

# Estructura de la Materia 3

## Física Atómica, Molecular y Óptica

### 2021 Cátedra Schmiegelow

## El átomo de múltiples electrones no interactuantes - momento angular

- Repaso, números cuánticos: hidrogeno,
- + Introducción al átomo de electrones “no interactuantes”
- + Simetría de la función de onda para partículas indistinguibles.
- + Spin y simetría.
- + Reglas empíricas - Regla de Aufbau (construcción) y de Hund.
- + Energías y degeneración en el límite de acoplamiento LS. Ejemplos.
- + Zoologico de acoplamientos de MA.

#### Bibliografía:

- Atoms, molecules and photons - Demtroder - Capítulo 6.
- Ashkin, De Paula “Physical Chemistry” Cap. 10

#### Extras -

- Distintos acoplamientos LS, jj y otros: Gordon W. F. Drake - Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics - Capítulo 10

# Repaso Números Cuánticos

Hydrogenos

- principales  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$   
 $K, N, M,$
- momento angular  $l; 0 \leq l \leq n-1$   
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$   
 $s, p, d, f, \dots$
- proyección  $m_l \quad -l \leq m_l \leq l$

Energías  $E \propto \frac{1}{n^2}$

no depende de  $l$   
solo para pot.  $\frac{1}{r}$

ej. calcular autoenergías para

1)  $V = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$  Oscilador

2)  $V = -\frac{D}{r} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{2r^2} \right)$  ✓ Kratzer

3)  $V = D(e^{-2\alpha r} - 2e^{-\alpha r})$  Morse.

Hipótesis → Electrones no-interactuantes.

$$H = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{H_1} + \underbrace{\frac{p_2^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{H_2} + \overbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}^{H_{12}} ; r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$$

↑ despreciamos este término.

es  $\psi = \psi_1 \otimes \psi_2$  solución? dónde  $\psi_i$  son los orbitales hidrogenoicos?

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1\psi_2 = \hat{H}_1\psi_1 \otimes \psi_2 + \psi_1 \otimes \hat{H}_2\psi_2 \\ &= E_1 \psi_1 \otimes \psi_2 + E_2 \psi_1 \otimes \psi_2 \\ &= (E_1 + E_2)\psi_1\psi_2 = E\psi_1\psi_2. \end{aligned}$$

⇒ cada electrón va en un orbital independiente.

— pens cómo? más de uno por orbital?  
solo uno por orbital?

— partículas indistinguibles.

⊗ Principio de Pauli: "Van dos electrones por orbital".

# Partículas Indistinguibles en M.C.

Pre: { - qué evidencia tenemos?  
- cuándo podemos considerarlas indistinguibles? }

ej. 2 partículas indistinguibles en estados distintos.

$\psi_a(1)$   
↑  
estado etiquetado  
partícula.

$\psi_b(2)$

$$\Rightarrow \psi_{ab} = \psi_a(1) \psi_b(2)$$

debería ser equivalente a

$$\psi_{ba} = \psi_a(2) \psi_b(1)$$

$$\text{pero } |\psi_{ab}|^2 = |\psi_{ba}|^2 \Rightarrow \psi_{ba} = e^{i\phi} \psi_{ab}$$

Operador de Permutación  $P_{12}$ .

$$P_{12} \psi_a(1) \psi_b(2) = \psi_a(2) \psi_b(1) \Rightarrow P_{12}^2 = \mathbb{1}$$

Vemos cuánto puede valer  $\phi$

$$\psi_{ab} = P^2 \psi_{ab} = P \psi_{ba} = P e^{i\phi} \psi_{ab} = e^{i2\phi} \psi_{ab}$$

$$2\phi = 0; 2\pi$$

$$e^{i\phi} = \begin{cases} 1 & \leftarrow \text{bosons} \\ -1 & \leftarrow \text{fermions} \end{cases}$$

# Princ. de Pauli

$$P \psi_{ab} = \begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases} \psi_{ba}$$

simétricas - bosones (spin enteros)  
- partículas de campo  
- partículas compuestas

antisimétricas - fermiones (spin semienteros)  
- partículas elementales  
- partículas compuestas

