

Aproximación orbital

Al igual que en el caso del átomo de Helio, utilizaremos como función de onda un producto antisimetrizado de spinorbitales ([aproximación orbital](#) o modelo de partícula independiente). El Hamiltoniano electrónico de estos sistemas será (en u.a.):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

donde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ y la carga nuclear es Z u.a. Podemos ver que el Hamiltoniano tiene las mismas tres fuentes de energía que en el caso de dos electrones (Helio) y son energía cinética, atracción nuclear y repulsión interelectrónica. Sin embargo, usamos la misma técnica de separación de modo que:

$$\begin{aligned}\hat{H} &\approx \sum_{i=1}^n \hat{H}_i = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \\ E &\approx \sum_{i=1}^n E_i, \quad E \approx -\sum_{i=1}^n \frac{Z^2}{2n_i^2} \\ \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) &\approx \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{x}_i)\end{aligned}$$

Seguimos teniendo el problema de que las funciones de onda así construidas siguen sin ser antisimétricas, pero al igual que para el átomo de Helio podemos construir funciones antisimétricas mediante un determinante de Slater:

$$\psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) & \psi_{1\beta}(1) & \cdots & \psi_{\frac{n}{2}\beta}(1) \\ \psi_{1\alpha}(2) & \psi_{1\beta}(2) & \cdots & \psi_{\frac{n}{2}\beta}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{1\alpha}(n) & \psi_{1\beta}(n) & \cdots & \psi_{\frac{n}{2}\beta}(n) \end{vmatrix}$$

$$\psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \psi_{1\alpha}(1) \bar{\psi}_{1\beta}(2) \cdots \psi_{\frac{n}{2}\alpha}(n-1) \bar{\psi}_{\frac{n}{2}\beta}(n) \right|$$

donde hemos supuesto un número par de electrones todos ellos apareados. A un sistema de este tipo se le denomina [capa cerrada](#). En el determinante anterior puede verse que si hay dos filas o columnas iguales (esto ocurre con dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales) el valor del determinante es cero, consecuencia del principio de exclusión de Pauli.

Términos

Al igual que para el átomo de Helio:

Términos

$$2S+1 L_J$$

donde S es el número cuántico de spin total y L es el número cuántico orbital total, que vienen dados por las sumas de los correspondientes s_i y ℓ_i de cada electrón i . (Si se incluye el valor del subíndice J se denominan niveles). La cantidad $2S + 1$ se llama **multiplicidad** de un término atómico:

multiplicidad

$2S + 1$	1	2	3
mult.	Singlete	Doblete	Triplete

Ya vimos en el caso del Helio cómo se nombran los Términos según el valor de L :

nombre

L	0	1	2	3	4	5	6
letra	S	P	D	F	G	H	I

En general, se cumplen las **reglas de Hund**:

- 1 El término con mayor valor de la multiplicidad (mayor S) es el más estable (el que tiene la energía más baja).
- 2 Para términos con la misma multiplicidad (igual valor de S), el más estable será el de mayor valor de L .
- 3 Si los términos tienen el mismo valor de L y S recurrimos al valor de J (interacción spin-órbita). En ese caso si la subcapa está menos que semillena, el nivel de energía con menor J es el más estable; si la subcapa está más que semillena, el nivel de energía con mayor J es el más estable

A pesar de las complicaciones que surgen haciendo integrales que implican a uno o varios determinantes de Slater, hay ciertas cosas que ayudan:

- Un determinante de Slater se asocia a un único diagrama de orbitales.
Ejemplo:

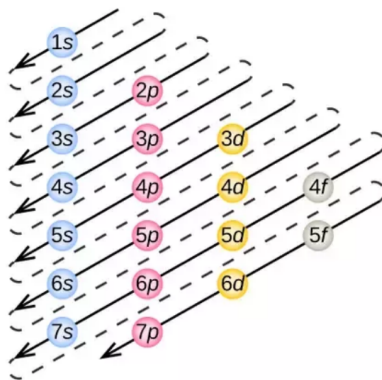
Átomos polieletrónicos

Determinantes de Slater y Pauli

$$\begin{array}{l} 2p_x \uparrow \\ 2s \uparrow \\ 1s \uparrow\downarrow \end{array} \Rightarrow \Psi(1,2,3,4) = \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) & 2p_x\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) & 2p_x\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) & 2p_x\alpha(3) \\ 1s\alpha(4) & 1s\beta(4) & 2s\alpha(4) & 2p_x\alpha(4) \end{vmatrix}$$

también aquí, como en el caso del Helio, a veces un determinante no es posible ponerlo como una parte espacial por una parte de spin. En estos casos habrá que usar las combinaciones lineales apropiadas de determinantes de Slater. Esto sólo suele ocurrir cuando tenemos electrones desapareados en distintas subcapas ($1s\alpha 2s\beta, \dots$)

