

Solfeando con electrones

R.W. Gómez González

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito Exterior, C.U., 04510 México D.F., México

Recibido el 23 de noviembre de 2000; aceptado el 12 de marzo de 2001

Se determinan los términos espectrales (términos energéticos) de átomos multielectrónicos utilizando un esquema simplificado derivado del método de Slater.

Descriptores: Física atómica; configuración electrónica; términos espectrales

The spectral terms (energy terms) associated with many-electron atoms are determined using a simple scheme derived from Slater's method.

Keywords: Atomic physics; electronic configuration; spectral terms

PACS: 31.10.+z

1. Introducción

Debido a la interacción espín-órbita, el cálculo de la energía de los estados electrónicos de átomos complejos requiere del conocimiento de los estados de momento angular orbital y de espín de los electrones individuales, así como de la forma en que éstos se acoplan entre sí. Tal acoplamiento puede ser de tres formas distintas:

- El espín de cada electrón se acopla con el movimiento orbital del resto de los electrones.
- Los espines electrónicos se acoplan entre sí y ocurre lo mismo con los momentos angulares orbitales individuales.
- Cada espín se acopla con su propio momento angular orbital, para dar lugar a un momento angular total de cada electrón; en cada caso, los momentos angulares resultantes se acoplan entre sí para dar lugar al momento angular total del sistema.

En el caso a) la energía asociada con la interacción del espín de un electrón con el movimiento orbital del resto de los electrones es muy pequeña y generalmente se ignora.

El caso b) corresponde a una situación en la que la energía de interacción electrostática es mucho mayor que la de acoplamiento entre el momento angular del espín con el de su movimiento orbital. En tal caso, los momentos orbitales electrónicos se acoplan entre sí, por una parte, y por la otra los espines electrónicos. El momento angular total \mathbf{J} se obtiene entonces de la suma de \mathbf{L}_T y \mathbf{S}_T (la T significa total), en donde

$$\mathbf{L}_T = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\ell}_i \quad \text{y} \quad \mathbf{S}_T = \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i \quad (1)$$

y donde $\boldsymbol{\ell}_i$ es el momento angular orbital del i -ésimo electrón y \mathbf{s}_i es su correspondiente espín. Este tipo de acoplamiento se conoce como LS , o Russell-Saunders.

Por último, el caso c) corresponde a una situación en la cual la energía electrostática es pequeña comparada con la del acoplamiento entre el espín \mathbf{s}_i y el momento orbital $\boldsymbol{\ell}_i$ de cada electrón. En tal caso, el momento angular total de cada electrón es $\mathbf{j}_i = \mathbf{s}_i + \boldsymbol{\ell}_i$, y después hay un acoplamiento entre los momentos angulares individuales. El momento angular total \mathbf{J} se obtiene de $\sum \mathbf{j}_i$. A este tipo de acoplamiento se le llama jj .

Es sabido que ninguno de estos dos tipos de acoplamiento se cumple estrictamente; sin embargo, también se sabe que el tipo de acoplamiento en la mayoría de los átomos de la tabla periódica es principalmente LS , y ése será el único caso que consideraremos. El problema cuántico consiste entonces en determinar cuáles son los eigenvalores de los operadores correspondientes, para de ellos calcular las diferentes energías de interacción. Sin embargo, el propósito de este trabajo no es el de hacer un desarrollo de la teoría del momento angular, la cual se puede encontrar en muchos libros [1], sino el de utilizar los resultados del modelo vectorial del átomo (cuya justificación última está relacionada con las propiedades de simetría de los operadores de momento angular a través del teorema de Wigner-Eckart), para determinar de manera simple esos eigenvalores.

2. Antecedentes

2.1. El método de Slater

Cada combinación posible de \mathbf{L}_T y \mathbf{S}_T da lugar a una energía distinta, ya que estos vectores determinan la magnitud de la interacción espín-órbita; en consecuencia, se requiere saber cuáles son sus valores posibles, para de ellos obtener $\mathbf{J} = \mathbf{L}_T + \mathbf{S}_T$. La respuesta, sin embargo, no es única, debido al hecho de que en las sumas para obtenerlos intervienen vectores que sólo son conocidos parcialmente; es decir, sólo conocemos su magnitud y su componente z . Los resultados posibles son llamados términos espectrales, o términos energéticos, y se designan con la notación propuesta por

TABLA I. Configuración np^2 .

$M_L \setminus M_S$	1	0	-1
2		(1, +)(1, -)	
1	(1, +)(0, +)	(1, +)(0, -) (1, -)(0, +)	(1, -)(0, -)
0	(1, +)(-1, +)	(1, +)(-1, -) (0, +)(0, -) (-1, +)(1, -)	(1, -)(-1, -)
-1	(-1, +)(0, +)	(-1, +)(0, -) (-1, -)(0, +)	(-1, -)(0, -)
-1		(-1, +)(-1, -)	

Russell y Saunders: $2S+1L_J$, en donde S , L y J son, respectivamente, los números cuánticos de espín, de momento angular orbital y de momento angular totales del átomo y a $2S+1$ se le llama multiplicidad.

