencillo, dado que ya hemos visto estados de ambos niveles que se identifican con detS:

$$\begin{aligned}
 E(^1D) &= \langle ||p_1\alpha \ p_1\beta|| | \hat{h} + \hat{G} | ||p_1\alpha \ p_1\beta|| \rangle \\
 &= h(p_1\alpha) + h(p_1\beta) + J(p_1\alpha, p_1\beta) - \underbrace{K(p_1\alpha, p_1\beta)}_{\text{contiene } \langle \alpha(1) | \beta(1) \rangle = 0} = 2h(p_1) + J(p_1, p_1), \quad (29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E(^3P) &= \langle ||p_0\alpha \ p_1\alpha|| | \hat{h} + \hat{G} | ||p_0\alpha \ p_1\alpha|| \rangle \\
 &= h(p_0\alpha) + h(p_1\alpha) + J(p_0\alpha, p_1\alpha) - K(p_0\alpha, p_1\alpha) \\
 &= h(p_0) + h(p_1) + J(p_0, p_1) - K(p_0, p_1). \quad (30)
 \end{aligned}$$

Obtener la energía del término 1S es un poco más complicado, ya que no hay ningún detS que coincida con el único estado de este término. En la caja $M_L = 0, M_S = 0$ se encuentran tres detS cuya combinación lineal produce un estado de cada término 1D , 3P y 1S . Una de las maneras de obtener los tres estados y sus energías es realizar un cálculo de variaciones lineal empleando los tres detS como base. Dicho de otro modo, construir y diagonalizar la matriz de $\hat{H}$ en la base de detS. La diagonalización se realiza mediante una transformación de semejanza y preserva, por lo tanto, la

traza de la matriz. Por ello, se cumple:

$$E(^1D) + E(^3P) + E(^1S) = \langle \|p_{-1}\alpha \ p_1\beta\| \| \hat{H} \| \|p_{-1}\alpha \ p_1\beta\| \rangle + \langle \|p_{-1}\beta \ p_1\alpha\| \| \hat{H} \| \|p_{-1}\beta \ p_1\alpha\| \rangle \\ + \langle \|p_0\alpha \ p_0\beta\| \| \hat{H} \| \|p_0\alpha \ p_0\beta\| \rangle. \quad (31)$$

Esto nos permite obtener $E(^1S)$ con las técnicas ya descritas.

Energía de una capa cerrada: Un caso especial es el de las configuraciones de capa cerrada, como ns^2 , np^6 , nd^{10} , etc. Si las funciones orbitales de los electrones α y β son iguales, la energía de una capa cerrada es

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} 2h_i + \sum_{i,j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (32)$$

donde $N/2$ es el número de orbitales ocupados.

Regla de aufbau o de llenado: Éste es el nombre que recibe la regla empírica que describe la secuencia aproximada en la que se pueblan los orbitales para dar lugar al estado fundamental de los átomos:

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow \dots \quad (33)$$

Causa una cierta sorpresa observar el poblamiento del orbital $4s$ antes del $3d$ en la primera serie de transición. Sin embargo, la ionización de los elementos Sc–Zn se realiza perdiendo el electrón $4s$ y conservando los $3d$.

Regla de Hund: Existe una fuerte tendencia a favorecer los estados de mayor espín entre los de una configuración electrónica dada. Esta tendencia se puede explicar por la presencia de un mayor número de integrales de cambio en la energía de estos términos. Así, en la configuración p^2 el estado favorecido es el 3P frente a los 1D y 1S . La tendencia hacia los estados de máximo espín puede llegar a invertir la estabilidad relativa de dos configuraciones electrónicas: así, el estado fundamental del Cr es $3d^5 4s^1 - ^7S$ y no $3d^4 4s^2 - ^5D$, aunque esta no es la única explicación posible para la inversión.