(2<sup>da</sup>) Simetrización de funciones de onda

$$\psi^{(s/a)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(1) \psi_b(2) \pm \psi_a(2) \psi_b(1))$$

caso electr.

$$|\psi^{(s/a)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a, b\rangle \pm |b, a\rangle)$$

Princ. de exclusión  $\rightarrow$  para fermiones solo puede haber  
 $\pm$  electron por orbital.  $\& \zeta$  mismo estado

$$|\psi^{(s)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a, a\rangle - |a, a\rangle) \equiv 0$$

# Princ de Exclari6n de Pauli - Spin

Do electrons en el mismo orbital

$$\psi_a \otimes \psi_b$$

$$|a \uparrow\rangle \otimes |a \downarrow\rangle$$

otras parte espacial

Spin  
funci6n

antisim6trica.

$$\psi_a(1) \psi_b(2) \otimes \alpha(1) \beta(2)$$

$$|a, a\rangle \otimes |\uparrow \downarrow\rangle$$

parte antisim6trica  
singlete  
- comp6ner6n espaciales sim6tricas

$$|\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow \downarrow\rangle - |\downarrow \uparrow\rangle)$$

parte sim6trica  
triplete  
- comp6ner6n espaciales antisim6tricas

$$|\psi\rangle = \begin{cases} |\uparrow \uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow \downarrow\rangle + |\downarrow \uparrow\rangle) \\ |\downarrow \downarrow\rangle \end{cases}$$

S	$m_s$
0	0
1	1
1	0
1	-1

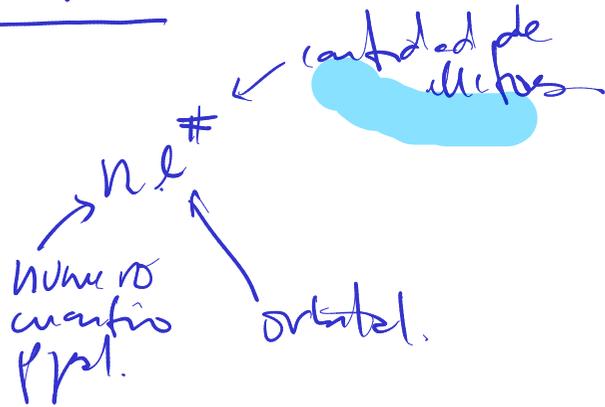
⊗ ojo no siempre vamos a poder separar spin y coordenadas espaciales

# Construcción de la tabla periódica - E<sub>z</sub>. Schrödinger / Orbitales indep

configuración electrónica

Pauli / Aufbau

nomenclatura -



Multiplicidad  $l$ .  $\rightarrow 2 \times (2l + 1)$

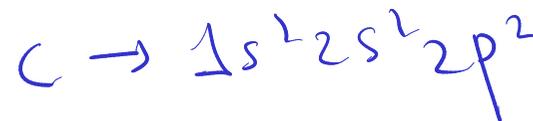
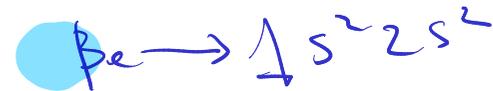
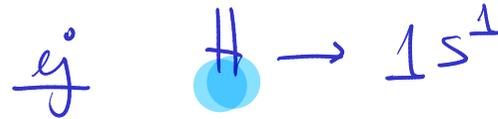
Labels: "Pauli" (pointing to the 2) and "max" (pointing to the  $2l + 1$  term).