El problema resulta trivial en el caso de electrones no equivalentes (es decir, cuando los números cuánticos principal y orbital $n\ell$ de los electrones difieran entre sí) pues basta obtener

$$M_{L,\max} = \sum_i m_{\ell_i,\max} \quad \text{y} \quad M_{S,\max} = \sum_i m_{s_i,\max}, \quad (2)$$

en donde $m_{\ell_i,\max}$ es el mayor valor del número cuántico magnético m_ℓ de cada electrón, ya que el máximo valor de L es igual al máximo de M_L , y su valor, que determina la magnitud $|L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar$ del momento angular, varía de uno en uno desde $L_{\max} = M_{L,\max}$ (que es entero) hasta cero. Análogamente, el número cuántico S del espín total varía de uno en uno desde $M_{S,\max}$, hasta un valor mínimo mayor o igual que cero, ya que $M_{S,\max}$ puede ser semientero.

Sin embargo, cuando los electrones son equivalentes (es decir, cuando sus valores $n\ell$ son iguales), el principio de exclusión impide algunas combinaciones posibles y el número de términos espectrales se reduce.

Pocos son los libros elementales de física moderna que tratan este problema. Una excepción es el libro de M. Alonso y E. Finn [2]. Más aún, la solución a este problema que presentan muchos de los libros avanzados [3, 4] es en muchos casos confusa. En este trabajo se presenta un procedimiento simple, derivado del método de Slater [5], para determinarlos. El procedimiento seguido es accesible para cualquier curso introductorio de física moderna y, desde luego, para cualquier curso avanzado.

2.2. La configuración np^2

A manera de ejemplo, en la Tabla I, se reproduce el procedimiento que aparece en las Refs. 1 y 2 para la configuración np^2 . En la Tabla I, se representan, dentro de un paréntesis, los valores del número cuántico m_ℓ individual con su valor y los del número cuántico m_s con un signo, + ó -,

según si m_s es $+1/2$ ó $-1/2$. Por el principio de Pauli, en ningún caso debe ocurrir que dos paréntesis tengan la misma pareja de símbolos.

De esta Tabla se obtiene un término ${}^1D(L=2 \text{ y } S=0)$, para el cual se requieren cinco de las combinaciones de la columna central ($M_S=0$). De las diez combinaciones restantes, nueve de ellas intervienen para formar un término ${}^3P(L=1 \text{ y } S=1)$. La última combinación tiene $L=0$ y $S=0$, así que corresponde a un término 1S . Por el principio de Pauli, ninguna combinación electrónica puede tener $L=2$ y $S=1$.

3. El método alternativo

La idea del método propuesto consiste en cambiar la notación y simplificar este tipo de Tablas para que sólo incluya los valores positivos de M_L y de M_S , ya que basta con ellos para saber cuáles son los términos espectrales a los que dan lugar. El cambio de notación consiste en representar a los espines electrónicos con flechas (\uparrow si $m_s = 1/2$ y \downarrow si $m_s = -1/2$) y colocarlos en una tabla cuyas columnas representen todos los valores de m_ℓ . A continuación los espines electrónicos se colocan como dos notas en un "pentagrama" observando las siguientes reglas:

- Para obtener las combinaciones que den el mayor valor de M_S , asociado con el término de mayor multiplicidad (menor energía), en los primeros renglones de la Tabla se colocan tantos símbolos \uparrow como electrones tenga la configuración (uno en cada casilla), empezando por la combinación que dé el mayor valor posible de M_L . A continuación se realizan los movimientos posibles de estos símbolos disminuyendo el valor de M_L hasta llegar a cero.
- Como los términos de menor multiplicidad implican que algunos espines son antiparalelos, ahora el valor de m_ℓ de los electrones correspondientes difiere y, en consecuencia, pueden ocupar un mismo casillero de m_ℓ . La regla para obtener dichos términos es semejante a la anterior, cuidando que dos espines no apunten en la misma dirección si ocupan el mismo casillero.
- El procedimiento de inversión de espines se continúa hasta antes de obtener valores negativos de M_S .

En la Tabla también se incluyen los valores de M_L y de M_S , los cuales se obtienen simplemente de la suma algebraica de los valores de m_ℓ y m_s individuales.

Para ilustrar el procedimiento, en la Tabla II se muestra el esquema equivalente completo (sin simplificaciones; es decir, incluyendo valores negativos de M_L y de M_S de la configuración np^2).

El término 3P esta formado por las combinaciones de la parte alta de la Tabla II (renglones con *), en tanto que al término 1D lo forman las combinaciones de los renglones con † de la parte media de la Tabla y al término 1S la combinación del renglon con ‡ de la parte baja. Ahora bien, como

TABLA II. Configuración np^2 , (*) y (†) ver texto.