El método de Hartree-Fock (HF): Se trata de una de las técnicas empleadas para obtener los orbitales con los que se construyen los detS. Su fundamento es hacer mínima la energía de un término RS optimizando los orbitales sujetos a la condición de que sean ortonormales. El resultado son las **ecuaciones de Fock**, de la forma:

$$\hat{F}_i \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (34)$$

donde φ_i es un orbital y $\epsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{F}_i | \varphi_i \rangle$ recibe el nombre de **energía orbital**. El operador de Fock, $\hat{F}_i$, depende de todos los orbitales ocupados del sistema. Por ejemplo, en el caso de una capa cerrada hay un único fockiano:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (35)$$

donde $\hat{h}$ es el operador monoeléctrico, y

$$\hat{J}_j |\varphi_i\rangle = |\varphi_i(1)\rangle \int_{\mathbf{R}^3} \varphi_j^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_j(2) d\vec{r}_2 \quad y \quad (36)$$

$$\hat{K}_j |\varphi_i\rangle = |\varphi_j(1)\rangle \int_{\mathbf{R}^3} \varphi_j^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_i(2) d\vec{r}_2 \quad (37)$$

son los operadores de Coulomb y cambio, respectivamente. Los valores esperados de $\hat{J}_j$ y $\hat{K}_j$ generan las correspondientes integrales de Coulomb y cambio:

$$\langle \varphi_i | \hat{J}_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle = J_{ij}, \quad (38)$$

$$\langle \varphi_i | \hat{K}_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle = K_{ij}. \quad (39)$$

Dado que el fockiano depende de los orbitales ocupados del sistema, el problema plantea un círculo vicioso: *necesitamos los orbitales para construir $\hat{F}$ y necesitamos $\hat{F}$ para obtener los orbitales*. La solución de este conflicto consiste en emplear un método iterativo:

1. Partimos de unos orbitales aproximados, que servirán de semilla.
2. Construimos $\hat{F}$.
3. Resolvemos las ecuaciones de Fock.
4. Comparamos los orbitales obtenidos con la semilla. Si ambos conjuntos difieren apreciablemente, tomamos la última solución como nueva semilla y volvemos al paso 2 para repetir el proceso.

Si el proceso converge, la solución obtenida se dice **autoconsistente** (SCF = *Self Consistent Field*).

Además de los orbitales, el método HF proporciona las energías orbitales, que sirven como estimación grosera de la energía necesaria para arrancar un electrón de un orbital dado. La energía total, sin embargo, **no** es suma de las energías orbitales.

Por otra parte, el método HF también se puede describir como la resolución de un problema monoeléctrico de la forma siguiente:

$$\hat{H}_{\text{eff}}\psi_j = \left\{ \hat{T}_1 - \frac{Z}{r_1} + \hat{V}_{\text{eff}}(r_1) \right\} \psi_j = \epsilon_j \psi_j, \quad (40)$$

donde $\hat{V}_{\text{eff}}(r_1)$ es un potencial efectivo que describe el campo eléctrico promedio creado sobre un electrón por todos los electrones restantes. Esta descripción muestra que HF es un problema de campo central en átomos, y explica por qué se mantiene la descripción orbital característica del átomo hidrogenoide:

$$\psi = |n, l, m_l, m_s\rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) |m_s\rangle. \quad (41)$$

Finalmente, existen otras técnicas de tipo SCF que pueden proporcionar los orbitales con los que construir detS o estados RS. Dos alternativas muy usadas son los métodos de funcional densidad (DFT) y los métodos multiconfiguracionales (MC-SCF).

Interacción espín-órbita y el acoplamiento L-S: Hasta ahora hemos estado trabajando con el llamado Hamiltoniano **no relativista**. Existen una colección de términos adicionales que aparecen al exigir que las ecuaciones cuánticas sean invariantes frente a las transformaciones de Lorentz de la teoría de relatividad especial einsteniana. En general, las contribuciones relativistas son de pequeña importancia, pero el detalle proporcionado por la espectroscopía atómica hace que sea necesario incorporar progresivamente más y más términos.

La corrección relativista más importante es la interacción entre los momentos magnéticos asociados al momento angular orbital y al espinorial de los electrones. Para un átomo monoelectrónico esta **interacción espín-órbita** toma la forma

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\vec{l}} \cdot \hat{\vec{s}}, \quad (42)$$

donde $V(r)$ es el potencial que experimenta el electrón en el átomo.

