

# Tarea 4: Física Atómica y Materia Condensada

Tomás Ricardo Basile Álvarez  
316617194

March 16, 2022

## Problema 1

La configuración base del átomo de nitrógeno es  $[He]2s^22p^3$ .

- a) **¿Cuántos estados diferentes con proyecciones definidas de momento angular orbital y de espín de cada electrón existen en esta configuración.**

En este caso tenemos solamente una capa abierta, que es la  $2p$ . Esta capa tiene 6 posibles valores de  $m_l$  y de  $m_s$  (que son  $m_l = -1, 0, 1$  y  $m_s = -1/2, 1/2$ ) pero tenemos solamente tres electrones. Por lo tanto, la cantidad de microestados posibles es igual a la cantidad de combinaciones de 3 elementos escogidos sobre 6 (son combinaciones porque no es válido repetir estados debido al principio de exclusión y porque no importa el orden de los electrones por ser indistinguibles), que es igual a  $\frac{6!}{(6-3)!3!} = 20$ . Estos microestados se presentan a continuación (usando la misma notación que en clase):

$(1^+, 1^-, 0^+)$	$(1^+, 1^-, 0^-)$	$(1^+, 1^-, -1^+)$	$(1^+, 1^-, -1^-)$
$(1^+, 0^+, 0^-)$	$(1^+, 0^+, -1^+)$	$(1^+, 0^+, -1^-)$	$(1^+, 0^-, -1^+)$
$(1^+, 0^-, -1^-)$	$(1^+, -1^+, -1^-)$	$(1^-, 0^+, 0^-)$	$(1^-, 0^+, -1^+)$
$(1^-, 0^+, -1^-)$	$(1^-, 0^-, -1^+)$	$(1^-, 0^-, -1^-)$	$(1^-, -1^+, -1^-)$
$(0^+, 0^-, -1^+)$	$(0^+, 0^-, -1^-)$	$(0^+, -1^+, -1^-)$	$(0^-, -1^+, -1^-)$

- b) **¿Cuál de estos estados corresponde al de máxima proyección total  $S$ ?**

El que tiene a los tres electrones con spin  $+1/2$ , que es el estado  $(1^+, 0^+, -1^+)$  y por lo tanto su proyección de espín total es  $M_S = 3/2$ .

**¿Cuál es el valor del momento angular orbital total  $L$  para este estado? ¿A qué término corresponde?**

Vemos que este microestado tiene las proyecciones (las cuales se calculan sumando las de cada electrón)  $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$  y  $M_L = 1 + 0 - 1 = 0$ .

Como  $M_S$  está en el valor máximo que puede tomar esta proyección (y es  $3/2$ ), entonces concluimos que en este microestado  $S = 3/2$ .

Por otro lado, vemos que en este microestado  $L = 0$ . Esto porque si  $L$  fuera mayor a 0, tendríamos varias proyecciones  $M_L$  para este mismo valor de  $M_S$ , pero se puede ver que este no es el caso, ya que sólo hay un microestado con  $M_S = 3/2$ .

Por lo tanto, el microestado corresponde a una proyección del término  $S = 3/2, L = 0$ , que se representa por  $^{2(3/2)+1}S = ^4S$ .

---

Para este término  ${}^4S$  tenemos 4 proyecciones del espín total y  $2(0) + 1 = 1$  proyecciones del momento orbital total. Por lo tanto, hay un total de 4 microestados correspondientes al término  ${}^4S$ .

- c) **¿Cuál estado tiene la máxima proyección de momento angular  $M_L$  ¿A qué espín total  $S$  corresponde? ¿A qué término corresponde? ¿Cuántos estados degenerados hay con estos valores de  $L$  y  $S$ ?**

Hay dos microestados con máxima proyección  $M_L$ , que son  $(1^+, 1^-, 0^+)$  y  $(1^+, 1^-, 0^-)$ , ambas tienen una proyección de  $M_L = 1 + 1 + 0 = 2$ . Por lo tanto, como este microestado es el de máxima proyección, tenemos que  $L = 2$ .

Para este valor de  $M_L = 2$ , obtenemos dos posibles valores para la proyección del espín total, que son  $1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$  para el microestado  $(1^+, 1^-, 0^+)$  y  $1/2 - 1/2 - 1/2 = -1/2$  para el microestado  $(1^+, 1^-, 0^-)$ . Entonces, como las proyecciones pueden ser solamente  $M_S = \pm 1/2$ , concluimos que el espín es  $S = 1/2$ .

Es decir, tenemos que  $L = 2, S = 1/2$ , que se escribe como  ${}^{2(1/2)+1}D = {}^2D$ .