1	0	-1	M_S	M_L	término	
↑	↑		1	1	3P	*
↑		↑	1	0		*
	↑	↑	1	-1		*
↑↓			0	2	1D	†
↑	↓		0	1		†
↑		↓	0	0		†
	↑	↓	0	-1		†
		↑↓	0	-2		†
↓	↑		0	1		*
↓		↑	0	0		*
	↓	↑	0	-1		*
	↑↓		0	0	1S	†
↓	↓		0	1		*
↓		↓	-1	0		*
	↓	↓	-1	-1		*

TABLA III. Configuración np^2 , (*) y (†) ver texto.

1	0	-1	M_S	M_L	término	
↑	↑		1	1	3P	*
↑		↑	1	0		*
↑↓			0	2	1D	†
↑	↓		0	1		†
↑		↓	0	0		†
↓	↑		0	1		*
↓		↑	0	0		*
	↑↓		0	0	1S	†

queda claro de la tabla tipo Slater, todas las combinaciones con M_L ó M_S negativos son "reflexiones" de las combinaciones con valores positivos en torno a "ejes" con valor nulo de M_L ó M_S (tercera columna y cuarto renglon de la Tabla I) así que, para propósitos de saber cuáles son los términos espectrales, son superfluas. Entonces podemos construir una tabla sin valores negativos y obtener la Tabla III. De nuevo, la parte alta con (*) corresponde al 3P y los renglones con † al 1D y al 1S .

4. Las configuraciones np^4 y nd^2

Hasta aquí no parece haber una gran ganancia en el método propuesto, ya que la Tabla III no es mucho más simple que la tradicional Tabla I, basada en el método de Slater. Sin embargo, al considerar configuraciones más complicadas, las ventajas de este método se hacen evidentes. A manera de ejemplo, las Tablas IV y V muestran los casos de las configuraciones np^4 y nd^2 .

Los renglones con * en ambas Tablas, por debajo de la línea gruesa, corresponden a las combinaciones electrónicas

TABLA IV. Configuración np^4 , (*) y (†) ver texto.

1	0	-1	M_S	M_L	término	
↑↓	↑	↑	1	1	3P	*
↑	↑↓	↑	1	0		*
↑↓			0	2	1D	†
↑↓	↑	↓	0	1		†
↑↓		↑↓	0	0		†
↑↓	↓	↑	0	1		*
↑	↑↓	↓	0	0		*
↓	↑↓	↑	0	0	1S	†

TABLA V. Configuración nd^2 , (*) y (†) ver texto.

2	1	0	-1	-2	M_S	M_L	término	
↑	↑				1	3	3F	*
↑		↑			1	2		*
↑			↑		1	1		*
↑				↑	1	0		*
	↑	↑			1	1	3P	*
	↑		↑		1	0		*
↑↓					0	4	1G	†
↑	↓				0	3		†
↑		↓			0	2		†
↑			↓		0	1		†
↑				↓	0	0		†
↓	↑				0	3		*
	↑↓				0	2		*
	↑	↓			0	1		*
	↑		↓		0	0		*
↓		↑			0	2	1D	†
	↓	↑			0	1		†
		↑↓			0	0		†
↓			↑		0	1		*
	↓		↑		0	0		*
↓				↑	0	0	1S	†

necesarias para formar los términos de alta multiplicidad. Los renglones con † determinan los términos de baja multiplicidad. Aunque a primera vista pueda parecer extraño que los términos obtenidos para la configuración np^4 sean iguales a los obtenidos para la configuración np^2 , no hay que perder de vista que los valores de L y S quedan determinados por la sumatoria de m_l y m_s y éstos, a su vez, dependen del número de electrones desapareados en la configuración de que se trate. Como en ambos casos este número es el mismo, los términos espectrales tienen que ser iguales. De hecho, este resultado es general para cualquier pareja de configuraciones en las cuales el número de electrones m_1 coincida con el número de "huecos" $2(2\ell + 1) - m_2$.^(a)

Conviene resaltar que el método propuesto es aplicable a cualquier configuración de electrones equivalentes, aunque los ejemplos aquí presentados se refieren a configuraciones del tipo $n\ell^2$.

5. Conclusiones

Se ha desarrollado un método simple para obtener los términos espectrales (términos energéticos) de configuraciones electrónicas con electrones equivalentes. La simpleza

del método permite que este tema sea abordado en cursos introductorios de física moderna. Más aún, los aspectos "pictóricos" del método pueden explotarse para discutir problemas más complejos, como el de la degeneración de los estados electrónicos.

^(a) Como en una subcapa $n\ell$ pueden entrar hasta $2(2\ell + 1)$ electrones, $2(2\ell + 1) - m_2$ es el número de electrones faltantes para llenar la subcapa, al cual podemos llamar número de huecos.

1. E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Second Edition, (John Wiley & Sons, New York, 1970).
2. M. Alonso and E. Finn, *Fundamental University Physics*, (Addison-Wesley, USA, 1968), Vol III, Cap. 4.

3. E.U. Condon and G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, (Cambridge University Press, London, 1964), Cap. 7.

4. R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, (University of California Press, Berkeley, 1981), Cap. 4.

5. J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, (McGraw-Hill, USA, 1960) Vol. 1, Cap. 13.