$d=0 \quad s \rightarrow 2$

$d=1 \quad p \rightarrow 6$

$d=2 \quad d \rightarrow 10$

$d=3 \quad f \rightarrow 14$

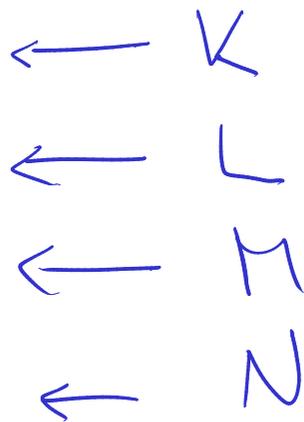
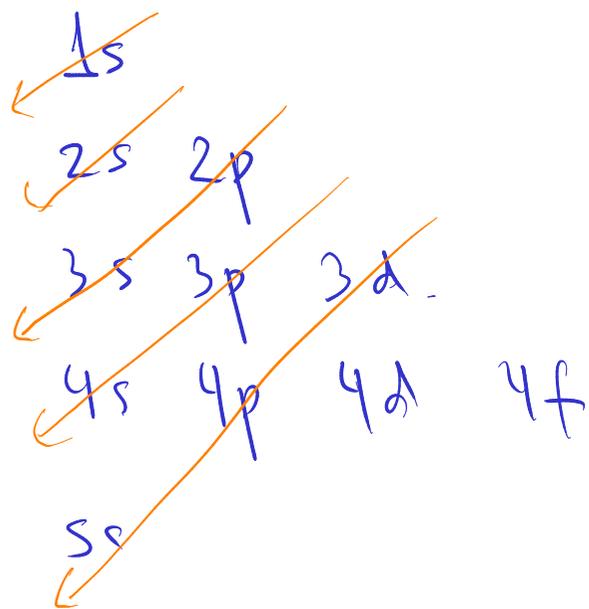


¿cómo seguirnos?

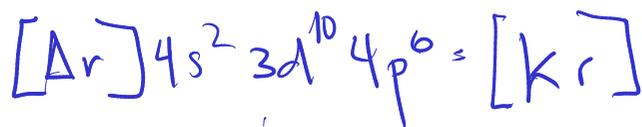
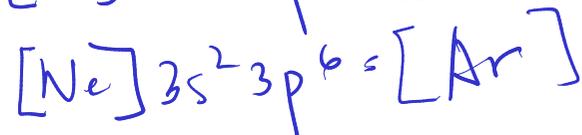
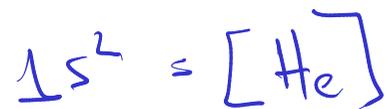
Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

Lantánidos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actínidos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