La cantidad de proyecciones de espín correspondientes a este término es  $2S + 1 = 2$  y la cantidad de proyecciones del momento angular total es  $2L + 1 = 2(2) + 1 = 5$ . Entonces, la cantidad total de microestados degenerados para estos valores de  $L$  y  $S$  es  $2(5) = 10$ .

- d) **¿Cuántos elementos en la base original quedan? Usar un argumento simple para justificar que estos estados "sobrantes" deben dar lugar a términos dobles. Si los estados sobrantes originan un solo término ¿cuál debe ser su  $L$ ?**

Hemos encontrado 4 microestados para  ${}^4S$  y 10 microestados para  ${}^2D$ , por lo que llevamos 14 de los 20 microestados posibles.

Veremos que estos términos deben de tener  $S = 1/2$  (y por tanto ser dobles, ya que  $2S + 1 = 2(1/2) + 1 = 2$ ).

Para ver esto, notamos que si  $S$  es un número entero  $0, 1, 2, \dots$ , entonces debería de haber microestados con proyección  $M_S = 0$ . Pero esto es imposible, ya que para conseguir  $M_S$  estamos sumando la proyección de espín de 3 electrones (es decir, sumando tres términos de la forma  $\pm 1/2$ ) y es imposible obtener como resultado un 0.

Entonces, el valor de  $S$  puede ser  $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . Sin embargo, no puede ser un número mayor a  $5/2$ , ya que no hay microestados con proyección  $M_S = 5/2$  o mayor. Y tampoco puede ser  $S = 3/2$ , ya que eso implicaría que hay un microestado con  $M_S = 3/2$ , pero en la pregunta b) ya tomamos en cuenta al único microestado con esta característica. Por lo tanto concluimos que  $S = 1/2$ .

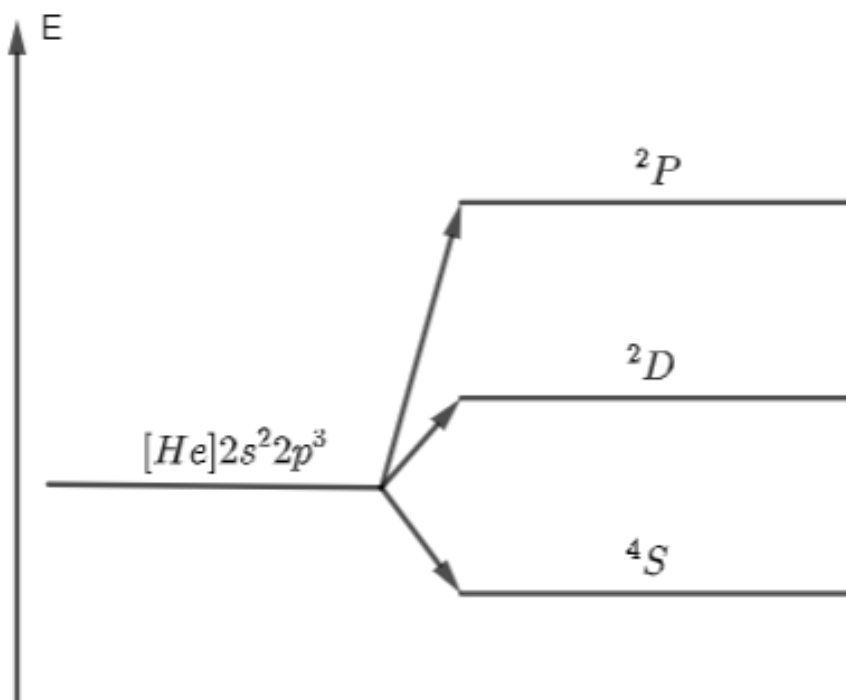
Por lo tanto  $S = 1/2$  y si los estados sobrantes (que son  $20 - 14 = 6$ ) se originan con un solo término, se debe de tener que  $L = 1$ . Ya que entonces el término sería  ${}^2P$  y tiene  $2S + 1 = 2(1/2) + 1 = 2$  proyecciones de espín y  $2L + 1 = 2(1) + 1 = 3$  proyecciones de momento angular total, para un total de  $3(2) = 6$  proyecciones, que son justo las que nos faltaban.

- e) **Hacer un diagrama cualitativo de los niveles de energía de estos términos en nitrógeno, justificando el orden escogido.**

Los términos que encontramos fueron  ${}^4S, {}^2D, {}^2P$ .

