Tema 10.- Estados cuánticos para átomos polielectrónicos y espectroscopia atómica

10.1. Números cuánticos, términos, niveles y estados

10.2. Acoplamiento espín-órbita

10.3. Efecto Zeeman

10.4. Fundamentos de la espectroscopía atómica

Números cuánticos, términos, niveles y estados

En la aproximación de electrones independientes la estructura electrónica se construye empleando la aproximación orbital y el Principio Aufbau, rellenando en orden secuencial de energía los distintos orbitales atómicos. Esto asocia una configuración a un elemento en la Tabla Periódica

X : $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2$....

Pero los números cuánticos *n*, *l*, m_l, m_s no son buenos números cuánticos para **caracterizar** los estados de los átomos polielectrónicos porque el hamiltoniano polielectrónico no conmuta con los operadores monoelectrónicos

Operadores polielectrónicos que conmutan con el hamiltoniano polielectrónico

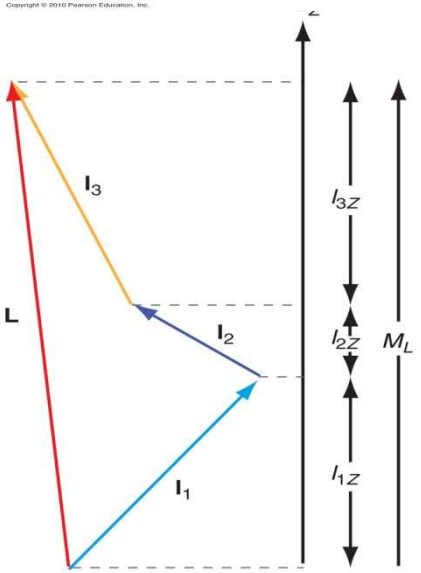
$$\hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_{z,i} \quad \text{and} \quad \hat{S}^2 = \left(\sum_i \hat{s}_i\right)^2$$

$$\hat{L}_z = \sum_i \hat{l}_{z,i} \quad \text{and} \quad \hat{L}^2 = \left(\sum_i \hat{l}_i\right)^2$$

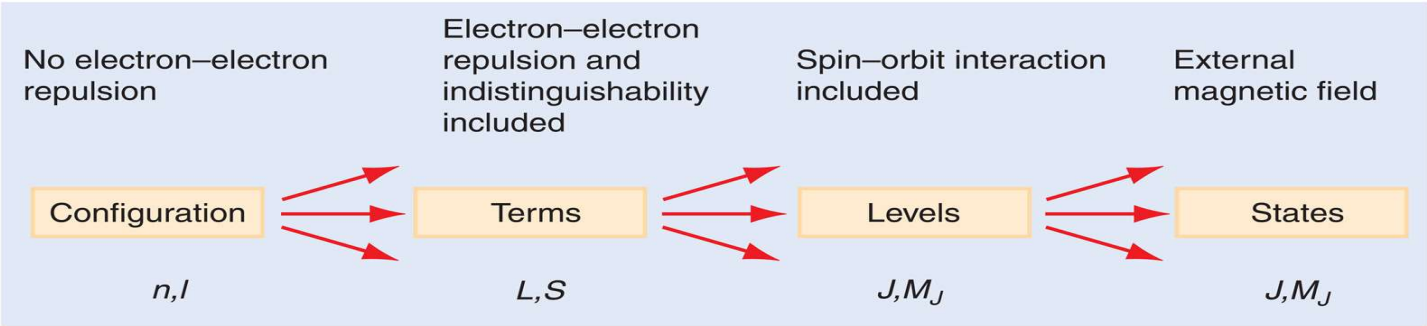
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \qquad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.

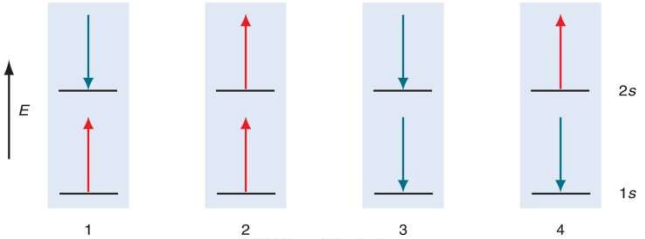


© 2010 Pearson Education, Inc.