# Aufbau.

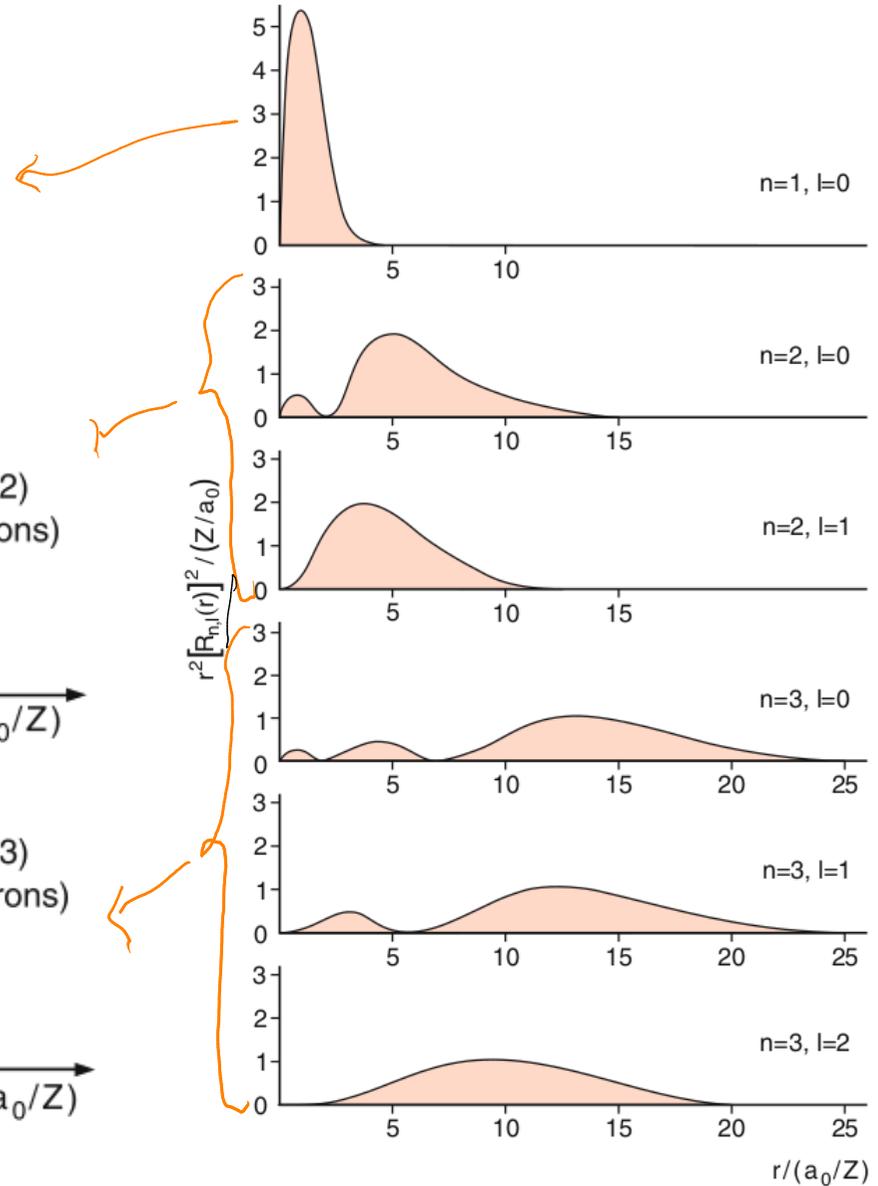
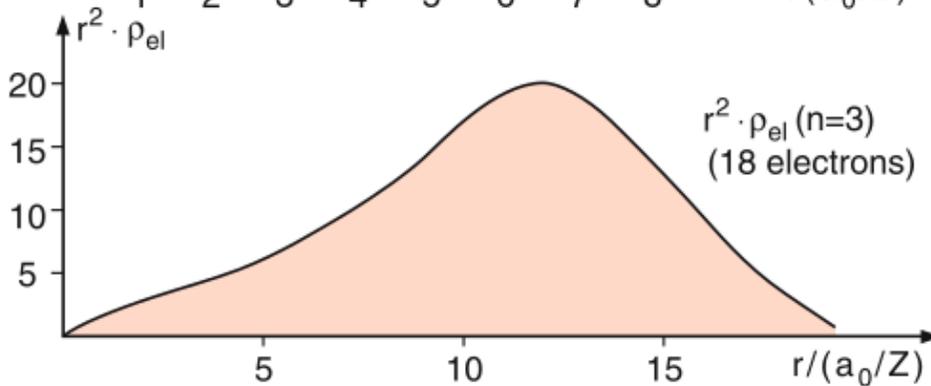
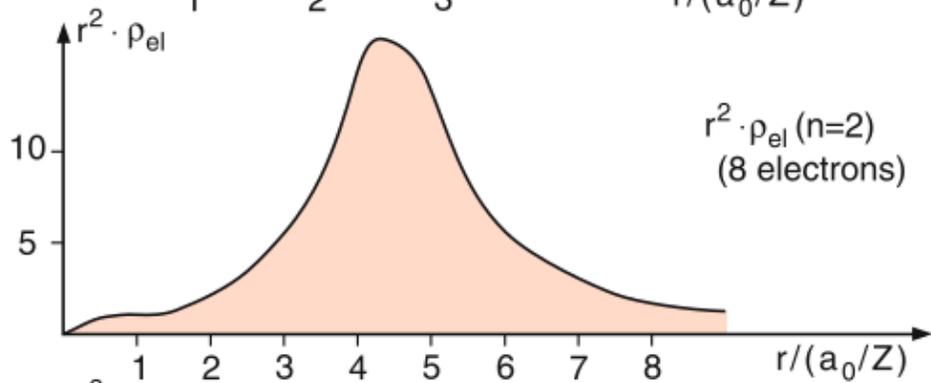
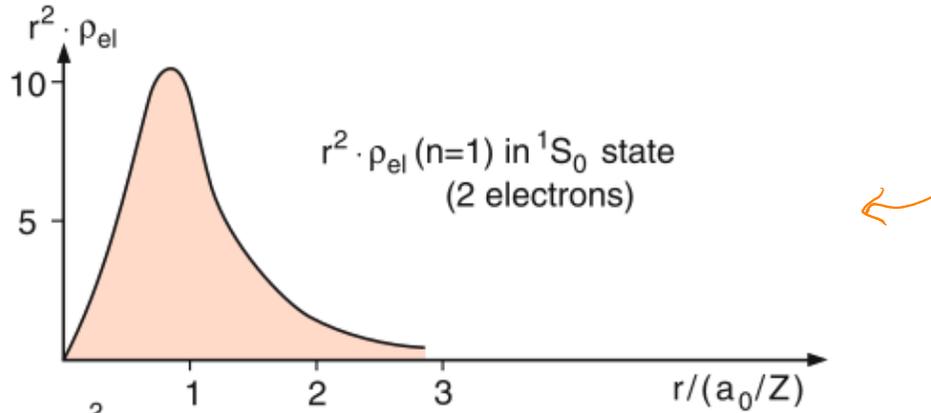