Esta expresión sirve de modelo para la forma aproximada de la corrección en un átomo multielectrónico:

$$\hat{H}_{so} \approx \frac{1}{2m_e c^2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} \frac{dV_i}{dr_i} \hat{\vec{l}}_i \cdot \hat{\vec{s}}_i = \sum_i \xi(r_i) \hat{\vec{l}}_i \cdot \hat{\vec{s}}_i \implies \hat{H}_{so} \approx \zeta_{LS} \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}, \quad (43)$$

donde $V_i(r_i)$ contiene ahora el potencial debido al núcleo y el potencial promedio debido a los restantes electrones. La última forma de $\hat{H}_{so}$ es la más cómoda para nuestros fines, aunque ζ_{LS}

depende del término RS con el que estemos trabajando.

El hamiltoniano completo, incluyendo $\hat{H}_{so}$, ya no es compatible con los momentos angulares que provienen de $\vec{L}$ y $\vec{S}$ por separado: $\hat{H}_{so}$ no conmuta con $\hat{L}_z$ ni $\hat{S}_z$. En su lugar, debemos utilizar el momento angular total

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \hat{J}^2 |J, M_J\rangle &= J(J+1)\hbar^2 |J, M_J\rangle \\ \hat{J}_z |J, M_J\rangle &= M_J\hbar |J, M_J\rangle \end{cases} \quad (44)$$

Dado que $\vec{L}$ y $\vec{S}$ son independientes entre sí, se trata de un acoplamiento $L \otimes S$ ordinario, de manera que los valores de J están acotados por $|L - S| \leq J \leq (L + S)$.

Las funciones de onda del hamiltoniano completo ya no son los estados RS, sino los estados $|^{2S+1}L_J, M_J\rangle$. El número cuántico M_J no interviene en la energía del átomo aislado, de modo que un nivel $^{2S+1}L_J$ tiene una degeneración $2J + 1$.

Ejemplo: Los términos RS de la configuración p^2 se escinden como sigue. En el caso de 3P , el acoplamiento $1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2$ da lugar a 3P_0 , 3P_1 y 3P_2 . El orden relativo de energía de estos términos depende del signo de $\zeta(^3P)$. Si la ocupación de la capa abierta es inferior a la mitad, como es el caso, suele ocurrir que $\zeta_{LS} > 0$, de modo que el orden de energías será $E(^3P_2) < E(^3P_1) < E(^3P_0)$. Lo contrario ocurre habitualmente cuando la capa abierta está más que semillena. Por otra parte, los términos 1D y 1S dan lugar a 1D_2 ($0 \otimes 2 = 2$) y 1S_0 ($0 \otimes 0 = 0$), respectivamente.

Resumen: Estructura electrónica fina de un átomo: El Hamiltoniano de un átomo, incluyendo la interacción espín-órbita es

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^N r_{ij}^{-1}}_{\hat{H}_{ee}} + \underbrace{\zeta_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S}}_{\hat{H}_{so}} + \dots \quad (45)$$

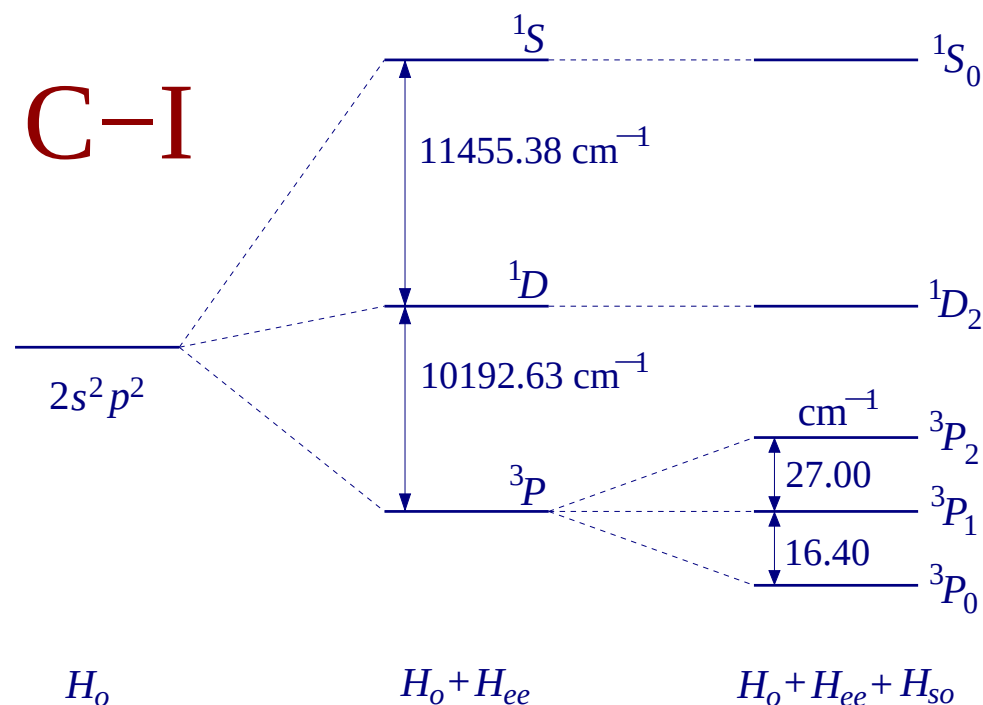
Si nos quedamos con $\hat{H} \approx \hat{H}_0$, el problema es separable en electrones independientes, la solución orbital es exacta, y la función de onda es un detS.