Un Término ^{2S+1}L es un grupo de estados

Dependencia de una configuración de L y S

Combinación de espines para He(1s2s)



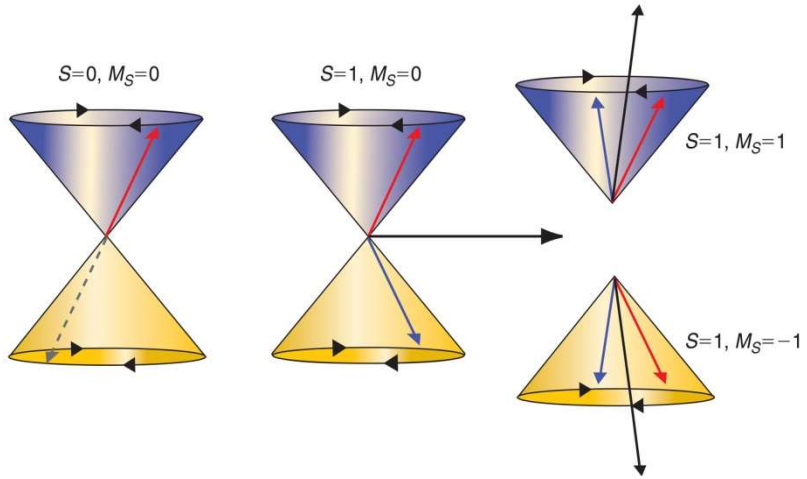
© 2010 Pearson Education. Inc.

$$S = 0 \quad \psi_{singlet} = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$S = 1 \quad \psi_{triplet} = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$$

$$\left\{\begin{array}{ll} \alpha(1)\alpha(2) & \text{or} \\ \beta(1)\beta(2) & \text{or} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] & \end{array}\right\}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

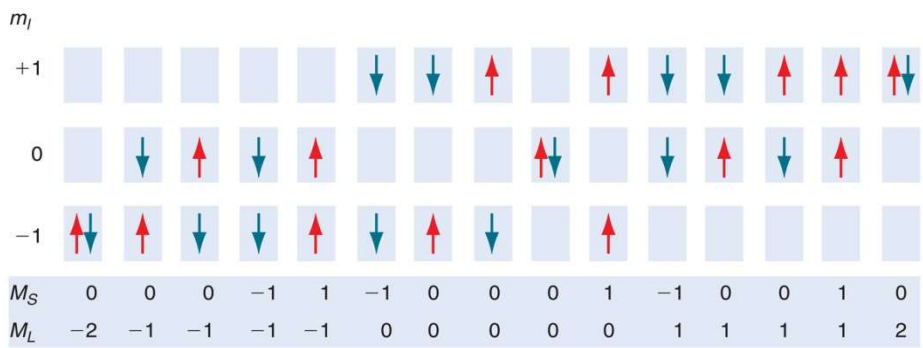


Modelo vectorial para estados singulete y triplete de He(1s2s)

TABLE 22.1 STATES AND TERMS FOR THE np^2 CONFIGURATION

m_{l1}	m_{l2}	$M_L = m_{l1} + m_{l2}$	m_{s1}	m_{s2}	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	Term
−1	−1	−2	1/2	−1/2	0	^{1}D
0	−1	−1	−1/2	−1/2	−1	^{3}P
			−1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}P
			1/2	−1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}P
0	0	0	1/2	−1/2	0	^{1}D, ^{3}P, ^{1}S
1	−1	0	−1/2	1/2	0	
			1/2	−1/2	0	
			−1/2	−1/2	−1	^{3}P
			1/2	1/2	1	^{3}P
1	0	1	−1/2	−1/2	−1	^{3}P
			−1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}P
			1/2	−1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}P
1	1	2	1/2	−1/2	0	^{1}D

© 2010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.

TABLE 22.2 STATES AND TERMS FOR THE ns^1d^1 CONFIGURATION

m_{l1}	m_{l2}	$M_L = m_{l1} + m_{l2}$	m_{s1}	m_{s2}	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	Term
0	−2	−2	−1/2	−1/2	−1	^3D
			−1/2	1/2	0	^1D, ^3D
			1/2	−1/2	0	
			1/2	1/2	1	^3D
0	−1	−1	−1/2	−1/2	−1	^3D
			−1/2	1/2	0	^1D, ^3D
			1/2	−1/2	0	
			1/2	1/2	1	^3D
0	0	0	−1/2	−1/2	−1	^3D
			−1/2	1/2	0	^1D, ^3D
			1/2	−1/2	0	
			1/2	1/2	1	^3D
0	1	1	−1/2	−1/2	−1	^3D
			−1/2	1/2	0	^1D, ^3D
			1/2	−1/2	0	
			1/2	1/2	1	^3D
0	2	2	−1/2	−1/2	−1	^3D
			−1/2	1/2	0	^1D, ^3D
			1/2	−1/2	0	
			1/2	1/2	1	^3D