Capas cerradas -



⋮

# Capas y Sus Pedirios



# Subcapas y Momento Angular Teorema de Onsöld

¿Qué pasa si tengo una subcapa llena?

Orbitales

$$\sum_{m=-l}^l$$

$$Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\frac{2l+1}{4\pi}$$

← no depende de las coordenadas  
⇒ no tiene M.A.

Electrones - por Pauli hay dos por orbital.

$$\Rightarrow \underline{S=0}$$

⊗ Puedo ordenarme de todas las subcapas llenas y tratar la última semi-llena.

Helio - estado fundamental.

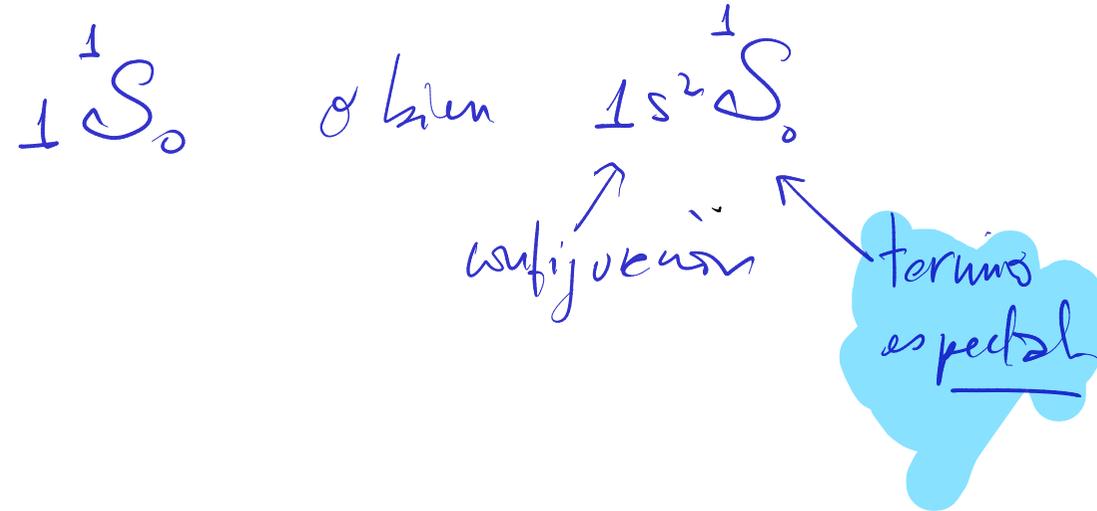
$1s^2$

$$|1s^2\rangle = \frac{|1s, 1s\rangle \otimes (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}{\sqrt{2}} \quad \begin{cases} L=0 \\ S=0 \\ J=0 \end{cases}$$

		s	p		
n=2	L				
n=1	K	$\uparrow\downarrow$			

Russel-Saunders Normales Spectroscopie

$2s+1$  ← multiplicidad  
 $n$  ← MA orbital.  
 $J$  ← MA total.  
 $\uparrow$  capa.