Para decidir el orden usamos las reglas de Hund. La primera regla dice que el término con máxima proyección de espín es el de mínima energía, que en este caso es  $^4S$ . Luego, para decir el orden de  $^2D$  y  $^2P$ , usamos la segunda regla, que dice que si hay más de un valor de  $L$  para una misma proyección de espín, entonces el término de menor energía es aquél con mayor valor de  $L$ . En este caso, los dos términos tienen  $S = 1/2$  y el de menor energía es  $^2D$ , pues tiene mayor valor de  $L$  que  $^2P$ .

Entonces, el orden de las energías son  $^4S$ ,  $^2D$  y finalmente  $^2P$ . Podemos dibujarlo en un diagrama como sigue:



También se pueden comprobar los resultados y verlos numéricamente (y con el desdoble al considerar las  $J$ ) en NIST.

Configuration	Term	$J$	Level (eV)
$2s^2 2p^3$	$^4S^\circ$	$3/2$	0.0000000
$2s^2 2p^3$	$^2D^\circ$	$5/2$	2.3835298
		$3/2$	2.3846100
$2s^2 2p^3$	$^2P^\circ$	$1/2$	3.5755704
		$3/2$	3.5756182

---

## Problema 2

En la tabla periódica escoger:

- a) **Un átomo con  $11 < Z < 18$  ¿Cuál es la configuración electrónica base de este átomo? Emplear las reglas de Hund para obtener el término de energía más baja de la configuración base del átomo.**

Escogeré el Magnesio, el cual tiene número atómico de  $Z = 12$  y por tanto contiene 12 electrones (cuando no está ionizado).

Los primeros 2 electrones ocupan la capa  $1s$ , los siguientes 2 ocupan la  $2s$  y los siguientes 6 la  $2p$ . En este punto nos quedan todavía 2 electrones, los cuales llenan la capa siguiente, que es la  $3s$ . Por lo tanto, la configuración electrónica se ve como  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ .

Como todas las capas están llenas, el análisis es sencillo. La capa  $3s$  tiene 2 posibles proyecciones según los valores de  $m_l$  y  $m_s$ , que pueden ser  $m_l = 0$ ,  $m_s = -1/2, 1/2$ . Necesariamente uno de los electrones estará en la primera proyección y el otro en la otra, siendo el microestado resultante el representado por  $(0^+, 0^-)$ .

Como todas las capas están llenas, tal como se vió en clase, el momento angular total  $L$  es 0 y el espín total es también 0. Por lo tanto, el único término posible es el  $^1S$ .

Luego, no hace falta usar las reglas de Hund para obtener el término de mínima energía, pues tenemos sólo un término que necesariamente tiene que ser el de mínima energía, que es  $^1S$ .

**¿Cuáles valores de momento angular total  $J$  son posibles? ¿En qué orden de energías se encuentran estas  $J$ ?**

Como  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  y sabemos que  $S = 0$  y  $L = 0$ , entonces el número cuántico  $J$  también vale 0 y es el único valor que puede tomar. Por lo que el término del estado base escrito ya completo es  $^1S_0$ . No hay ningún orden de energías, pues tenemos sólo un estado posible, que necesariamente es entonces el de mínima energía.

- b) **Un metal de transición ¿Cuál es la configuración electrónica base de este átomo? Emplear las reglas de Hund para obtener el término de energía más baja de la configuración base del átomo.**

Escogeré el Titanio, el cual tiene número atómico de  $Z = 22$  y por tanto contiene 22 electrones (cuando no está ionizado).

Según la tabla 4.4 de las notas, la configuración electrónica del Titanio es  $[Ar]4s^2 3d^2$ . Esto tiene sentido porque los primeros 18 electrones llenan las capas de la misma forma que lo hace el Argón, luego 2 electrones llenan la capa siguiente en cuanto a energía, que es la  $2s$  y finalmente los dos electrones siguientes se pueden acomodar en la siguiente capa, que es la  $3d$ .

La primera regla de Hund nos dice que el término de energía más baja para esta configuración es la que maximiza el espín. Y la segunda regla dice que si hay más de un valor de  $L$  para una misma proyección de espín, entonces la que minimiza la energía es la de mayor valor de  $L$ .

Por lo tanto buscamos el microestado de dos electrones en  $3d$  tal que se tenga una máxima proyección de espín y de entre ellos, que tenga máxima proyección de momento angular orbital (y se cumpla el principio de Pauli). Claramente los dos electrones deben de tener espín  $+1/2$  para maximizar  $M_S$ . Por otro lado, el valor de  $m_l$  de cada electrón debe de estar entre  $-l$  y  $l$ , es decir, encontrarse entre  $-2$  y  $2$ . Para maximizar  $M_L$ , uno de los electrones debe de tener  $m_l = 2$  y el otro  $m_l = 1$  (no pueden tener los dos  $m_l = 2$  porque no cumplirían el principio de Pauli).

