



OBTENCIÓN DE TÉRMINOS ENERGÉTICOS: ACOPLAMIENTO DE RUSSELL – SAUNDERS

Jaime A Flores Vásquez, Juan L Arroyo Cuyubamba

Facultad de Química e Ingeniería Química
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Av Venezuela s/n, Ciudad Universitaria, Lima 100, Perú
pepeucastor@yahoo.com, jlarroyo@ec-red.com

RESUMEN

La necesidad inicial de interpretar espectros atómicos condujo a físicos y químicos a un continuo desarrollo de modelos para entender el orden, llamado configuración electrónica, al interior del átomo. Desde el modelo de Bohr se acepta que una señal en el espectro corresponde a una transición electrónica; en nuestros días la complejidad de los niveles de energía generados por electrones desapareados en un orbital puede entenderse por los acoplamientos de L y S en el caso de átomos livianos. El presente artículo detalla la amplitud del uso de tales diagramas y procura ser una referencia en la asimilación de este método y sus resultados.

Palabras clave: acoplamiento, término, microestado

Abstract

A first need for the interpretation of atomic spectra lead physicist and chemists towards a continuous development of models in order to understand the order, known as electronic configuration, within an atom. Since Bohr's model, it was accepted that a signal in a spectrum corresponds to an electronic transition; nowadays the complexity of energy levels, generated by unpaired electrons in an orbital, can be understood in terms of L and S coupling in lighter atoms. This article details the extent of the use of such diagrams, expecting to be a reference in order to achieve the method and its results.

Keywords: coupling, term, microstate

INTRODUCCIÓN

El modelo que describe al átomo de hidrógeno (y a los átomos de un solo electrón) presenta un sistema ordenado donde el electrón se desplaza en ambientes definidos llamados orbitales. Éstos poseen forma característica y su energía depende de la posición relativa al núcleo. Como solución a la ecuación de Schrödinger surge la función de onda Ψ , la cual está compuesta por funciones radiales y angulares: $\Psi = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$. Las variables n , l y m_l (conocidas como números cuánticos) aparecen al resolver las ecuaciones diferenciales mediante funciones polinomiales (como las asociadas de Legendre y de Laguerre) que permiten diferenciar claramente a los electrones según su ubicación espacial en el sistema llamado átomo. Sin embargo n , l y m_l son insuficientes para explicar ciertas propiedades del átomo como las múltiples líneas observadas en los espectros finos o los desdoblamientos en los espectros obtenidos en presencia de un campo magnético, conocido como efecto Zeeman además del experimento de Stern y Gerlach [1,2].

Se propuso y demostró, entonces, que los electrones poseen una cuarta característica denominada spin, y son fermiones. Éste posee un momento angular, denominado momento angular de spin S . Al igual que los momentos angulares orbitales L , los momentos angulares de spin tienen valor propio. Para el hidrógeno son $\pm 1/2$, este cuarto número cuántico ha permitido la proposición del principio de exclusión de Pauli, que establece la antisimetría de la función propia con respecto al intercambio de spin y coordenadas.

El análisis teórico de las varias interacciones al interior del átomo permiten afirmar que los momentos magnéticos de orbital y spin de los electrones interactúan para generar nuevos niveles energéticos, siendo éstos los responsables de las varias transiciones electrónicas observables en la estructura fina e hiperfina que proviene de los acoplamientos L-S.

Un orbital que completa su capacidad electrónica, se considera degenerado en sus orientaciones m_l , con un valor único de energía. Son los casos de ns^2 , np^6 , nd^{10} o nf^{14} . En cambio un orbital con electrones desapareados provee más de una distribución electrónica al átomo, cada una de estas posiciones (con momentos magnéticos totales M_l y M_s) se denominan **microestados**. El acoplamiento de los momentos angulares de spin y de orbital, generados por M_l y M_s para producir un momento angular total, sugiere que los números cuánticos momento angular total J y su momento magnético m_j , también describen a un electrón. En un átomo polieletrónico liviano, de número atómico menor o igual a 35 los acoplamientos son descritos apropiadamente por el método de **Russell – Saunders** [1,3] del cual se ha reportado mas de una variante, considerando esquemas y algoritmos, Todo ello finalmente conduce a la obtención de términos de energía (4,5,6,7,8,9). Los átomos más pesados que el Kr^{35} se describen mejor mediante los acoplamientos $j-j$, aunque pueden aplicarse ambos criterios [10,11,12,13].

