

**QUIMICA FISICA II. CURSO 2003-2004, GRUPOS A Y B. SERIE 05.**  
**Teoría atómica: átomos multieletrónicos**

- Muestra que los determinantes  $|1s\bar{1}s|$  y  $|1s\bar{1}s2s|$  son funciones propias del operador  $\hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_{zi}$ .
- Razona, empleando la aproximación orbital como guía, qué magnitud de cada una de estas parejas es mayor (en caso de que alguna de ellas lo sea): (a) la energía del estado fundamental del He o la del  $\text{Li}^+$ ; (b) el potencial de ionización del K o el del  $\text{K}^+$ ; (c) la longitud de onda de absorción máxima que se puede obtener partiendo de los estados fundamentales del H y del  $\text{He}^+$ ; (d) el potencial de ionización del  $\text{Cl}^-$  o la afinidad electrónica del Cl.
- Busca en [http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main\\_asd](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/>.
- Encuentra los multipletes y niveles correspondientes a la configuración electrónica fundamental del átomo de carbono, y emplea las reglas de Hund para predecir su orden de energías. Busca en [http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main\\_asd](http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd) los 10 primeros niveles de energía, y comprueba si tu predicción es correcta. Observa también el diferente orden de magnitud de las separaciones entre distintos niveles, distintos términos, y distintas configuraciones electrónicas.
- Encuentra los multipletes y niveles, identificando el fundamental, para la configuración excitada del átomo de He  $1s2s$ .
- Empleando la siguiente tabla y las reglas de Hund, determina cuáles son los niveles fundamentales de los átomos neutros del primer y segundo periodos ( $Z = 1 - 10$ ). Calcula la degeneración de cada uno de ellos, e identifica los correspondientes a estados paramagnéticos.

Configuración	Términos	Configuración	Términos
$ns^2/np^6/nd^{10}/\dots$	$^1S$	$nl^1/nl^{(2(2l+1)-1)}$	$^2L$
$np^2/np^4$	$^1S, ^1D, ^3P$	$np^3$	$^2P, ^2D, ^4S$
$nd^2/nd^8$	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$	$nd^3/nd^7$	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$nd^4/nd^6$	$^1S(2), ^1D(2), ^1F,$ $^1G(2), ^1I, ^3P(2), ^3D,$ $^3F(2), ^3G, ^3H, ^5D$	$nd^5$	$^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2),$ $^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$

Li				C			
Configuración	Término	J	$E/\text{cm}^{-1}$	Configuración	Término	J	$E/\text{cm}^{-1}$
$1s^22s$	$^2S$	1/2	0.00	$2s^22p^2$	$^3P$	0	0.00
$1s^22p$	$^2P^o$	1/2	14903.66			1	16.40
		3/2	14904.00			2	43.40
$1s^23s$	$^2S$	1/2	27206.12		$^1D$	2	10192.63
$1s^23p$	$^2P^o$	1/2	30925.38		$^1S$	0	21648.01
		3/2	30925.38	$2s2p^3$	$^5S^o$	2	33735.20
$1s^23d$	$^2D$	3/2	31283.08	$2s^22p3s$	$^3P^o$	0	60333.43
		5/2	31283.12	$(^2P^o)^4$		1	60352.63
$1s^24s$	$^2S$	1/2	35012.06			2	60393.14
$1s^24p$	$^2P^o$	1/2	36469.55		$^1P^o$	1	61981.82
		3/2	36469.55				

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{10^8}{\nu(\text{cm}^{-1})}$$

Oxígeno			
Configuración	Término	J	$E/\text{cm}^{-1}$
$2s^22p^4$	$^3P$	2	0.00
		1	158.265
		0	226.977
	$^1D$	2	15867.362
	$^1S$	0	33792.583

QUÍMICA FÍSICA II  
3º DE QUÍMICA  
SERIE DE PROBLEMAS 05

1. Un determinante  $2 \times 2$  sobre el que actúa  $\hat{S}_z = \hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}$  puede escribirse en la forma:

$$|m m_s, m' m'_s| = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |m m_s m' m'_s\rangle - |m' m'_s m m_s\rangle \right\}$$

donde los dos primeros letreros son los números  $m_s$  y  $m'_s$  del electrón 1 y los dos segundos los del electrón 2. Entonces:

$$\hat{S}_z |m m_s, m' m'_s| = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ m_s |m m_s m' m'_s\rangle - m'_s |m' m'_s m m_s\rangle + m'_s |m m_s m' m'_s\rangle - m_s |m' m'_s m m_s\rangle \right]$$

los dos primeros términos son el resultado de la acción de  $\hat{S}_{z1}$  y los dos últimos el de la acción de  $\hat{S}_{z2}$ . Podemos tomar factor común la forma  $(m_s + m'_s)$ :