TABLE 22.3 POSSIBLE TERMS FOR INDICATED CONFIGURATIONS

Electron Configuration	Term Symbol
s^1	^2S
p^1, p^5	^2P
p^2, p^4	^1S, ^1D, ^3P
p^3	^2P, ^2D, ^4S
d^1, d^9	^2D
d^2, d^8	^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F
d^3, d^7	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D (2), ^2P
d^4, d^6	^5D, ^3H, ^3G, ^3F (2), ^3D, ^3P (2), ^1I, ^1G (2), ^1F, ^1D (2), ^1S (2)
d^5	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G (2), ^2F (2), ^2D (3), ^2P, ^2S

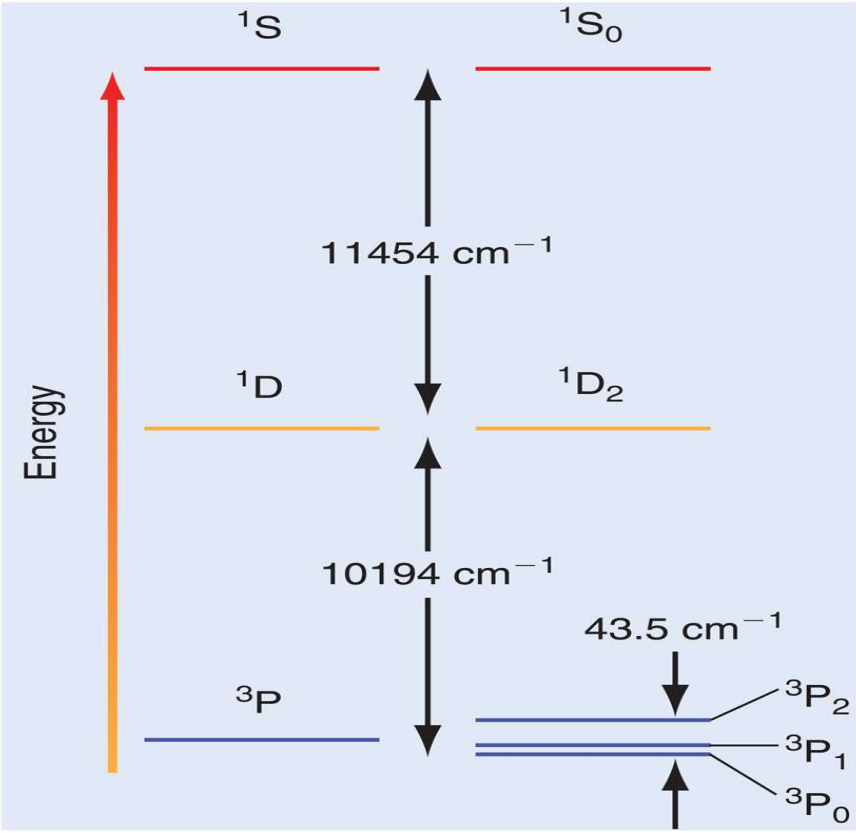
© 2010 Pearson Education, Inc.

REGLAS de HUND

1. El término de más baja energía es el que tiene la máxima multiplicidad de espín.

2. Para términos de misma multiplicidad de espín, el que tenga el mayor momento angular orbital será el de más baja energía.

Acoplamiento Espín-órbita



© 2010 Pearson Education, Inc.

$$\hat{H}_{so} \;\&\; \hat{L}\hat{S}$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

REGLAS de HUND

1. El término de más baja energía es el que tiene la máxima multiplicidad de espín.

2. Para términos de misma multiplicidad de espín, el que tenga el mayor momento angular orbital será el de más baja energía.

3. El orden energético de los niveles de un término está determinado por los siguientes criterios:

a) Si la subcapa está semillena o más, el nivel de más alto J es el de más baja energía.

b) Si la subcapa está menos de semillena, el nivel de más bajo J es el de más baja energía.