ACOPLAMIENTO DE RUSSELL – SAUNDERS

El método para obtener los términos energéticos por acoplamiento es más complejo al aumentar el número de electrones desapareados en el átomo. Éstos pueden estar contenidos en el mismo orbital (electrones equivalentes como en $S: 3p^4$, $Ne^+: 3p^1$, $Xe^+: 3d^1$) o en diferentes orbitales (electrones no equivalentes como en $Ag^+: 4d^9s^1$). Una configuración electrónica con N electrones en un orbital de número cuántico l producirá un total de microestados (TME):

$$TME = (4l+2)! / [(4l+2-N)!N!]$$

Así, una configuración d^1 genera 10, d^2 :45, d^3 :120, d^4 :210 y d^5 :252 microestados.

Se define un **término energético** como la matriz de microestados en la que se condensan y complementan las contribuciones de sus M_l y M_s . Este cúmulo de posibilidades del electrón le permite una orientación de su momento angular orbital total L en el rango $-M_l$ a $+M_l$, y de spin total S de $-M_s$ a $+M_s$. Un término posee nuevos números cuánticos L y S , diferentes a los números cuánticos de orbital y de spin, l y s . La **multiplicidad** describe el máximo número de orientaciones del

momento magnético de spin total S en un término, y tiene el valor $2S+1$. El **momento angular total** es el resultado de acoplar los momentos angulares orbital L y de spin S , al igual que L y S está cuantizado, y sus valores se obtienen por la serie de Clebsch - Gordan. Se generan entonces $2J+1$ momentos magnéticos totales $-m_j, \dots, +m_j$.

En el método de Russell - Saunders, la secuencia para obtener los nuevos niveles de energía que generan las interacciones orbital-spin, se requiere sumar las contribuciones totales en cada microestado, ordenar estos valores en los términos energéticos y finalmente acoplar sus momentos angulares L - S para lograr los momentos angulares totales:

- a. Realizar una **tabla de microestados** que incluya las distribuciones posibles de electrones en un orbital determinado. En cada microestado se suman las contribuciones m_l y m_s cuyo resultado son los momentos magnético total y spin total del microestado: $M_l = \Sigma m_l$ y $M_s = \Sigma m_s$ [1,14,15].
- b. Como diferentes microestados pueden aportar los mismos valores totales es necesario condensar las contribuciones en la **tabla de conteo**, y luego en una de **totales de microestados** (16,17). (Se ha sugerido una drástica simplificación en este paso utilizando sólo los valores positivos dado que la tabla es simétrica en sus valores de M_l y M_s [18]).
- c. Cada término energético de Russell - Saunders se logra mediante la **extracción sucesiva** de su matriz desde la tabla de microestados totales [16,17].
En la extracción se puede seguir un orden de términos de menor energía a los de mayor energía; se considera de menor energía a aquel que posea la máxima multiplicidad y luego el mayor valor de L .
- d. En los términos ordenados por estabilidad energética se debe acoplar sus momentos orbital L y de spin S para proveer el momento angular total J , aplicando la serie de Clebsch - Gordan: $J = L+S, L+S-1, \dots [L-S]$.
El orden de estabilidad para los niveles desdoblados depende del número de electrones en el orbital y del valor de J . Si el orbital original está lleno en menos de la mitad de su capacidad el nivel

más estable será el que posea J menor; si en mas de la mitad el término con J mayor será el más estable. Este orden se conoce como las reglas de Hund, aplicables mayormente en los niveles de menor energía. Se considera que los mayores valores de S (1ª regla) y L (2ª regla) describen un término donde los electrones experimentan la menor interacción [1].

ELECTRONES EQUIVALENTES

Al desarrollar el método para Mn^{3+} ó Cr^{2+} de configuración d^4 :

- Se obtiene la Tabla del Anexo 1 con los 210 microestados posibles.
- Estos se condensan en las tablas de conteo y de total de microestados según:

Tabla I:

Conteo de Microestados

M_s	-2	-1	0	+1	+2
+6			/		
+5	/		//	/	
+4		//	////	//	
+3		////	////////	////	
+2	/	////	////////	////	/
+1	/	////	////////	////	/
0	/	////	////////	////	/
-1	/	////	////////	////	/
-2	/	////	////////	////	/
-3		////	////////	////	
-4		//	////	//	
-5	/		//	/	
-6			/		

Tabla II:

Total de Microestados: TME

M_s	M^s				
	-2	-1	0	+1	+2
+6			1		
+5		1	2	1	
+4		2	5	2	
+3		4	8	4	
+2	1	6	12	6	1
+1	1	8	14	8	1
0	1	8	16	8	1
-1	1	8	14	8	1
-2	1	6	12	6	1
-3		4	8	4	
-4		2	5	2	
-5		1	2	1	
-6			1		

c. Extracción de términos:

	M_i	M^s		
		-1	0	+1
	+6		1	
	+5	1	2	1
	+4	2	5	2
	+3	4	8	4
$-1 \text{ } ^5D$	+2	5	11	5
$M_s = -2, \dots, +2;$	+1	7	13	7
$S=2;$	0	7	15	7
$M_i = -2, \dots, +2;$	-1	7	13	7
$L=2;$	-2	5	11	5
$\text{Multiplic} = 5$	-3	4	8	4
	-4	2	5	2
\longrightarrow	-5	1	2	1
	-6		1	

	M_i	M^s		
		-1	0	+1
	+6		1	
	+5		1	
	+4	1	4	1
	+3	3	7	3
	+2	4	10	4
$-1 \text{ } ^3H$	+1	6	12	6
$M_s = -1, 0, +1;$	0	6	14	6
$S=1;$	-1	6	12	6
$M_i = -5, \dots, +5;$	-2	4	10	4
$L=5;$	-3	3	7	3
$\text{Multiplic} = 3$	-4	1	4	1
\longrightarrow	-5		1	
	-6		1	

	M_i	M^s		
		-1	0	+1
	+6		1	
	+5		1	
	+4		3	
$-1 \text{ } ^3G$	+3	2	6	2
$M_s = -1, 0, +1;$	+2	3	9	3
$S=1;$	+1	5	11	5
$M_i = -4, \dots, +4;$	0	5	13	5
$L=4;$	-1	5	11	5
$\text{Multiplic} = 3$	-2	3	9	3
\longrightarrow	-3	2	6	2
	-4		3	
	-5		1	
	-6		1	

	M_i	M^s		
		-1	0	+1
	+6		1	
	+5		1	
	+4		3	
$-2 \text{ } ^3F$	+3		4	
$M_s = -1, 0, +1;$	+2	1	7	1
$S=1;$	+1	3	9	3
$M_i = -3, \dots, +3;$	0	3	11	3
$L=3;$	-1	3	9	3
$\text{Multiplic} = 3$	-2	1	7	1
\longrightarrow	-3		4	
	-4		3	
	-5		1	
	-6		1	

		M^s		
	M_1	-1	0	+1
+6				1
+5				1
+4				3
+3				4
+2				6
+1	2	8	2	2
0	2	10	2	
-1	2	8	2	
-2				6
-3				4
-4				3
-5				1
-6				1

$\frac{-1 \text{ } ^3D}{M_s} = -1, 0, +1;$
 $S=1;$
 $M_1 = -2, \dots, +2;$
 $L=2;$
 Multiplic = 3



		M^s		
	M_1			0
+6				1
+5				1
+4				3
+3				4
+2				6
+1	6			6
0	8			8
-1	6			6
-2				6
-3				4
-4				3
-5				1
-6				1

$\frac{-2 \text{ } ^3P}{M_s} = -1, 0, +1;$
 $S=1;$
 $M_1 = -1, \dots, +1;$
 $L=1;$
 Multiplic = 3

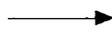


$\frac{-1 \text{ } ^1I}{M_s} = 0$
 $S=0;$
 $M_1 = -6, \dots, +6;$
 $L=6;$
 Multiplic = 1



		M^s	
	M_1	0	
+4		2	
+3		3	
+2		5	
+1		5	
0		7	
-1		5	
-2		5	
-3		3	
-4		2	

$\frac{-2 \text{ } ^1G}{M_s} = 0;$
 $S=1;$
 $M_1 = -4, \dots, +4;$
 $L=4;$
 Multiplic = 1



		M^s	
	M_1	0	
+3		1	
+2		3	
+1		3	
0		5	
-1		3	
-2		3	
-3		1	

$\frac{-1 \text{ } ^1F}{M_s} = 0;$
 $S=0;$
 $M_1 = -3, \dots, +3;$
 $L=3;$
 Multiplic = 1



		M^s	
	M_1	0	
+2		2	
+1		2	
0		4	
-1		2	
-2		2	

$\frac{-2 \text{ } ^1D}{M_s} = 0;$
 $S=0;$
 $M_1 = -2, \dots, +2;$
 $L=2;$
 Multiplic = 1