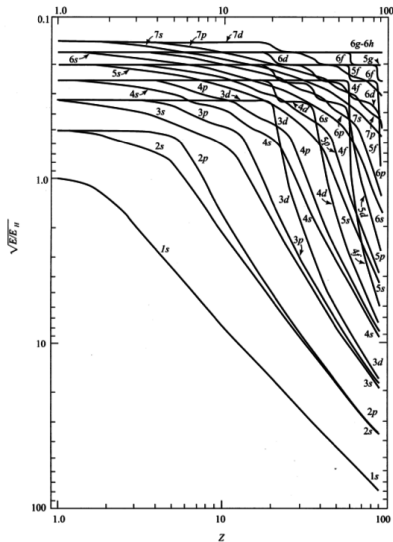
- Un determinante es antisimétrico respecto al intercambio de dos filas o dos columnas (el determinante cambia de signo)
- Un determinante se anula con dos filas o columnas iguales, esto lleva a una consecuencia del principio de exclusión de Pauli (dos electrones no pueden tener sus cuatro números cuánticos iguales). Esto también conduce al principio de *aufbau* o regla de llenado de orbitales que se ve en Química General.



Es bien conocido que la regla anterior tiene muchas excepciones (Cromo y Cobre,...). Por esta razón, a continuación damos una figura con las energías orbitales de los átomos de la tabla periódica calculadas para los estados fundamentales de los átomos neutros que concuerdan muy bien con las medidas experimentales.

Átomos polielectrónicos

Energías de los orbitales atómicos



Energías

- La función de onda total está normalizada si los spinorbitales están normalizados. Además, dos determinantes son ortogonales si difieren en un único spinorbital.
- La energía del modelo de partícula independiente para un determinante de Slater es la suma de las energías de los orbitales con los que está construido. Falta entonces la energía de repulsión interelectrónica, que puede obtenerse como el valor medio del Hamiltoniano en esa representación:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i^n E_i^{(0)} + \sum_{i < j}^n \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij}$$

donde:

$$\tilde{J}_{ij} = \int \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \left| \frac{1}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} \right| \psi_i(1) \psi_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

$$\tilde{K}_{ij} = \int \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \left| \frac{1}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} \right| \psi_i(2) \psi_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

La expresión de la energía anterior es intuitiva, tiene un primer término de energías de interacción de cada electrón con el núcleo, así como un segundo término que representa la repulsión mutua de cada par de orbitales y que resulta ser Coulomb menos Intercambio (el signo menos se debe a la expansión del determinante de Slater que produce términos del tipo XX o YY que nos dan las integrales de Coulomb y términos -XY o -YX que nos dan las integrales de Intercambio). Respecto a las integrales en la parte de spin mencionar que serán siempre **1** cuando las funciones a izquierda y derecha tengan el mismo spin y **0** si no es así. Las integrales de Coulomb siempre dan **1** respecto al spin y tenemos:

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \left| \frac{1}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} \right| \psi_i(1) \psi_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Respecto a las integrales de intercambio:

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \left| \frac{1}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} \right| \psi_i(2) \psi_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad s_i = s_j$$

$K_{ij} = 0$ en cualquier otro caso

Energías

En la práctica podemos usar unas simples reglas para obtener la **energía total** de cualquier configuración:

- 1 Un electrón en un orbital espacial ψ_i (independientemente de su spin) contribuye a la energía con un término $E_i^{(0)}$ (o h_{ii} según notación).
- 2 Cada par único de electrones (independientemente de su spin) en orbitales espaciales ψ_i y ψ_j contribuye a la energía con un término J_{ij}
- 3 Cada par único de electrones con spines paralelos en orbitales espaciales ψ_i y ψ_j contribuye a la energía con un término $-K_{ij}$

$$\text{Helio: } \psi(1, 2) = ||\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)||$$

$$E = 2E_1^{(0)} + J_{11}$$

$$\text{Helio excitado triplete: } \psi(1, 2) = ||\psi_1(1)\psi_2(2)||$$

$$E = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + J_{12} - K_{12}$$

$$\text{Helio excitado singlete: } \psi(1, 2) = ||\psi_1(1)\bar{\psi}_2(2)||$$

$$E = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + J_{12}$$

$$\text{Litio: } \psi(1, 2, 3) = ||\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\psi_2(3)||$$

$$E = 2E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}$$

$$\text{Berilio: } \psi(1, 2, 3, 4) = ||\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\psi_2(3)\bar{\psi}_2(4)||$$

$$E = 2E_1^{(0)} + 2E_2^{(0)} + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12}$$