Si usamos $\hat{H} \approx \hat{H}_0 + \hat{H}_{ee}$, la solución es un estado de Russell-Saunders, que se puede construir, como mínimo, a partir de un conjunto pequeño de detS. La solución exacta de este problema, sin embargo, se consigue mediante un cálculo de Interacción de Configuraciones (CI), en el que se combinan variacionalmente un número muy grande de detS que provienen de diferentes configuraciones electrónicas.

Si añadimos $\hat{H}_{so}$, la solución son los estados $|^{2S+1}L_J, M_J\rangle$, que se puede construir aproximadamente a partir de los estados RS aunque, en realidad, debe obtenerse a partir de un extenso cálculo CI.

A medida que agregamos términos al hamiltoniano se va rompiendo la degeneración de los niveles. Al final, sólo subsiste la degeneración asociada al valor de M_J , que sólo se romperá al aplicar un campo magnético externo sobre el átomo.

$\hat{H} \approx$	$\hat{H}_0$	$\hat{H}_0 + \hat{H}_{ee}$	$\hat{H}_0 + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{so}$
Op Compatibles	$\hat{l}_i^2, \hat{l}_{zi}, \hat{s}_i^2, \hat{s}_{zi}$	$\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$	$\hat{J}^2, \hat{J}_z$
Estados	detS	Estados RS	Estados finos
		$ ^{2S+1}L, M_L, M_S\rangle$	$ ^{2S+1}L_J, M_J\rangle$
Ejemplo en Li	$\ 1s_0\alpha\ 1s_0\beta\ 2s_0\alpha\ $	$ (1s^2 2s^1)^2S, 0, 1/2\rangle$	$ (1s^2 2s^1)^2S_{1/2}, 1/2\rangle$
Niveles	configuración	^{2S+1}L	$^{2S+1}L_J$
Degeneración	capa abierta	$(2S+1)(2L+1)$	$(2J+1)$
Transiciones E1	$\Delta l_i = \pm 1$ (1 electrón)	$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1$ (excepto $0 \rightarrow 0$)



Estructura electrónica de algunos átomos: En las páginas del NIST (http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd) se encuentra una completa compilación de niveles electrónicos de átomos e iones. De ella está sacada la siguiente tabla de los primeros niveles del átomo de C neutro (C-I en la notación espectroscópica), así como la tabla periódica de la página siguiente:

config.	término RS	J	Nivel (cm^{-1})
$2s^2p^2$	3P	0	0.00
		1	16.40
		2	43.40
$2s^2p^2$	1D	2	10192.63
$2s^2p^2$	1S	0	21648.01
$2s^1p^3$	$^5S^\circ$	2	33735.20
$2s^2p^13s^1$	$^3P^\circ$	0	60333.43
		1	60352.63
		2	60393.14
$2s^2p^13s^1$	$^1P^\circ$	1	61981.82
$2s^1p^3$	$^3D^\circ$	3	64086.92
		1	64089.85
		2	64090.95
$2s^2p^13p^1$	1P	1	68856.33
...			
C-II ($^2P_{1/2}$)			90820.42

Nota:

$$\begin{aligned}
 1\text{hartree} &= 219474.6 \text{ cm}^{-1} \\
 &= 4.359744 \times 10^{-18} \text{ J} \\
 &= 2625.50 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