		M_s
	M_1	0
0		2

$\frac{-2 \text{ } ^1S}{M_s} = 0;$
 $S=0;$
 $M_1 = 0;$
 $L=0;$
 Multiplic = 1



		M_s
	M_1	-
-		-

Los términos de 210 microestados, ordenados por estabilidad energética según la 1ª y 2ª regla de Hund son: 5D ; 3H ; 3G ; $2(^3F)$; 3D ; $2(^3P)$; 1I ; $2(^1G)$; 1^1F ; $2(^1D)$; $2(^1S)$

d. La serie de Clebsch - Gordan en el término del estado fundamental (19) permite el cálculo de los niveles de energía por acople de los momentos orbital y spin

$$J = L+S, L+S-1, \dots, [L-S] \quad \text{luego } J = 4,3, 2,1,0$$

Así, los niveles de energía finales para el estado fundamental son entonces 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5D_4 según la 3ª regla de Hund. Siguiendo el mismo criterio el orden final de niveles de energía generados por la configuración d^4 será:

$$^5D_0, ^5D_1, ^5D_2, ^5D_3, ^5D_4, ^3H_4, ^3H_3, ^3H_2, ^3H_1, ^3G_4, ^3G_3, ^3G_2, 2(^3F_2), 2(^3F_3), 2(^3F_4), ^3D_1, ^3D_2, ^3D_3, 2(^3P_0), 2(^3P_1), 2(^3P_2), ^1I_6, 2(^1G_4), ^1F_3, 2(^1D_2), 2(^1S_0).$$

Una relación de los términos, sin acoplamiento L-S, correspondientes a las configuraciones de electrones equivalentes y no equivalentes desde p^1 a f^3 pueden encontrarse en las referencias citadas (2,20).

ELECTRONES NO EQUIVALENTES

En el caso del ión Rb^+ : $4p^5 5s^1$ el acoplamiento L-S procede por interacción de las orientaciones que asuman los electrones desapareados desde su nivel n u orbital p . En la tabla de microestados para cada grupo de electrones de n y l particular deben sumarse las contribuciones m_l y m_s .

Tabla III Microestados de p^5 y s^1

p^5	M_l	+1	0	-1	+1	0	-1	s^1	M_l	0	0
	+1	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	\uparrow	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	\downarrow		m_l	0	\uparrow
m_l	0	$\downarrow\uparrow$	\uparrow	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	\downarrow	$\downarrow\uparrow$	M_s	+1/2	-1/2	
	-1	\uparrow	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	\downarrow	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$				
	M_s	+1/2	+1/2	+1/2	-1/2	-1/2	-1/2				

Para el siguiente paso, en la tabla de microestados de p^5s^1 nos permitimos incluir a más de un electrón con el mismo número cuántico de spin, mientras posean diferentes números cuánticos n ó l , y se obtiene igualmente M_l y M_s .

p^5s^1

M_l	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1
+1	↓↑	↓↑	↑	↓↑	↓↑	↓	↓↑	↓↑	↑	↓↑	↓↑	↓
m_l	0	↓↑↑	↑↑	↓↑↑	↓↑↑	↓	↑↑↑	↓↑↓	↑↓	↑↓↑	↓↑↓	↓
-1	↑	↓↑	↓↑	↓	↓↑	↓↑	↓	↓↑	↓↑	↓	↓↑	↓↑
M_s	+1	+1	+1	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1

El N° de microestados resulta de multiplicar el N° generado por cada orbital de manera independiente:

$$TME(p^5): 6!/(1!5!)=6, \quad TME(s^1): 2!/(1!1!)=2, \quad TME(p^5s^1): 6 \times 2 = 12$$

Tabla de conteo:

Total de microestados:

Extracción:

M_l	M_s			→	M_l	M_s			$\underline{-^3P}$	M_l	M_s	
	-1	0	+1			-1	0	+1			0	
+1	/	//	/		+1	1	2	1		+1	1	
0	/	//	/		0	1	2	1		0	1	
-1	/	//	/	-1	1	2	1	-1	1	-		
										-	-	

Términos obtenidos: 3P , 1P , y por la serie Clebsch - Gordan y de acuerdo al orden de Hund: $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1$. Estos son confirmados por el espectro fotoelectrónico (21,22) (de ionización) del Rb^+ en la vecindad del estado fundamental (Fig 1).

Asímismo el espectro fotoelectrónico confirma el estado fundamental del ión Ne^+ : $2p^5$ (electrones equivalentes). De la tabla III de microestados se extrae un único término: 2P .