Entonces, con la notación de la clase, el microestado que maximiza a  $M_S$  y que luego maximiza  $M_L$  es  $(2^+, 1^+)$ .

Las sumas de proyecciones en este microestado son  $M_S = 1/2 + 1/2 = 1$  y  $M_L = 2 + 1 = 3$ . Como  $M_L = 3$  es la máxima proyección de este término, el valor de  $L$  tiene que ser  $L = 3$ . Similarmente, como  $M_S = 1$  es la máxima proyección, el valor de  $S$  tiene que ser  $S = 1$ .

Por lo tanto, el término de base del titanio es  $^{2S+1}F = {}^3F$ .

**¿Cuáles valores de momento angular total  $J$  son posibles? ¿En qué orden de energías se encuentran estas  $J$ ?**

Como  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  y sabemos que  $S = 1$  y  $L = 3$ , entonces el número cuántico  $J$  va desde  $|L - S| = |3 - 1| = 2$  hasta  $L + S = 3 + 1 = 4$ . Por lo que toma los valores posibles  ${}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$ .

Como la capa  $3d$  está menos de medio llena, la tercera regla de Hund dice que el estado base de Titanio es el de  $J$  mínima, que es  ${}^3F_2$ . Luego la siguiente es  ${}^3F_3$  y finalmente la de mayor energía  ${}^3F_4$ .

c) **Una tierra rara ¿Cuál es la configuración electrónica base de este átomo? Emplear las reglas de Hund para obtener el término de energía más baja de la configuración base del átomo.**

Escogeré el Praseodimio, el cual tiene número atómico de  $Z = 59$  y por tanto contiene 59 electrones (cuando no está ionizado).

Según Nist, la configuración electrónica del Praseodimio es  $[Xe]4f^36s^2$ .

Es decir, todas las capas están llenas excepto la  $4f$ , que contiene solamente 3 electrones.

La primera regla de Hund nos dice que el término de energía más baja para esta configuración es la que maximiza el espín. Y la segunda regla dice que si hay más de un valor de  $L$  para una misma proyección de espín, entonces la que minimiza la energía es la de mayor valor de  $L$ .

Por lo tanto buscamos el microestado de tres electrones en  $4f$  tal que se tenga una máxima proyección de espín y de entre ellos, que tenga máxima proyección de momento angular orbital (y se cumpla el principio de Pauli). Claramente los tres electrones deben de tener espín  $+1/2$  para maximizar  $M_S$ . Por otro lado, el valor de  $m_l$  de cada electrón debe de estar entre  $-l$  y  $l$ , es decir, encontrarse entre  $-3$  y  $3$ . Para maximizar  $M_L$  sin romper el principio de Pauli, uno de los electrones debe de tener  $m_l = 3$ , el otro  $m_l = 2$  y el último en  $m_l = 1$ .

Entonces, con la notación de la clase, el microestado que maximiza a  $M_S$  y que luego maximiza  $M_L$  es  $(3^+, 2^+, 1^+)$ .

---

Las sumas de proyecciones en este microestado son  $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$  y  $M_L = 3 + 2 + 1 = 6$ . Como  $M_L = 6$  es la máxima proyección de este término, el valor de  $L$  tiene que ser  $L = 6$  (que se denota con una  $I$ ). Similarmente, como  $M_S = 3/2$  es la máxima proyección, el valor de  $S$  tiene que ser  $S = 3/2$ .

Por lo tanto, el término de base del Praseodimio es  $^{2S+1}I = ^4I$ .

**¿Cuáles valores de momento angular total  $J$  son posibles? ¿En qué orden de energías se encuentran estas  $J$ ?**

Como  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  y sabemos que  $S = 3/2$  y  $L = 6$ , entonces el número cuántico  $J$  va desde  $|L - S| = |6 - 3/2| = 9/2$  hasta  $L + S = 6 + 3/2 = 15/2$ . Por lo que toma los valores posibles  $^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2}$ .

Como la capa  $4f$  está menos de medio llena, la tercera regla de Hund dice que el estado base de Titanio es el de  $J$  mínima, que es  $^4I_{9/2}$ . Luego la siguiente es  $^4I_{11/2}$ , posteriormente  $^4I_{13/2}$  y finalmente la de máxima energía de entre éstas es  $^4I_{15/2}$ .

### Problema 3

En la página de NIST, consultar los niveles de energía para helio, sodio y calcio. Considerar los primeros 10 términos de cada átomo. ¿Qué tienen en común los datos para sodio con los niveles de energía de hidrógeno? ¿Cuáles son las principales diferencias? Hacer la misma comparación entre helio y calcio.