$1s^2$

		s	p		
n=2	L				
n=1	K	↑↓			

L S J    terms spectral  
 0 0 0     $^1S_0$

$1s2s$  para

		s	p		
n=2	L	↓			
n=1	K	↑			

0 0 0     $^1S_0$

$1s2s$  ortho

		s	p		
n=2	L	↑			
n=1	K	↑			

0 1 1     $^3S_1$

$1s2p$  para

		s	p		
n=2	L		↓		
n=1	K	↑			

1 0 1     $^1P_1$

$1s2p$  ortho

		s	p		
n=2	L		↑		
n=1	K	↑			

1 1 0     $^3P_0$

		s	p		
n=2	L				
n=1	K				

$^3P_1$

		s	p		
n=2	L				
n=1	K				

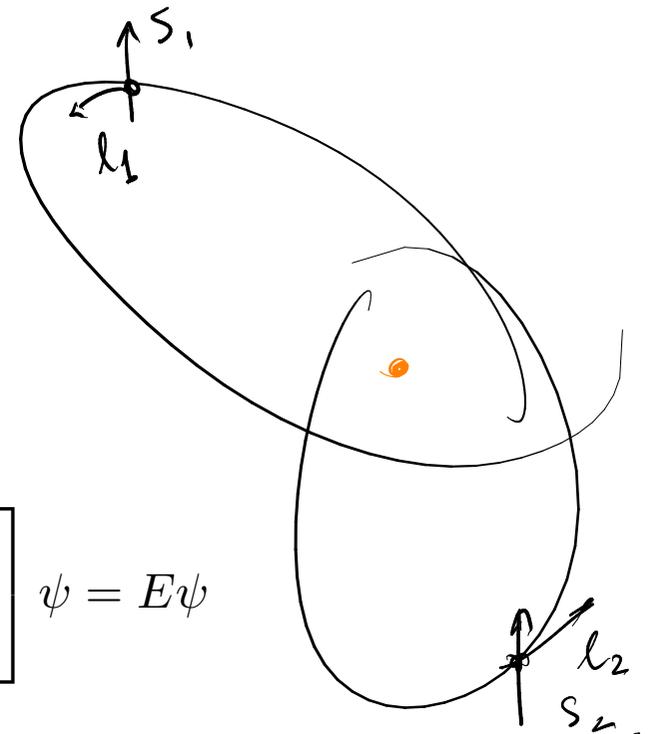
$^3P_2$

0  
1  
2

Jerarquías de energía debido al M.A.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} + \frac{\mu_0 e^2}{4m^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} - V(r) \right] \psi = E\psi$$

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_{r_i}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{r^2} \frac{\mathbf{L}_i^2}{\hbar^2} \right) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i<j} S_i S_j + \sum_{i<j} L_i \cdot S_j \right] \psi = E\psi$$



Dois casos limites.

Aproximado  $L \cdot S$  átomos livianos  
 $l \cdot l$  y  $s \cdot s \gg l \cdot s$

$$\Rightarrow E = A L^2 + B S^2 + C L \cdot S$$

Aproximado  $J \cdot J$  átomos pesados  
 $l \cdot s \gg l \cdot l$  y  $s \cdot s$

$$E = A \sum J_i^2 + B J^2$$

Ejemplo

ns np.

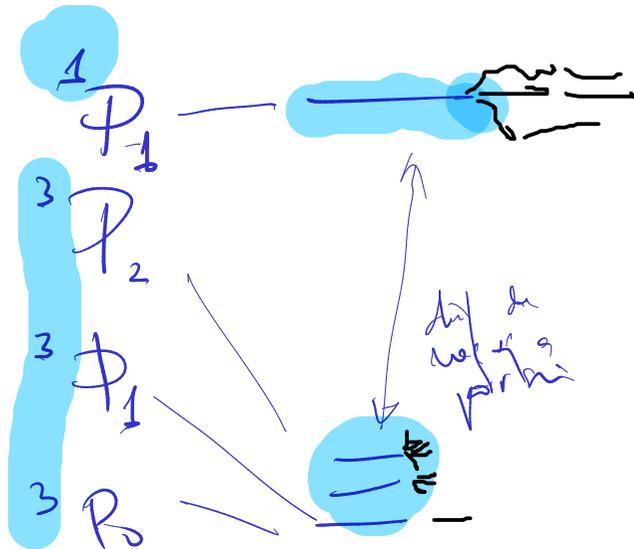
L=1

$$S = \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad J = \begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{Bmatrix}$$

$$\begin{matrix} J_1, J_2 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} \end{Bmatrix}$$
  
$$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \rightarrow \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \end{Bmatrix}$$

$$E = A L + B S^2 + C L \cdot S$$

$$E = A \sum J_i^2 + B J^2$$



==

==

Ejemplo estados externos del grupo 4.  $Lp \rightarrow n+1s$ .