EFECTO ZEEMAN

Para el problema monoelectrónico

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \;;\; \overrightarrow{|\mu_l|} = -\frac{e\;h}{4\pi m_e}\sqrt{l(l+1)} = \beta_e\sqrt{l(l+1)}$$

$$E_B = -\vec{\mu}\;\vec{B} = \frac{e}{2m_e}B\,L_z \;;\; \hat{H}_B = \frac{\beta_e}{h/2\pi}B\hat{L}_z$$

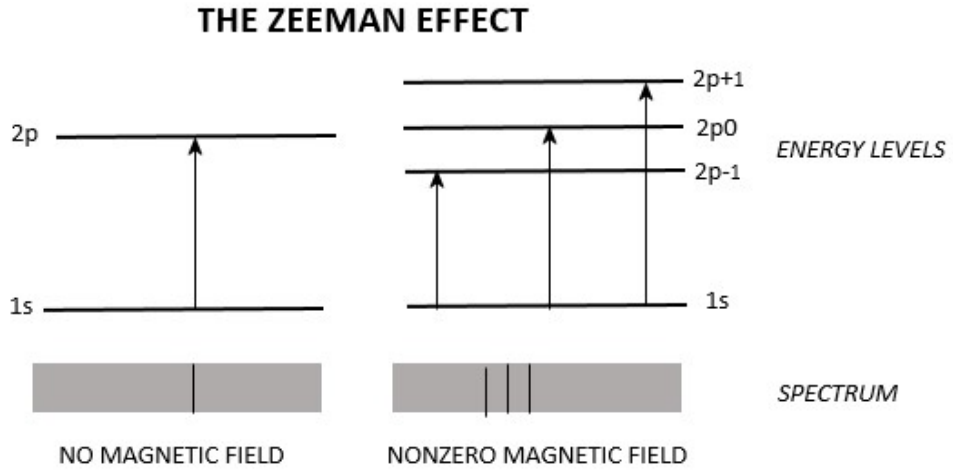
$$\left(\hat{H} + \hat{H}_B\right)\Psi = E\,\Psi \;; \qquad \hat{H}_B\Psi = \beta_e\,B\,m_l\Psi$$

Para el problema polielectrónico

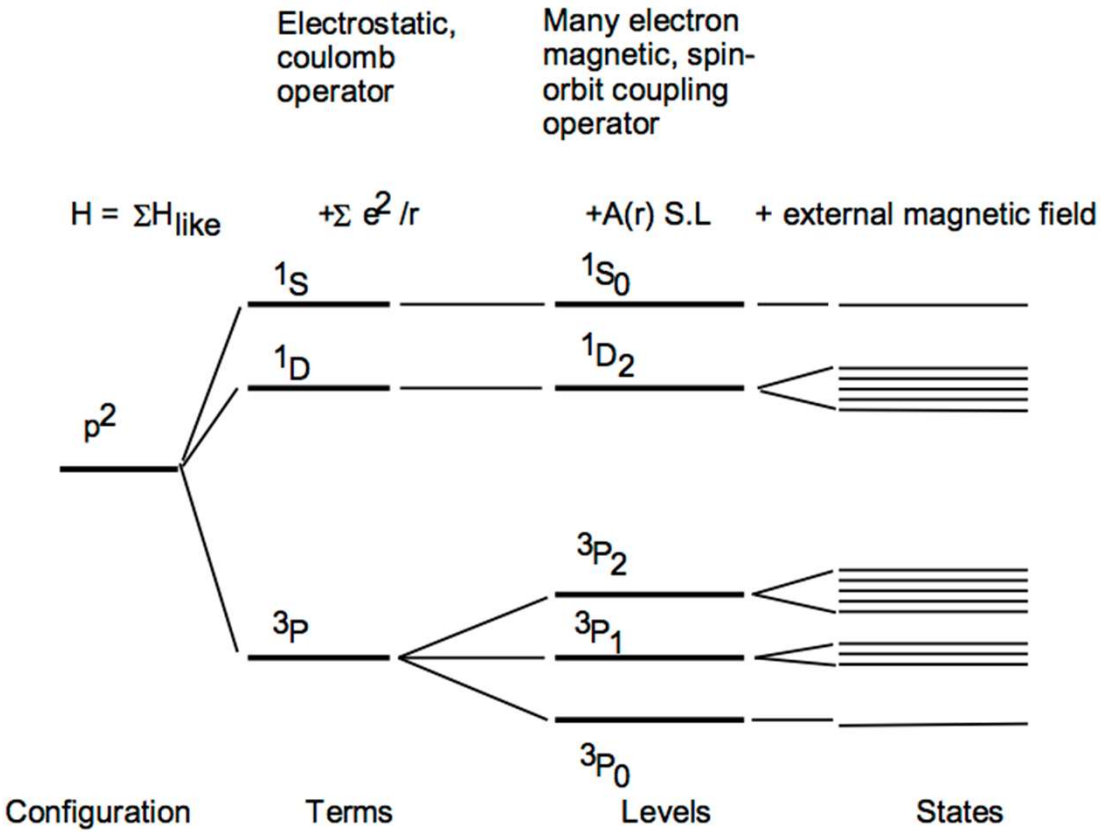
$$\hat{H}_B = -\hat{\mu}\,\hat{B} = -(\hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S)B = \frac{\beta_e B}{\hbar}(\hat{J}_z + \hat{S}_z)$$