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |m m_s, m' m'_s| &= (m_s + m'_s) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |m m_s m' m'_s\rangle - |m' m'_s m m_s\rangle \right] \\ &= M_s |m m_s, m' m'_s\rangle \end{aligned}$$

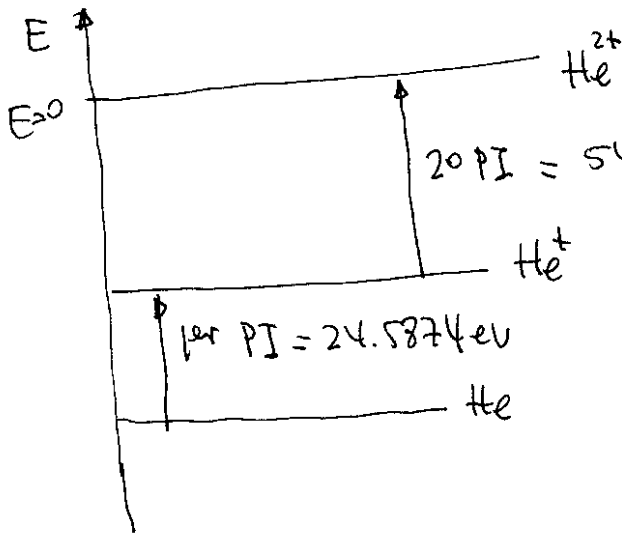
lo que prueba que todo determinante  $2 \times 2$  es autoket de  $\hat{S}_z$

con autovalor  $M_s = m_s + m'_s$ . Para el caso  $|1\bar{1}\bar{1}\bar{1}|$ ,  $M_s = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$ .

El caso de  $3 \times 3$  es idéntico, con  $M_s = m_s + m'_s + m''_s$  y, en general, para un determinante  $N \times N$ ,  $M_s = \sum_{i=1}^N m_{si}$ . Para el caso de

$$|1\bar{1}\bar{1}\bar{2}\bar{1}|, M_s = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}.$$

2. El He y el  $\text{Li}^+$  tienen dos electrones y su energía fundamental es la suma del 1° y 2° potenciales de ionización, cambiada de signo, como muestra la figura:



$$E(\text{He}) = -(54.41776 + 24.5874) \\ = -79.00516 \text{ eV} \\ = \underline{\underline{-2.9035 \text{ hartree (expte)}}$$

La energía calculada con el método variacional, con  $R_{1s} = Ne^{-\zeta r}$  resulta ser:

$$E(\zeta) = \zeta^2 - 2\zeta Z + \frac{5}{8}\zeta^2,$$

que es mínima en  $\zeta_{\text{opt}} = Z - \frac{5}{16} = 1.6875$

y la energía en  $\zeta = \zeta_{\text{opt}}$  es  $E_{\text{min}} = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = -2.847656 \text{ hartree}$ .

Para el  $\text{Li}^+$ , el 1er PI es el 2° del Li neutro, igual a 75.640 eV y el 2° del  $\text{Li}^+$  es el 3° del Li neutro, 122.4712 eV, por lo que la energía total del  $\text{Li}^+$  en el estado fundamental es  $-198.0412 \text{ eV} = -7.2796 \text{ hartree}$  (experimental). El valor variacional es

$$E(\text{Li}^+) = -\zeta_{\text{opt}}^2 = -\left(3 - \frac{5}{16}\right)^2 = -7.2226 \text{ hartree} = -196.5424 \text{ eV}.$$

En el  $\text{Li}^+$ , los electrones del He, la energía total es menor porque  $Z$  es 3, frente a  $Z=2$  en el He. El aumento de  $Z$  hace mayor la atracción nuclear y la  $\psi_{1s}$  es más contracta. La energía cinética es mayor en el  $\text{Li}^+$ , así como la repulsión interelectrónica, pero la atracción nuclear es mucho más negativa que en el He

y la suma total es menor. El efecto puede apreciarse en el cálculo variacional:

Sistema	$S_{opt} = Z - 5/16$	$\langle T \rangle_{1s} = S_{opt}^2$	$\langle V \rangle_{1s} = -2ZS_{opt}$	$J_{1s,1s} = \sum S_{opt}$
He <sup>0</sup>	1.6875	2.8476	-6.75	1.0546875
Li <sup>+</sup>	2.6875	7.2226	-16.125	1.6796875
Li <sup>+</sup> - He <sup>0</sup>	1.0	4.375	-9.375	0.625

La contribución positiva (energía cinética + energía de repulsión) es, en el Li<sup>+</sup> 0.625 + 4.375 = 5.0 hartree mayor que en el He<sup>0</sup>, pero la atracción electrón-núcleo es -9.375 hartree menos, por lo que la energía total del Li<sup>+</sup> es -4.375 por debajo de la del He.

(b) El K tiene la configuración (1s)<sup>2</sup>(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>6</sup>(3s)<sup>2</sup>(3p)<sup>4</sup>(4s)<sup>1</sup> y el primer potencial de ionización arranca el electrón del orbital 4s. Vale 4.3407 eV = 418.7 kJ/mol. El potencial de ionización del K<sup>+</sup> debe arrancar un electrón del orbital 3p, que al tener n menor que el 4s, tiene una energía orbital más negativa. Se necesita más energía para ionizar el 3p, y el 1<sup>er</sup> PI del K<sup>+</sup> es el 2<sup>o</sup> del K neutro, igual a 31.6315 eV = 3052 kJ/mol.

(c) El estado fundamental del H tiene energía  $-\frac{Z^2}{2} = -\frac{1}{2}$  hartree. Según la ecuación de Planck,  $E = h\nu$ , y la relación  $c = \lambda\nu$ ,  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , luego  $\lambda = \frac{hc}{E}$ . Usando los valores del S.I.  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J.s y  $c = 2.9979 \times 10^8$  m/s, y como 1 hartree =  $4.35 \times 10^{-18}$  J,

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^8}{\frac{1}{2} (4.35 \times 10^{-18})} = 9.133 \times 10^{-8} \text{ m} = 913 \text{ \AA}$$

Para el  $\text{He}^+$  la energía del estado fundamental es  $-\frac{Z^2}{2} = -2$  hartree

$$\text{y } \lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{2 \text{ hartree}} = 2.283 \times 10^{-8} \text{ m} = 228 \text{ \AA}.$$

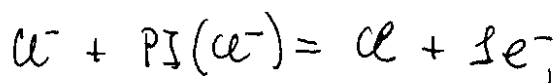
Como la energía del estado fundamental del  $\text{He}^+$  es cuatro veces más negativa que la del estado fundamental del H, la correspondiente energía de transición es cuatro veces mayor y la  $\lambda_{\text{max}}$  es cuatro veces menor.

(d) La afinidad del cloro se define por la reacción:



y  $A = 3.71 \text{ eV}$  para el cloro.

El potencial de ionización del  $\text{Cl}^-$  es:



de modo que la afinidad electrónica del Cl es el potencial de ionización del  $\text{Cl}^-$ .

3. Determinar las transiciones espectroscópicas del Li que pueden detectarse en el rango visible ( $14-23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ).

Son las transiciones con energía entre 14000 y 23000  $\text{cm}^{-1}$  que respetan los reglas de selección  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = 0, \pm 1$  y  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

Procedentes del estado fundamental  $(1s)^2(2s)^1 - ^2S_{1/2}$  encontramos tres transiciones:

$$(1s)^2(2s)^1 - ^2S_{1/2} \rightarrow (1s)^2(2p)^1 - ^2P_{1/2}, \Delta E = 14903.66 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = +1, \Delta J = 0$$

$$\rightarrow (1s)^2(2p)^1 - ^2P_{3/2}, \Delta E = 14904.00 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = +1, \Delta J = 0.$$

$$\rightarrow (1s)^2(3s)^1 - ^2S_{1/2}, \Delta E = 27206.12 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0.$$