PERIODIC TABLE																	
Atomic Properties of the Elements																	
Group 1 IA 2 IIA 3 IIIB 4 IVB 5 VB 6 VIB 7 VII B 8 VIII 9 VIII 10 VIII 11 IB 12 IIB 13 IIIA 14 IVA 15 VA 16 VIA 17 VIIA 18 VIIIA																	
1 ¹H_{1/2} Hydrogen 1.00794 1s 13.5984 2 ⁴He₀ Helium 4.002602 1s 24.5874																	
3 ³Li_{1/2} Lithium 6.941 1s²2s 5.3917 4 ⁹Be₀ Beryllium 9.012182 1s²2s² 9.3227																	
11 ¹¹Na_{1/2} Sodium 22.989770 [Ne]3s 5.1391 12 ¹²Mg₀ Magnesium 24.3050 [Ne]3s² 7.6462																	
19 ¹⁹K_{1/2} Potassium 39.0983 [Ar]4s 4.3407 20 ²⁰Ca₀ Calcium 40.078 [Ar]4s² 6.1132																	
37 ³⁷Rb_{1/2} Rubidium 85.4678 [Kr]5s 4.1771 38 ³⁸Sr₀ Strontium 87.62 [Kr]5s² 5.6949																	
55 ⁵⁵Cs₀ Cesium 132.90545 [Xe]6s 3.8939 56 ⁵⁶Ba₀ Barium 137.327 [Xe]6s² 5.2117																	
87 ⁸⁷Fr_{1/2} Francium (223) [Rn]7s 4.0727 88 ⁸⁸Ra₀ Radium (226) [Rn]7s² 5.2784																	
21 ²¹Sc_{3/2} Scandium 44.955910 [Ar]3d¹4s² 6.5615 22 ²²Ti_{3/2} Titanium 47.867 [Ar]3d²4s² 6.8281																	
39 ³⁹Y_{3/2} Yttrium 88.90585 [Kr]4d¹5s² 6.2173 40 ⁴⁰Zr_{3/2} Zirconium 91.224 [Kr]4d²5s² 6.6339																	
72 ⁷²Hf_{3/2} Hafnium 178.49 [Xe]4f¹⁴5d²6s² 6.8251 73 ⁷³Ta_{3/2} Tantalum 180.9479 [Xe]4f¹⁴5d³6s² 7.5496																	
104 ¹⁰⁴Rf₂ Rutherfordium (261) [Rn]5f¹⁴6d²7s² 6.0 ? 105 ¹⁰⁵Db₂ Dubnium (262) [Rn]5f¹⁴6d³7s² 6.3067																	
57 ⁵⁷La_{3/2} Lanthanum 138.9055 [Xe]5d¹6s² 5.5769 58 ⁵⁸Ce₄ Cerium 140.116 [Xe]4f¹5d¹6s² 5.5387																	
89 ⁸⁹Ac_{3/2} Actinium (227) [Rn]6d¹7s² 5.17 90 ⁹⁰Th_{3/2} Thorium 232.0381 [Rn]6d²7s² 6.3067																	
91 ⁹¹Pa_{11/2} Protactinium 231.03588 [Rn]5f²6d¹7s² 5.89 92 ⁹²U_{5/2} Uranium 238.02891 [Rn]5f³6d¹7s² 6.1941																	
93 ⁹³Np_{5/2} Neptunium (237) [Rn]5f⁴6d¹7s² 6.2657 94 ⁹⁴Pu_{5/2} Plutonium (244) [Rn]5f⁶6d¹7s² 6.0260																	
95 ⁹⁵Am_{5/2} Americium (243) [Rn]5f⁷7s² 5.9738 96 ⁹⁶Cm_{5/2} Curium (247) [Rn]5f⁸7s² 5.9914																	
97 ⁹⁷Bk_{5/2} Berkelium (247) [Rn]5f⁹7s² 6.1979 98 ⁹⁸Cf_{5/2} Californium (251) [Rn]5f¹⁰7s² 6.2817																	
99 ⁹⁹Es_{5/2} Einsteinium (252) [Rn]5f¹¹7s² 6.42 100 ¹⁰⁰Fm_{5/2} Fermium (257) [Rn]5f¹²7s² 6.50																	
101 ¹⁰¹Md_{5/2} Mendelevium (258) [Rn]5f¹³7s² 6.58 102 ¹⁰²No_{5/2} Nobelium (259) [Rn]5f¹⁴7s² 6.65																	
103 ¹⁰³Lr_{5/2} Lawrencium (262) [Rn]5f¹⁴7s²7p¹ 4.9 ?																	