**Helio:** Los primeros 10 niveles según Nist son:

Configuration	Term	<i>J</i>	Level (eV)
1s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S	0	0.00000000
1s2s	<sup>3</sup> S	1	[19.81961484203]
1s2s	<sup>1</sup> S	0	[20.6157751334]
1s2p	<sup>3</sup> P <sup>o</sup>	2	[20.96408720675]
		1	[20.96409668230]
		0	[20.96421916817]
1s2p	<sup>1</sup> P <sup>o</sup>	1	[21.2180230218]
1s3s	<sup>3</sup> S	1	[22.718466742]
1s3s	<sup>1</sup> S	0	[22.920317682]
1s3p	<sup>3</sup> P <sup>o</sup>	2	[23.0070734673]
		1	[23.0070761918]
		0	[23.0071097475]
1s3d	<sup>3</sup> D	3	[23.07365102990]
		2	[23.07365134140]
		1	[23.07365682165]
1s3d	<sup>1</sup> D	2	[23.07407511941]

**Sodio:** Los primeros 10 términos según Nist son:

Configuration	Term	$J$	Level (eV)
$2p^63s$	$^2S$	$1/2$	0.000000000
$2p^63p$	$^2P^\circ$	$1/2$	2.102297177
		$3/2$	2.104429202
$2p^64s$	$^2S$	$1/2$	3.1913531
$2p^63d$	$^2D$	$5/2$	3.61697081
		$3/2$	3.61697701
$2p^64p$	$^2P^\circ$	$1/2$	3.7526285
		$3/2$	3.7533216
$2p^65s$	$^2S$	$1/2$	4.11635883
$2p^64d$	$^2D$	$5/2$	4.28349647
		$3/2$	4.28350081
$2p^64f$	$^2F^\circ$	$7/2$	4.2882316
		$5/2$	4.2882316
$2p^65p$	$^2P^\circ$	$1/2$	4.3444534
		$3/2$	4.3447597
$2p^66s$	$^2S$	$1/2$	4.50962989



**Calcio:** Los primeros 10 términos según Nist son:

Configuration	Term	J	Level (eV)
$3p^6 4s^2$	$^1S$	0	0.0000000
$3p^6 4s 4p$	$^3P^\circ$	0	1.8793402
		1	1.8858075
		2	1.8989349
$3p^6 3d 4s$	$^3D$	1	2.5212633
		2	2.5229867
		3	2.5256821
$3p^6 3d 4s$	$^1D$	2	2.7090094
$3p^6 4s 4p$	$^1P^\circ$	1	2.9325120
$3p^6 4s 5s$	$^3S$	1	3.9103990
$3p^6 4s 5s$	$^1S$	0	4.1308143
$3p^6 3d 4p$	$^3F^\circ$	2	4.4300117
		3	4.4409544
$3p^6 3d 4p$	$^1D^\circ$	2	4.4430250
$3p^6 3d 4p$	$^3F^\circ$	4	4.4506470

**¿Qué tienen en común los datos para sodio con los niveles de energía de hidrógeno?**

Para sodio se puede ver en la imagen que siempre se tienen los niveles hasta  $2p^6$  llenos, correspondientes a los primeros 10 electrones de los 11 que tiene este elemento. Luego, el electrón número 11 se coloca en alguna de las capas superiores a  $2p^6$ . Este último electrón es el que se comporta como en un átomo de hidrógeno, pues es un único electrón que va ocupando los niveles siguientes en orden de menor a mayor energía. Empezando desde  $3s$ , luego  $3p$ ,  $4s$ ,  $3d$ , etc.

La principal diferencia es obviamente que en el caso del sodio, los niveles  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  ya están ocupados y el

---

electrón adicional sólo puede acceder a los niveles a partir del  $3s$ . Vemos además que a diferencia de en el caso del hidrógeno, en el que los niveles van de menor a mayor energía en orden de la  $n$ , para el sodio hay algunos niveles que no siguen esto. Por ejemplo, vemos que si el último electrón se encuentra en  $4s$ , el sistema tiene menos energía que si se encontrara en  $3d$  o que  $5s$  tiene menos energía que  $4d$ . Esto se debe a que las funciones de onda  $s$  son distintas de 0 en el origen, por lo que parte de la distribución espacial del último electrón atraviesa las capas interiores hasta llegar a prácticamente el núcleo, aumentando así la atracción del electrón con el núcleo y disminuyendo la energía. Es por esto que la energía de algunos orbitales  $s$  como el  $5s$  es menor que la de otros orbitales con menor número de  $n$  como  $4d$ .