Procedentes del estado excitado más bajo,  $(1s)^2(2p)^1 - ^2P_{1/2}$ , obtenemos:

$$(1s)^2(2p)^1 - ^2P_{1/2} \rightarrow (1s)^2(3p)^1 - ^2P_{1/2}, \Delta E = 16021.72 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0.$$

$$\rightarrow (1s)^2(3p)^1 - ^2P_{3/2}, \Delta E = 16021.72 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = +1.$$

$$\rightarrow (1s)^2(3d)^1 - ^2D_{3/2}, \Delta E = 16379.42 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = +1, \Delta J = +1.$$

La transición al  $^2D_{5/2}$  de la  $(1s)^2(3d)^1$  está prohibida por ser  $\Delta J = +2$ .

$$\rightarrow (1s)^2(4s)^1 - ^2S_{1/2}, \Delta E = 20108.4 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = -1, \Delta J = 0.$$

$$\rightarrow (1s)^2(4p)^1 - ^2P_{1/2}, \Delta E = 21565.89 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0.$$

$$\rightarrow (1s)^2(4p)^1 - ^2P_{3/2}, \Delta E = 21565.89 \text{ cm}^{-1}, \Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = +1.$$

Junto a estas transiciones son observables las que proceden del estado  $(1s)^2(2p)^1 - ^2P_{3/2}$ , con un valor  $\Delta E$   $0.34 \text{ cm}^{-1}$  más que los listados, procedentes del  $^2P_{1/2}$ . Las reglas de selección de  $\Delta S = 0$  se repiten para los 6 listados, así como la de  $\Delta L = 0, \pm 1$  y la de  $\Delta J$  se cumple también para todos, incluso para la

$$(1s)^2(2p)^1 - ^2P_{3/2} \rightarrow (1s)^2(3d)^1 - ^2D_{5/2}, \Delta E = 16379.12 \text{ cm}^{-1}, \text{ con } \Delta S = 0, \Delta L = +1, \Delta J = +1,$$

que es prohibida desde el  $(1s)^2(2p)^1 - ^3P_{1/2}$ .

Todos los que proceden del  $(1s)^2(3s)^1 - ^2S_{1/2}$  quedan fuera del visible, para los multipletes listados en el enunciado.

Los estados están poblados en arreglo a la distribución de Boltzmann que especifica que la población de un estado con energía  $E_i$  respecto del fundamental, con energía  $E_0$  es:

$$\frac{N(E_i)}{N(E_0)} = \frac{g_i}{g_0} e^{-(E_i - E_0)/k_B T}$$

donde  $g_i, g_0$  son las degeneraciones de los estados  $i$  y fundamental  
 y  $k_B$  es la constante de Boltzmann, que vale  $1.3807 \times 10^{-23}$  J/K.  
 Puede darse en unidades de  $\frac{E}{hc}/K$  y entonces es  $0.6950 \text{ cm}^{-1}/K$   
 A 300 K, el factor  $kT = 208.5 \text{ cm}^{-1}$  y a 1500 K, es  $1042.5 \text{ cm}^{-1}$ .  
 De acuerdo con este valor, la población relativa del  $(1s)^2(2p)^1 - ^2P_{1/2}$   
 respecto del fundamental es:

$$\frac{N(1s^2 2p^1 - ^2P_{1/2})}{N(1s^2 2s^1 - ^2S_{1/2})} = 9.05 \times 10^{-32} \quad \text{a } T=300 \text{ K}$$

y  $6.2 \times 10^{-7}$  a 1500 K. Por tanto, este multiplete está desdoblado  
 a temperatura ambiente y no puede dar lugar a absorciones  
 a esta temperatura. A 1500 K hay una población muy débil ( $10^{-7}$ )  
 respecto del fundamental. El espectro de absorción ordinario es pues  
 el de los dos rayas:  $(1s)^2(2s)^1 - ^2S_{1/2} \rightarrow (1s)^2(2p)^1 - ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$

4. La configuración fundamental del carbono es  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Es  
 de capa abierta y viene determinada por el bloque de valencia  
 $(2p)^2$ , pues la capa cerrada  $(1s)^2(2s)^2$  contribuye con  $S=0$  y  $L=0$   
 a la forma del multiplete. El bloque  $(2p)^2$  tiene  $\binom{6}{2} = 15$   
 microestados o formas posibles de ocupación. Con los espinores  
 $2p_{1/2\alpha}, 2p_{1/2\beta}, 2p_{3/2\alpha}, 2p_{3/2\beta}, 2p_{3/2\gamma}, 2p_{3/2\delta}$  le contribuyen los 15 determi-  
 nantes de Slater posibles de  $N=2$  electrones. Los 15 tienen valores  
 bien definidos de  $M_L$  y  $M_S$  y pueden ordenarse en bloques por  
 estos valores. La existencia de un determinante y otro uno con