Atomic Number

Ground-state Level

Symbol

Name

Atomic Weight

Ground-state Configuration

Ionization Energy (eV)

58

¹G₄

Ce

Cerium

140.116

[Xe]4f¹5d¹6s²

5.5387

57

²D_{3/2}

La

Lanthanum

138.9055

[Xe]5d¹6s²

5.5769

58

¹G₄

Ce

Cerium

140.116

[Xe]4f¹5d¹6s²

5.5387

59

⁴F_{3/2}

Pr

Praseodymium

140.90765

[Xe]4f²6s²

5.473

60

⁵I₄

Nd

Neodymium

144.24

[Xe]4f³6s²

5.5250

61

⁶H_{5/2}

Pm

Promethium

(145)

[Xe]4f⁴6s²

5.582

62

⁷F₀

Sm

Samarium

150.36

[Xe]4f⁶6s²

5.6437

63

⁸G_{7/2}

Eu

Europium

151.964

[Xe]4f⁷6s²

5.6704

64

⁹D₂

Gd

Gadolinium

157.25

[Xe]4f⁷5d¹6s²

6.1498

65

⁶H_{5/2}

Tb

Terbium

158.92534

[Xe]4f⁹6s²

5.8638

66

⁵I₈

Dy

Dysprosium

162.500

[Xe]4f¹⁰6s²

5.9389

67

⁴F_{3/2}

Ho

Holmium

164.93032

[Xe]4f¹¹6s²

6.0215

68

³H₆

Er

Erbium

167.259

[Xe]4f¹²6s²

6.1077

69

²F_{7/2}

Tm

Thulium

168.93421

[Xe]4f¹³6s²

6.1843

70

¹S₀

Yb

Ytterbium

173.04

[Xe]4f¹⁴6s²

5.4259

71

²D_{3/2}

Lu

Lutetium

174.967

[Xe]4f¹⁴5d¹6s²

5.4259

Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the most stable isotope.