### **Hacer la misma comparación entre helio y calcio.**

Tanto helio como calcio tienen dos electrones fuera de las capas cerradas. En el caso de helio, solamente tiene dos electrones y estos son libres de ocupar los estados  $1s, 2s, 2p, \dots$  como quieran. En el caso de calcio, los primeros 18 electrones se acomodan llenando todas las capas hasta la  $3p^6$  y los dos electrones restantes pueden ocupar las capas restantes empezando desde  $4s$ .

Además, ambos átomos tienen un estado base similar, en el caso del helio es la configuración  $1s^2$  y en el caso del calcio es la configuración con todos los lugares hasta el  $3p^6$  llenos y después  $4s^2$ . Es decir, en ambos casos se tienen los dos electrones en un orbital  $s$ .

La primera diferencia notable es que en el caso de helio, en los primeros 10 términos de la tabla, uno de los electrones siempre ocupa el nivel  $1s$  mientras que el otro va ocupando el  $1s$ , luego el  $2s, 2p, \dots$ . En el caso del calcio no es así, pues aunque muchas configuraciones tienen un electrón en el estado  $4s$  mientras el otro está en alguno de los otros, hay configuraciones en las que el primer electrón está en el estado  $3d$  y el otro en  $4p$  o  $4s$ .

## Problema 4

Consultar la página Web de NIST para discutir las configuraciones y los términos de los primeros cinco estados de níquel y de lantano.

Níquel: Los primeros 5 términos según NIST son:

Configuration	Term	$J$	Level (eV)
$3d^8(^3F)4s^2$	$^3F$	4	0.0000000
$3d^9(^2D)4s$	$^3D$	3	0.0253904
		2	0.1090833
$3d^8(^3F)4s^2$	$^3F$	3	0.1651673
$3d^9(^2D)4s$	$^3D$	1	0.2123957
$3d^8(^3F)4s^2$	$^3F$	2	0.2748172

El níquel tiene 28 electrones. Se puede ver que la configuración de menor energía  $3d^8 4s^2$  tiene todas las capas llenas hasta la  $4s$  excepto por la capa  $3d$ , en la que hay sólo 8 de 10 electrones. En realidad vemos que el primer, tercer y quinto términos de energía tienen esta configuración.

Sin embargo, de todos ellos, el de menor energía es el  $3d^8(^3F_4)4s^2$ . Es decir, el término en el que los 8 electrones del nivel  $d$  se acomodan de tal manera que el espín total es  $S = 1$ , el momento orbital total es  $L = 3$  y el valor de  $J$  es 4. Esto coincide con las reglas de Hund, pues  $S = 1$  es el máximo espín que se puede conseguir teniendo 8 electrones en una capa  $d$  (pues 5 de ellos apuntan arriba y 3 abajo). Y dentro de todos los términos con  $S = 1$ , el de mayor proyección de momento angular orbital total es el que tiene  $L = 3$ . Luego, las configuraciones  $3d^8(^3F)4s^2$  se desdoblan según los valores de  $J$ , que puede ir desde  $|L - S| = 2$  hasta  $L + S = 4$ . Según la tercer regla de Hund, la de menor energía es la que tiene mayor  $J$  (pues la última capa está llena más de la mitad) y por ello el estado base es  $3d^8(^3F_4)4s^2$ . Seguido por el nivel con  $J = 3$  y luego el de  $J = 2$ .

Algo curioso es que el estado  $3d^8(^3F_3)4s^2$  no está inmediatamente arriba de  $3d^8(^3F_4)4s^2$ , sino que hay un estado intermedio, que es  $3d^9(^2D)4s$  entre ellos. Y similarmente, también hay un estado intermedio entre  $3d^9(^3F_3)4s$  y  $3d^9(^3F_2)4s$ . Es decir, al desdoblar el término  $^3F$  en tres partes, hay otros términos que quedan justo con las energías en los espacios entre estas tres.

Otra cosa interesante es que la segunda configuración con menor energía no tiene sólo una sino dos capas incompletas. Esta configuración es la  $3d^9(^2D)4s$ , la cual tiene un sólo electrón en el estado  $4s$  (de los dos posibles) y 9 electrones en el  $3d$  (de los 10 posibles). Por ello, esta configuración con dos capas abiertas es diferente a la mayoría de las que hemos visto en clase.