$M_L=2$  y  $M_S=0$  y otros con  $M_L=-2$ ,  $M_S=0$  indica la presencia de un  $^1D$ . No puede ser triplete  $^3D$  porque entre los 15 determinantes no los hay con  $M_L=2$ ,  $M_S=\pm 1$ . Y no puede tener  $L>2$  porque no hay determinantes con  $M_L>2$ . Este multiplete implica  $(2L+1)(2S+1)=5$  funciones multielectrónicas  $|LSM_LM_S\rangle$  de la forma  $|^1D M_L M_S\rangle$ .

La presencia de determinantes con  $M_L=\pm 1$ ,  $M_S=\pm 1$  indican la existencia de un  $^3P$ , que implica  $9[(2L+1)(2S+1)]$  kets  $|^3P M_L M_S\rangle$ , que con los 5 del  $^1D$  suman 14. El ket que falta hasta 15 debe ser un  $^1S$ , uno multiplete con degeneración  $(2L+1)(2S+1)=1$ . Así pues, la configuración  $(2p)^2$  produce  $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^1S$ .

El acoplamiento espín-órbita no dobla el  $^1S$ , que pasa a ser  $^1S_0$  en la descripción  $|LSJM\rangle$ , ni el  $^1D$ , que pasa a ser  $^1D_2$ . Pero dobla el  $^3P$  en los valores de  $J$  resultantes del acoplamiento  $L=1$ ,  $S=1$ :  $J=2, 1, 0$ , es decir  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ .

Las reglas de Hund especifican que el estado fundamental es el de máximo espín, es decir, el  $^3P$ . Como la configuración  $(2p)^2$  es un llenado menor que el semilleno, el nivel de menor energía es el  $^3P_0$  y el orden de los niveles  $^3P_J$  es  $E(^3P_2) > E(^3P_1) > E(^3P_0)$ .

Las reglas de Hund no especifican el orden de los excitados pero el cálculo explícito de la energía, y el examen del espectro experimental indican que el  $^1D$  está a energía más baja que el  $^1S$ .



En la tabla de los niveles del CI (carbono neutro) vemos que la intensidad del doblamiento espín-orbita entre los  $3P_J$  es del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . La separación de los tres términos de la  $(2p)^2$  es de 10000-20000  $\text{cm}^{-1}$ . La siguiente configuración,  $2s2p^3$  tiene un  $5S_2$  a  $33731 \text{ cm}^{-1}$  y la configuración más excitada  $(2s)^2(2p)^2P(3s)^1$  aparece a  $60.000 \text{ cm}^{-1}$ . Vemos que están bien separados entre configuraciones entre  $\tilde{n}$ . Cuando aumenta la energía aumenta el número de configuraciones próximas y la mezcla configuracional cobra importancia.

5. Encontrar los multipletes de la configuración excitada del He  $(1s)^1(2s)^1$ .

El bloque  $(1s)^1$  tiene 2 microestados:  $1s\alpha, 1s\beta$  y el  $(2s)^1$  otros 2:  $2s\alpha, 2s\beta$ . Su producto  $(1s)^1(2s)^1$  tiene  $2 \times 2 = 4$  microestados y por tanto 4 determinantes de Slater

$|1\alpha 2\alpha|, |1\alpha 2\beta|, |1\beta 2\alpha|$  y  $|1\beta 2\beta|$

El  $|1\alpha 2\alpha|$  tiene  $M_L=0$  (por dos funciones  $s$ ) y  $M_S=1$  y el  $|1\beta 2\beta|$  tiene  $M_L=0$  y  $M_S=-1$ , mientras que los otros dos determinantes tienen  $M_L=0, M_S=0$ . El acoplamiento de espín es  $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2}$ , que produce  $S=1$  y  $S=0$ . Y el de momentos angulares orbitales es  $l_1=0 \times l_2=0 \Rightarrow L=0$ . Luego tenemos un  $3S$  y un  $1S$ , el primero con tres kets:  $|3S, M_L=0, M_S=1\rangle, |3S, M_L=0, M_S=0\rangle$  y  $|3S, M_L=0, M_S=-1\rangle$  y el  $1S$  no degenerado con  $|1S, M_L=0, M_S=0\rangle$ .