Tabla de conteo:

Total de microestados:

	M_s	
M_l	-1	+1/2
+1	/	/
0	/	/
-1	/	/

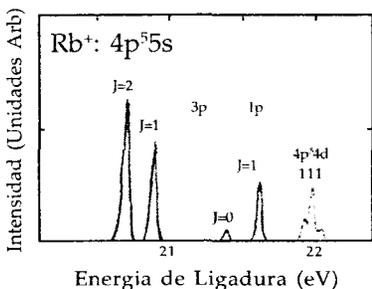
→

	M_s	
M_l	-1/2	+1/2
+1	1	1
0	1	1
-1	1	1

→

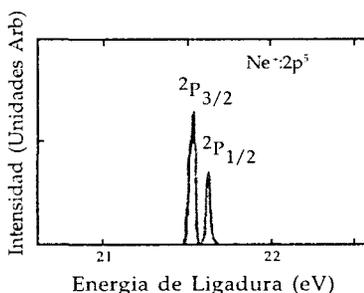
	M_s
M_l	-
-	-

Finalmente por acoplamiento L-S: $^2P_{3/2}$ $^2P_{1/2}$ (Fig. 2)



Espectro Fotoelectrónico del Rb⁺ (23)

Figura 1



Espectro Fotoelectrónico del Ne⁺ (24)

Figura 2

Los valores de energía de enlace están en referencia al valor del estado fundamental del átomo neutro.

ASPECTOS COMPLEMENTARIOS

Si bien el objetivo del presente artículo es describir el método para obtener términos de Russell - Saunders, su relación con los espectros electrónicos (de transición entre niveles de energía) está establecido por las **reglas de selección**. Una transición electrónica entre niveles producidos por acoplamientos es permitida para átomos livianos si cumple: $\Delta S = 0$; $\Delta L = 0, +/-1$ con $\Delta l = +/-1$; y $\Delta J = 0, +/-1$ siempre que $J_1 = 0$, si y sólo si $J_2 > 0$ (25) .

En el ión O^+ , las interacciones de los electrones en la configuración $1s^2 2s^2 2p^3$ se describen según: sumar los momentos magnéticos m_l : $-1, 0, +1$ y m_s : $-1/2, +1/2$ para cualquier distribución en el orbital p genera los nuevos términos de energía 4S , 2D , 2P y seguidamente desde cada término el acople de sus momentos angulares orbitales L y de spin S los desdoblamientos en niveles de energía con momento angular total J: $^4S_{3/2}$, $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$ (Fig 3).

Los valores calculados para cada transición son (en A°): $^2D_{3/2} - ^4S_{3/2} = 3726.16$; $^2D_{5/2} - ^4S_{3/2} = 3728.91$ correspondiente a transiciones prohibidas; $^2P_{3/2} - ^2D_{5/2} = 7325.73$; y el promedio de $^2P_{1/2} - ^2D_{3/2}$ y $^2P_{3/2} - ^2D_{3/2} = 7335.17$ de transiciones permitidas por las reglas de selección (2).

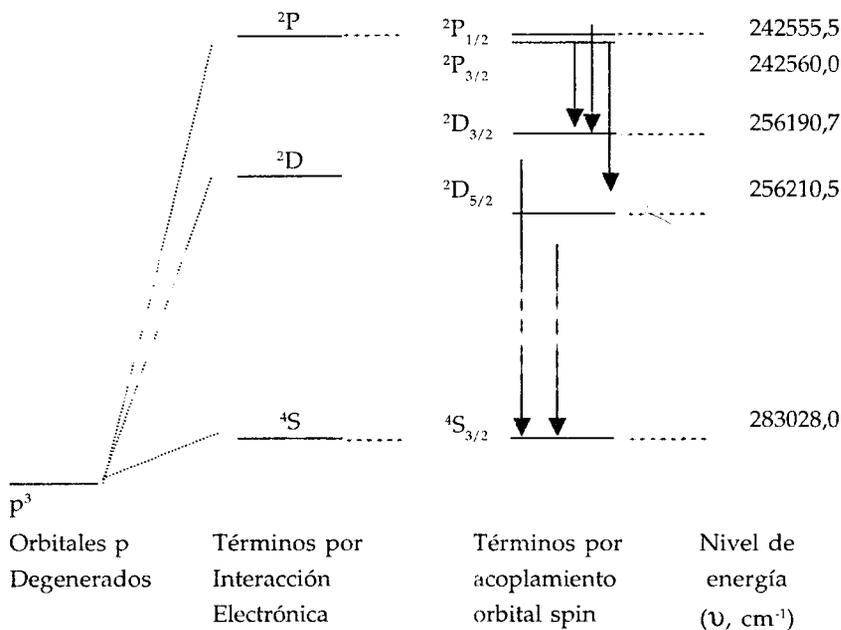


Figura 3. Secuencia de acoplamientos de O^+

Por otro lado, en el estudio de espectros electrónicos de compuestos de coordinación los términos de Russell - Saunders son el punto de partida, al proveer los términos del átomo central libre (15,26). Obtener