**Lantano:** Los primeros 5 términos según NIST son:

Configuration	Term	$J$	Level (eV)
$5d6s^2$	$^2D$	$3/2$	0.0000000
		$5/2$	0.1305757
$5d^2(^3F)6s$	$^4F$	$3/2$	0.3308132
		$5/2$	0.3731927
		$7/2$	0.4332660
		$9/2$	0.5110098
$5d^2(^3F)6s$	$^2F$	$5/2$	0.8693659
$5d^2(^3P)6s$	$^4P$	$1/2$	0.8965802
		$3/2$	0.9287062
		$5/2$	0.9521911
$5d^2(^3F)6s$	$^2F$	$7/2$	0.9983409

El lantano tiene un total de 57 electrones. Se puede observar que la configuración de menor energía  $5d6s^2$  tiene todas las capas ocupadas hasta la  $6s^2$  excepto por la capa  $5d$ , en la que hay sólo uno de los 10 posibles electrones. Además, en el estado base el electrón de  $5d$  tiene una proyección de espín de  $m_s = 1/2$  y de momento orbital de  $m_l = 3$ , siguiendo la ley de Hund de que el término base tiene máxima proyección de espín y de momento angular.

Además, vemos que entre los términos que se muestran en la imagen, no vuelve a aparecer ninguno otro con la configuración  $5d6s^2$  pero que tenga al electrón  $5d$  con alguna otra proyección que no sea  $m_s = 1/2, m_l = 3$ .

Notamos también que todas las demás configuraciones mostradas en la imagen son del tipo  $5d^26s$ . Es decir, tienen un solo electrón en la capa  $6s$  y 2 en la capa  $5d$ , teniendo así dos capas incompletas en vez de sólo una. De entre estos términos, el de menor energía es el que tiene los dos electrones de  $5d$  con las proyecciones  $(2^+, 1^+)$  y el electrón de  $6s$  con la proyección  $0^+$ .

Esto coincide con las reglas de Hund, ya que este término maximiza la proyección total de espín (teniendo  $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$ ) y de entre todos los términos con esta proyección de espín, tiene la mayor proyección de momento orbital total, con  $M_L = 2 + 1 + 0 = 3$ . Es por ello que el término de menor energía para la configuración  $5d^26s$  es el que tiene  $S = 3/2$  y  $L = 3$ , es decir,  $^4F$ . Además, de entre los valores de  $J$  que se puede tomar en este término, que van desde  $|S - L| = |3/2 - 3| = 3/2$  hasta  $L + S = 9/2$ , el de menor energía es el de  $J = 3/2$  como dice la tercera regla de Hund aplicada a capas llenas hasta menos de la mitad.

## Problema 5

¿Cuál es la configuración base del azufre ( $Z = 16$ )? ¿Qué términos hay en esta configuración? ¿De estos términos cuáles se desdoblan por interacción fina? Consultar la posición de estos estados en las tablas del NIST.

Como se ve en la tabla 4.3 de las notas y se puede comprobar en la página de NIST, la configuración base del azufre es  $[Ne]3s^23p^4$ . Es decir, los primeros 10 electrones se acomodan como en el neón, los siguientes 2 electrones ocupan la capa  $3s$  y los últimos 4 se acomodan en la capa  $3p$ .

La única capa abierta es la  $3p$ , la cual tiene lugar para 6 electrones y tiene 4 ocupados. En esta capa, las seis posibles proyecciones de los electrones son  $m_s = 1/2, -1/2$  y  $m_l = -1, 0, 1$  pero tenemos solamente 4 electrones. Por lo tanto, la cantidad de microestados posibles es igual a la cantidad de combinaciones de 4 elementos escogidos sobre estos 6, que es igual a  $\frac{6!}{(6-4)!4!} = 15$ . Estos microestados se presentan a continuación (usando la notación de las notas):

$$\begin{array}{ccccc} (-1^+, 1^-, 0^-, -1^-) & (0^+, 1^-, 0^-, -1^-) & (-1^+, 0^+, 0^-, -1^-) & (0^+, -1^+, 1^-, -1^-) & (0^+, -1^+, 1^-, 0^-) \\ (1^+, 1^-, 0^-, -1^-) & (1^+, -1^+, 0^-, -1^-) & (1^+, 1^-, -1^+, -1^-) & (1^+, -1^+, 1^-, 0^-) & (1^+, 0^+, 0^-, -1^-) \\ (1^+, 0^+, 1^-, -1^-) & (1^+, 0^+, 1^-, 0^-) & (1^+, 0^+, -1^+, -1^-) & (1^+, 0^+, -1^+, 0^-) & (1^+, 0^+, -1^+, 1^-) \end{array}$$

Buscamos el microestado que tenga una máxima proyección de espín y de entre ellos, que tenga máxima proyección de momento angular. Claramente, para maximizar la proyección de espín total, vamos a necesitar 3 electrones con espín  $+$  y uno con espín  $-$ . Los tres electrones con espín  $+$  deben de ser  $1^+, 0^+, -1^+$ . Como queremos que también se maximice la proyección de momento angular total de entre los microestados con esta proyección de espín, el último electrón debe de tener la proyección  $1^-$  para sumarle uno a la proyección de momento angular total. Entonces, el microestado que maximiza a  $M_S$  y que luego maximiza  $M_L$  es  $(1^+, 0^+, -1^+, 1^-)$ .