También es posible obtener la energía de cualquier configuración independientemente de que corresponda o no a un átomo o a una rara excitación, ejemplos:

$$\psi(1, 2, 3, 4) = ||\bar{\psi}_1(1)\bar{\psi}_2(2)\psi_2(3)\bar{\psi}_3(4)||$$

$$E = E_1^{(0)} + 2E_2^{(0)} + E_3^{(0)} + J_{22} + J_{13} + 2J_{12} + 2J_{23} - K_{12} - K_{13} - K_{23}$$

$$\psi(1, 2, 3, 4) = ||\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)||$$

$$E = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + E_3^{(0)} + E_4^{(0)} + J_{12} + J_{13} + J_{14} + J_{23} + J_{24} - K_{12} - K_{13} - K_{14} - K_{23} - K_{24} - K_{34}$$

Átomos polielectrónicos

Determinación de los Términos de una configuración

electrones equivalentes

Son los que tienen los mismos valores de n y ℓ , están en la misma subcapa, por ejemplo: $2p^2$, $3d^5$, $4f^2$

electrones no equivalentes

Son los que tienen distintos valores de n o ℓ , están en diferente subcapa, por ejemplo: $1s2p$, $1s2p3d$, $3d4f$

Los momentos angulares y de spin vienen dados por las sumas vectoriales:

$$\vec{L} = \sum_i^n \vec{\ell}_i, \quad \vec{S} = \sum_i^n \vec{s}_i$$

las componentes z de \vec{L} y \vec{S} son:

$$L_z = \sum_i^n m_i = M_L, \quad S_z = \sum_i^n m_{si} = M_S$$

Consideremos la configuración $1s^2$ del Helio:

M_L	M_S
0	0
	$0^+, 0^-$

donde $0^+, 0^-$ corresponde a lo que denominamos **microestado**, si hubiera más de un microestado con los mismos valores de M_L y M_S se separan con $;$, la notación 0^\pm significa que $m = 0$ y $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Los valores máximos de M_L y M_S nos dan los valores de L y S que en este caso son ambos iguales a cero. De ahí que al estado fundamental del Helio le corresponda el término 1S . Si tenemos en cuenta que:

$$M_J = M_L + M_S$$

entonces en este caso $M_J = 0$ y $J = 0$, luego:

término del Helio $1s^2$

1S_0

Átomos polielectrónicos

Determinación de los Términos de una configuración

subcapas completas

Las subcapas completas ns^2 , np^6 , nd^{10} , nf^{14} , ... dan lugar siempre a un término 1S_0

Veamos ahora la configuración $1s2s$ del Helio:

M_L	1	M_S 0	-1
0	$0^+, 0^+$	$0^+, 0^-; 0^-, 0^+$	$0^-, 0^-$

hay cuatro **microestados** en esta tabla debido a que hay dos posibles valores para el spin ($\pm \frac{1}{2}$) tanto en el $1s$ como en el $2s$. **Notar que incluimos tanto $0^+, 0^-$ como $0^-, 0^+$ porque los electrones están en orbitales no equivalentes.** Tomamos ahora los mayores valores de M_L y M_S que son 0 y 1, respectivamente. Estos valores corresponden a $L=0$ y $S=1$, es decir, a un término 3S al que corresponden un microestado de cada columna de la tabla anterior siendo el valor de $M_J = M_L + M_S = 1$ correspondiendo al estado 3S_1 .

Si eliminamos un microestado de cada columna queda:

M_L	1	M_S 0	-1
0	$0^+, 0^+$	$0^+, 0^-$; $0^-, 0^+$	$0^-, 0^-$

quedando sólo un microestado correspondiente a $L = 0$ y $S = 0$ con $J = 0$ es decir: 1S_0 . Luego:

términos del Helio $1s2s$

$$^3S_1, \quad ^1S_0$$

donde, como ya hemos visto, el 3S_1 es más estable que el 1S_0 .