el orden de términos del desdoblamiento por el campo de ligandos corresponde finalmente al estudio de diagramas de Orgel y Tanabe - Sugano (14,15).

CONCLUSIONES

Electrones desapareados en orbitales descritos por los números cuánticos n , l , m_l generan el desdoblamiento de estados energéticos degenerados. Las características de estos nuevos estados corresponde al estudio de los términos de Russell - Saunders en el caso de átomos livianos. El método tiende a ser complejo cuanto mayor sea el número de electrones desapareados y requiere el uso de tablas de resumen en cada paso, finalmente la utilidad principal se encuentra en el nivel de enseñanza de los principios de química cuántica y el estudio de espectros.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cruz, D.; Chamizo, J.; Garritz, A.; "Estructura Atómica: un enfoque químico", 2a Ed, Washington, Delaware: Addison- Wesley Iberoamericana SA, 1991, 471-487, 620-637.
2. Herzberg, G.; "Atomic Spectra and Atomic Structure", New York: Dover Publicatons, 1944, p 100-102, 132, 157-158.
3. Douglas, B.E.; McDaniel, D.H.; "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3th Ed.: John Wiley & Sons, Inc., 1994, V1, 32-41.
4. Doggett, G.; Sutcliffe, B.; *J. Chem. Ed.*; 75(1998), 1, 110.
5. Guofan, L.; Ellsey, M.L.; *J. Chem. Ed.*; 64(1987), 9,771.
6. Kiremire, E.M.R.; *J. Chem. Ed.*; 64(1987), 11, 951.
7. Vicente, J.; *J.Chem. Ed.*; 60(1983) 7, 560.
8. Mc Daniel, D.H.; *J. Chem. Ed.* 54(1977), 3, 147.
9. Tuttle, E.R.; *Am. J. Phys.* 35(1967), 26.
10. Campbell, M.L.; *J. Chem. Ed.*; 75(1998), 10, 1339.
11. Haigh, C.W.; *J. Chem. Ed.*; 72(1995), 3,206.
12. Guerke, S.J.; Campbell, M.L.; *J. Chem. Ed.*, 71(1994), 6, 457.
13. Rubio J.; Perez, J.J.; *J. Chem. Ed.*; 63(1986), 6476.
14. Huheey, J.E.; "Química Inorgánica: principios de estructura y reactividad", México: Harpers and Row Latinoamericana, 1981, 866-871, 876-878.

15. Sutton, D.; "Espectros Electrónicos de los complejos de metales de transición", Barcelona, España: Editorial Reverté SA, 1975, 20-57, 108-131.
16. Hyde, K.E.; *J. Chem. Ed.*; 52(1975), 2, 87.
17. Douglas, B.E.; McDaniel, D.H.; "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", Whaltman, M.A.; Blaisdell Publishing Company, 1965, 26-34.
18. Castro, E.A.; *J. Chem. Ed.*; 54(1977), 6, 367.
19. Gorman, M.; *J. Chem. Ed.*; 50(1973), 3, 189.
20. Slater, J.C.; "Quantum Theory of Atomic Structure", New York: McGraw-Hill, 1960, Vol I, p 297-306.
21. Spears, D.P.; Fischbeck, H.J.; Carlson, T.; *Phys. Rev. A*, 9(1974), 4, 1603.
22. Bock, H.; Mollere, P.D.; *J. Chem. Ed.*, 51(1974), 8, 506.
23. Süzer, S.; *J. Chem. Phys.* 71(1979), 6, 2730.
24. Süzer, S.; *J. Chem. Ed.*; 59(1982), 9, 814.
25. Atkins, P.W.; "Fisicoquímica", 2ª Ed, Washington, Delaware, USA: Fondo Educativo Interamericano, 1986, 398-403.
26. Hochstrasser, R.M.; *J. Chem. Ed.*; 42(1965), 3, 154.