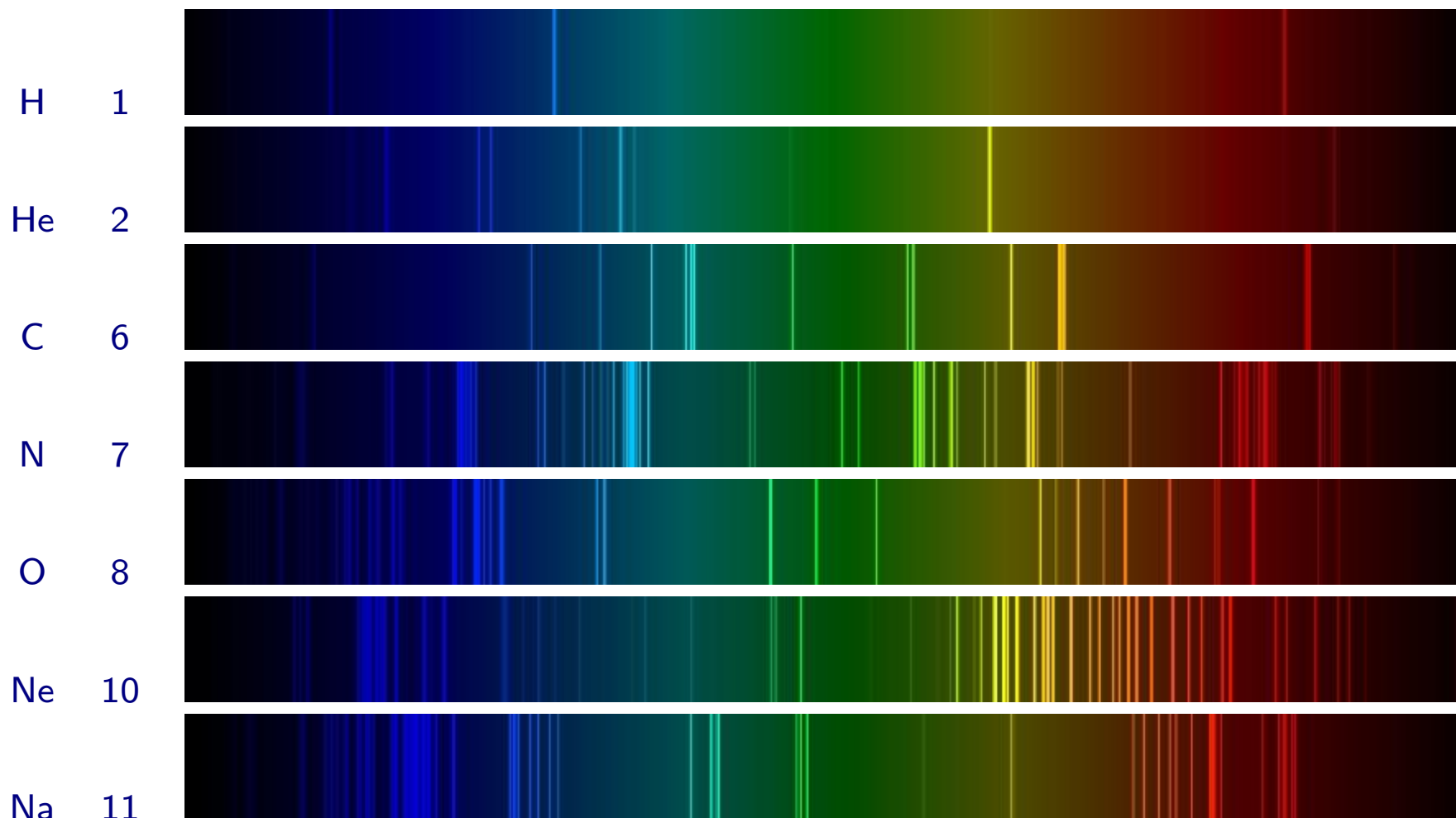
For a description of the data, visit physics.nist.gov/data

NIST SP 966 (September 2003)

© V. Luaña 2003-2010

(182)

Espectros de emisión de algunos átomos comunes en el Sol (ver <http://achilles.net/~jtalbot/data/elements/>). Los espectros han sido simulados suponiendo una anchura gaussiana para cada frecuencia experimental. El fondo suavemente coloreado corresponde a la radiación casi continua de un plasma caliente, como la producida por la corona solar.



Ejercicios

1. Calcula los conmutadores $[\hat{l}_{z1}, r_{12}^{-1}]$, $[\hat{l}_{z1} + \hat{l}_{z2}, r_{12}^{-1}]$, $[\hat{l}_1^2, r_{12}^{-1}]$.
2. Obtén los términos de Russell-Saunders de las configuraciones np^3 y s^1p^3 . Describe el modo en que podrías calcular la energía de cada uno de los términos y llévalo a cabo haciendo uso de las reglas de Slater y de la conservación de la traza en las transformaciones de semejanza.
3. Considera los siguientes detS de un átomo de tres electrones: $\Phi = \|a(1)b(2)c(3)\|$, $\Phi'_a = \|a'(1)b(2)c(3)\|$ y $\Phi''_{ab} = \|a'(1)b'(2)c(3)\|$. Calcula explícitamente las integrales de los operadores mono y bielectrónicos, $\hat{h}$ y $\hat{G}$, y comprueba que se cumplen las reglas de Slater. **Nota:** a , b y c son espinorbitales ortonormales.
4. Obtén los conmutadores de $\hat{H}_{so}$ con $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$. Comprueba que $2\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} = \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2$ y utiliza esta expresión para determinar la forma que tiene la energía espín-órbita de un término $^{2S+1}L_J$.
5. Busca en http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd los niveles de menor energía del átomo neutro de Li y empléalos para encontrar transiciones electrónicas que puedan caer en la región del visible (aproximadamente $14\text{--}23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) y cumplan las reglas de selección $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ y $\Delta L = 0, \pm 1$. Trata de interpretar con estos datos el espectro que encontrarás en <http://achilles.net/~jtalbot/data/elements/>.