El número de microestados para electrones equivalentes, siendo k el número de orbitales ($2k$ el número de spinorbitales) y n el número de electrones, es:

$$\binom{2k}{n} = \frac{(2k)!}{n!(2k-n)!}$$

Determinación de los Términos de una configuración

Por ejemplo, si queremos deducir los términos para el átomo de Carbono en su configuración fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$ debemos tener en cuenta que las subcapas completas contribuyen siempre con un cero a L y a S por lo que no es necesario tenerlas en cuenta. Entonces nos centramos en $2p^2$ cuyos resultados serán válidos para np^2 igualmente. El número de microestados será $\binom{6}{2} = 15$ microestados. Primero tenemos que determinar los posibles valores de M_L y M_S , los dos electrones pueden tener $m = 1$ apareados en el orbital p_{+1} , por tanto el M_L máximo es 2, mientras que el máximo valor de M_S corresponderá a los dos electrones con spin $+\frac{1}{2}$, es decir, 1, por tanto la tabla será:

M_L	1	M_S 0	-1
2	$1^+, 1^+$	$1^+, 1^-$	$1^-, 1^-$
1	$0^+, 1^+$	$1^+, 0^-; 1^-, 0^+$	$0^-, 1^-$
0	$0^+, 0^+; 1^+, -1^+$	$1^+, -1^-; -1^+, 1^-; 0^+, 0^-$	$1^-, -1^-; 0^-, 0^-$
-1	$0^+, -1^+$	$0^+, -1^-; 0^-, -1^+$	$0^-, -1^-$
-2	$-1^+, -1^+$	$-1^+, -1^-$	$-1^-, -1^-$

donde se han tachado en rojo los microestados anti-Pauli, quedando los 15 microestados que buscábamos. Seleccionamos ahora el valor mayor de M_L que es dos, correspondiendo a M_S cero, por tanto nuestro primer término será $L = 2, S = 0$ (1D_2) y eliminamos cinco microestados de la columna central ($M_S=0$, uno de cada fila) sin importar cuáles, quedando la siguiente tabla:

Determinación de los Términos de una configuración

M_L	M_S		
	1	0	-1
2		1⁺, 1⁺	
1	0 ⁺ , 1 ⁺	1⁺, 0⁺; 1⁻, 0⁺	0 ⁻ , 1 ⁻
0	1 ⁺ , -1 ⁺	1⁺, -1⁻; -1⁺, 1⁻; 0⁺, 0⁻	1 ⁻ , -1 ⁻
-1	0 ⁺ , -1 ⁺	0⁺, -1⁻; 0⁻, -1⁺	0 ⁻ , -1 ⁻
-2		-1⁺, -1⁻	

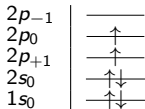
Seleccionamos ahora el valor mayor de M_L que es uno, correspondiendo a M_S uno, por tanto nuestro segundo término será $L = 1, S = 1$ (${}^3P_{0,1,2}$) y eliminamos nueve microestados con $M_L = 1, 0, -1$ y $M_S = 1, 0, -1$ sin importar cuáles, quedando:

M_L	M_S		
	1	0	-1
2			
1	0⁺, 1⁺	1⁻, 0⁺	0⁻, 1⁻
0	1⁺, -1⁺	-1⁺, 1⁻; 0⁺, 0⁻	1⁻, -1⁻
-1	0⁺, -1⁺	0⁻, -1⁺	0⁻, -1⁻
-2			

quedando finalmente sólo un microestado con $L = 0$ y $S = 0$ que corresponde al estado 1S_0 . Siguiendo las reglas de Hund por orden de energía serán: ${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2 < {}^1S_0$. Los microestados correspondientes a cada uno son los posibles valores de J , en este caso 1,3,5,5,1 = 15 que son la totalidad de partida.

Determinación del Término más estable de una configuración

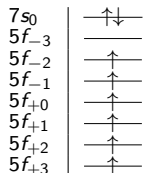
En el caso de que sólo queramos el término correspondiente al **estado fundamental** de la configuración que nos pidan basta con un simple diagrama de orbitales con los electrones dispuestos según las reglas de Hund. Como ejemplo podemos poner $1s^2 2s^2 2p^2$ obtenida anteriormente:



Sumando para cada electrón $M_L = 1$, $M_S = 1$, lo que implica $L = 1$, $S = 1$ y se trata de un término 3P con $J = 0, 1, 2$ dando lugar a los niveles ${}^3P_{0,1,2}$ siendo el más estable según las reglas de Hund 3P_0 al igual que se obtuvo cuando se obtuvieron todos los términos posibles para esta configuración.

Podemos intentar ahora obtener el nivel más estable para una configuración más complicada con casi el mismo esfuerzo que la anterior,

donde hemos podido comprobar que las subcapas llenas sólo contribuyen con cero tanto a M_L como a M_S . Veamos cuál es el nivel más bajo en el átomo de Plutonio con configuración $[\text{Rn}]5f^6 7s^2$:



donde **NO** hemos incluido todas las subcapas llenas del Radon que no contribuyen tanto a M_L como a M_S . En este caso $M_L = 3$ y $M_S = 3$ que corresponden a los valores máximos de L y S siendo el nivel más bajo 7F_0 .

Átomos polielectrónicos

Estados