Las sumas de proyecciones en este microestado son  $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 - 1/2 = 1$  y  $M_L = 1 + 0 - 1 + 1 = 1$ . Como  $M_S$  es la máxima proyección, el valor de  $S$  para este término tiene que ser  $S = 1$ . Por otro lado, como  $M_L = 1$  es la máxima proyección de momento angular para este  $M_S$ , el valor de  $L$  en este término es  $L = 1$ .

Entonces, debe de existir un estado acoplado con  $S = 1, L = 1$ . Para este estado tenemos  $(2S+1)(2L+1) = 3 \times 3 = 9$  posibles microestados.

Podemos continuar el análisis buscando el microestado con máxima proyección de momento angular orbital sin importar la combinación de estados de espín. Es claro que este microestado es  $(1^+, 1^-, 0^+, 0^-)$ , que tiene una proyección de momento angular orbital total de  $M_L = 1 + 1 + 0 + 0 = 2$  y de espín  $M_S = 0$ . Por tanto, debe de ser posible construir estados con  $L = 2$  y  $S = 0$ . En este caso hay  $(2S+1)(2L+1) = 1 \times 5 = 5$  proyecciones diferentes.

Por lo tanto, hemos contado ya  $9 + 5 = 14$  microestados posibles, pero la base original era de 15, por lo que nos falta uno. De todos los valores posibles para  $S$  y  $L$ , el único que tiene asociado un sólo microestado es cuando  $L = 0, S = 0$ , por lo que éste debe de ser el término que nos falta.

De tal manera que tenemos los términos:

- $L = 1, S = 1$ : que se escribe como  $^3P$ .  
Este término además tiene distintos valores posibles de  $J$ , pues la  $J$  va desde  $|L - S| = |1 - 1| = 0$  hasta  $L + S = 1 + 1 = 2$ . Por lo que los posibles estados ya incluyendo la  $J$  son:

$$\begin{array}{l} - ^3P_0 \\ - ^3P_1 \\ - ^3P_2 \end{array}$$

- $L = 2, S = 0$ : que se escribe como  $^1D$ .

Este término sólo tiene un posible valor de  $J$ , pues la  $J$  va desde  $|L - S| = |2 - 0| = 2$  hasta  $L + S = 2 + 0 = 2$ . Por lo que incluyendo la  $J$ , el estado es:

$$^1D_2$$

- $L = 0, S = 0$ : que se escribe como  $^1S$ .

Este término sólo tiene un posible valor de  $J$ , pues la  $J$  va desde  $|L - S| = |0 - 0| = 0$  hasta  $L + S = 0 + 0 = 0$ . Por lo que incluyendo la  $J$ , el estado es:

$$^1S_0$$

### ¿De estos términos cuáles se desdoblan por interacción fina?

Para desdoblarse, un término tiene que tener distintos posibles valores de la  $J$ , para que así al tomar en cuenta la interacción fina, cada uno de estos valores corresponda con una energía distinta. Entonces, vemos que solamente el término  $^3P$  se desdobla, pues es el único que tiene más de un posible valor de  $J$ .

### Consultar la posición de estos estados en las tablas del NIST

Los términos que obtuvimos coinciden con los que nos da NIST, pues si buscamos el azufre y nos fijamos solamente en las filas con configuración  $3s^23p^4$ , NIST nos muestra los siguientes términos:

Configuration	Term	$J$	Level (eV)
$3s^23p^4$	$^3P$	2	0.0000000
		1	0.0491046
		0	0.0711223
$3s^23p^4$	$^1D$	2	1.1454415
$3s^23p^4$	$^1S$	0	2.7499638

Vemos que el de menor energía es el  $3P_2$ , lo cual pudimos haber obtenido usando las reglas de Hund. Pues vimos que es el término con mayor proyección de espín y de entre todos los de este espín máximo, es el de proyección de momento angular orbital total máxima también. Y además, por la tercera regla de Hund, como la última capa está más que llena hasta la mitad, el estado base es el de mayor valor de  $J$ , que en este caso es  $J = 2$ .