$$E_B = \beta_e\,g\,M_J B \qquad siendo\ g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

Factor de Landé



Desdoblamiento de niveles por las interacciones



Principios de Espectroscopía Atómica

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

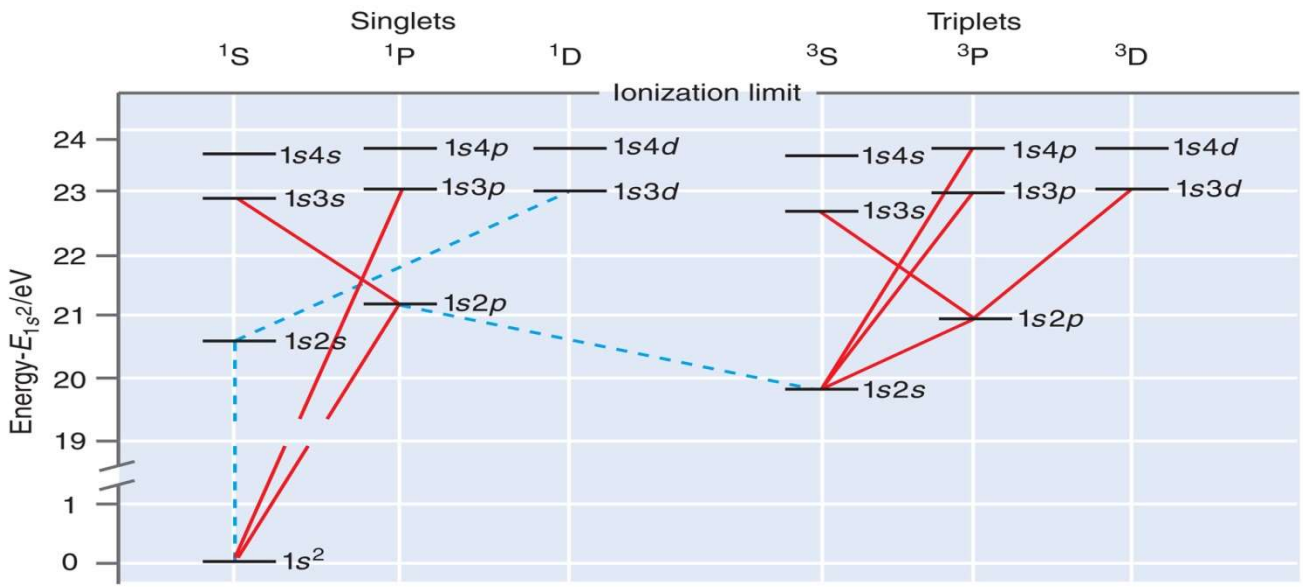
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

$$\tilde{\nu} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n_{initial}^2} - \frac{1}{n_{final}^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_{initial}^2} - \frac{1}{n_{final}^2}\right)$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Reglas de Selección

$\Delta\ell = \pm 1$
$\Delta L = 0, \pm 1$
$\Delta S = 0$
$\Delta J = 0, \pm 1$

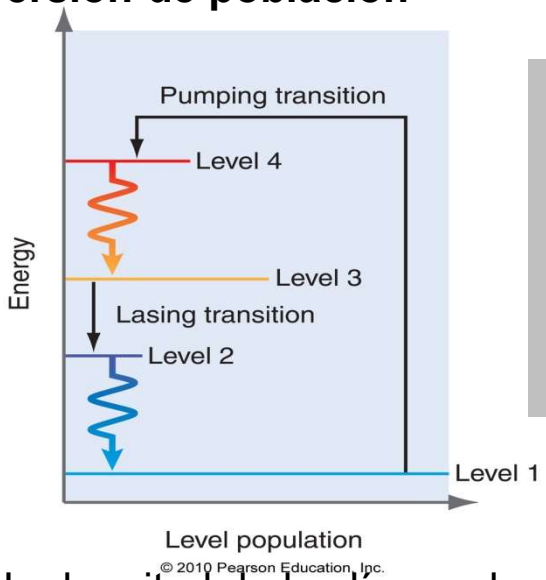


© 2010 Pearson Education, Inc.