El ket  $|3S, M_S=1\rangle = |1\alpha 2\alpha|$  pues el desarrollo del determinante

permite escribir:

$$|1\alpha 2\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s\alpha} \psi_{2s\alpha} - \psi_{2s\alpha} \psi_{1s\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s} \psi_{2s} - \psi_{2s} \psi_{1s}) |\alpha\rangle$$

y  $|\alpha\rangle$  es el ket  $|S=1, M_S=1\rangle$ .

$$\text{Análogamente } |1\beta 2\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s} \psi_{2s} - \psi_{2s} \psi_{1s}) |\beta\rangle = |S=1, M_S=-1\rangle.$$

Vemos que estos dos kets tienen igual parte espacial, antisimétrica, pues las partes de espín son simétricas y el producto de la función espacial por la de espín debe ser antisimétrica, por el Principio de Pauli. Los otros dos determinantes no son factorizables en parte espacial y parte espinorial. Pero si lo son la suma y la resta:

$$\begin{aligned} \Phi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\alpha 2\beta\rangle + |1\beta 2\alpha\rangle \} \\ &= \frac{1}{2} \{ 1\alpha 2\beta - 2\beta 1\alpha + 1\beta 2\alpha - 2\alpha 1\beta \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1s} \psi_{2s} - \psi_{2s} \psi_{1s} \} (\alpha\beta + \beta\alpha) / \sqrt{2} \end{aligned}$$

y la parte de espín, simétrica, es el triplete  $|S=1, M_S=0\rangle$ , mientras que la parte espacial coincide con la de los dos componentes de triplete determinados. Los tres kets con  $S=1$  tienen idéntica parte espacial, que es la que determina la energía. Los tres kets deiferenciados en energía.

La función resta

$$\begin{aligned} \Phi_{I_S} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\alpha 2\beta\rangle - |1\beta 2\alpha\rangle \} = \frac{1}{2} \{ 1\alpha 2\beta - 2\beta 1\alpha - 1\beta 2\alpha + 2\alpha 1\beta \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s} \psi_{2s} + \psi_{2s} \psi_{1s}) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \end{aligned}$$

que es un singlete  $|S=0, M_S=0\rangle$  con función espacial simétrica y espinorial antisimétrica. Tiene distinta energía que el triplete y

de nuevo el cálculo explícito de la energía y el análisis del espectro muestran que el triplete tiene menor energía que el singlete.

En la serie anterior vimos que la separación

$$\Delta E = E(1s2s-^1S) - E(1s2s-^3S) = 2K_{1s,2s} = 2 \langle \psi_{1s} \psi_{2s} | r_{12}^{-1} | \psi_{2s} \psi_{1s} \rangle$$

6. Determinar los términos fundamentales de los elementos  $Z=1-10$  a partir de las reglas de Hund.

H:  $(1s)^1 - ^2S_{1/2}$  degeneración 2, paramagnético

He  $(1s)^2 - ^1S_0$  " 1, diamagnético

Li  $(1s)^2(2s)^1 - ^2S_{1/2}$  " 2, paramagnético

Be  $(1s)^2(2s)^2 - ^1S_0$  " 1, diamagnético

B  $[Be](2p)^1 - ^3P_{3/2}$  (4 deg),  $^3P_{1/2}$  (2 deg). Fundamental  $^2P_{1/2}$ , paramag.

C  $[Be](2p)^2 - ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1D_2, ^1S_0$ ; Fundamental  $^3P_0$  (4 deg)

N  $[Be](2p)^3 - ^4S_{3/2}, ^2D_{5/2}$  (6 deg),  $^2D_{3/2}$  (4 deg),  $^2P_{3/2}$  (4),  $^2P_{1/2}$  (2); Fund:  $^4S_{3/2}$

que es 4 veces degenerado y paramagnético

O  $[Be](2p)^4 - ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1D_2, ^1S_0$ . Fundamental:  $^3P_2$ , paramag.

F  $[Be](2p)^5 - ^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$ . Fundamental  $^2P_{3/2}$  (4 deg) paramag.

Ne  $[Be](2p)^6 - ^1S_0$  no degenerado, diamagnético.