Diagrama de Grotrian

LASER de He-Ne

Esquema de 4 Niveles que permite una **inversión de población**

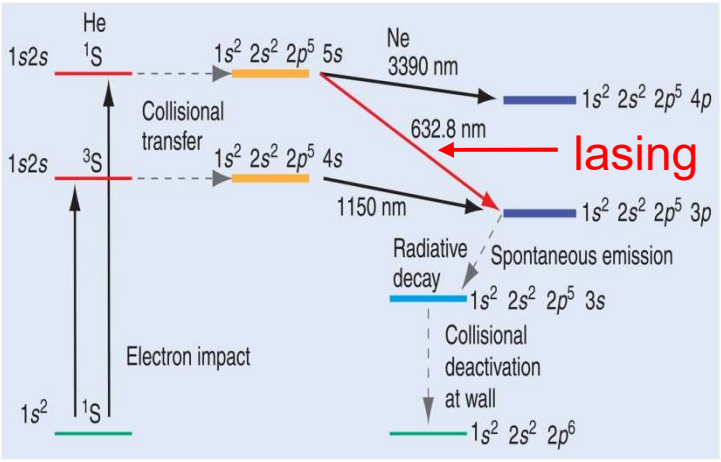


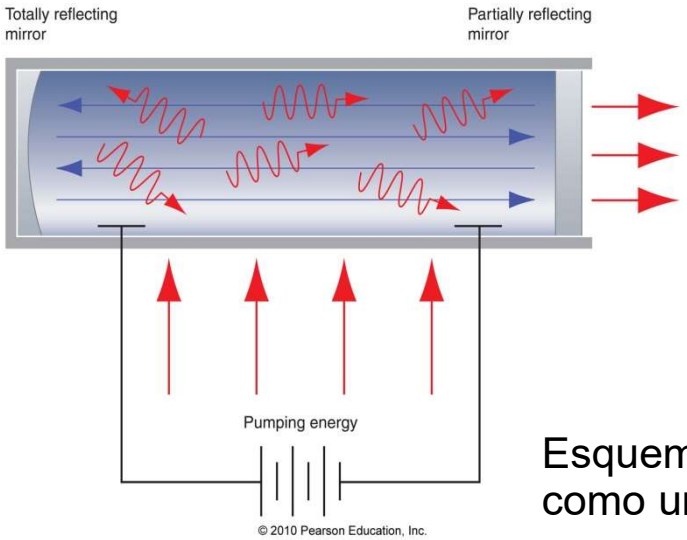
La longitud de las líneas dan cuenta de la población de un nivel

Propiedades

- **Direccionalidad**
- **Monocromaticidad**
- **Brillantez**
- **Coherencia (espacial y temporal)**

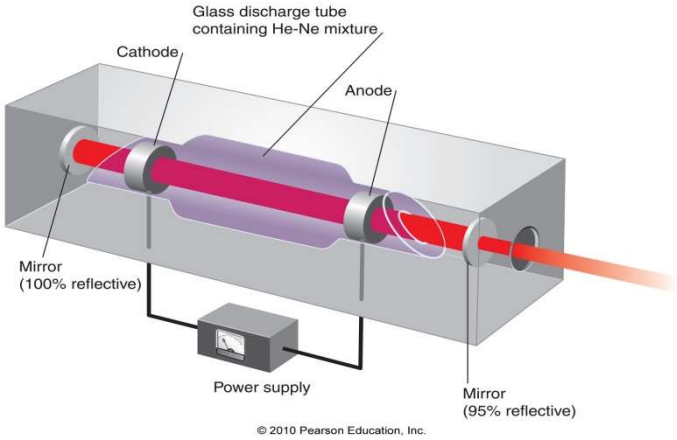
Transiciones en el láser de He-Ne





Un láser es una fuente de fotones coherentes

Diagrama de un láser de He-Ne



Esquema de un laser He-Ne trabajando como una cavidad resonante óptica