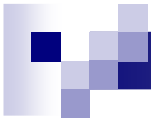


TEMA 7

Desdoblament de configuracions



Sumari

- ☐ Introducció
- ☐ Desdoblements a l'esquema d'acoblament LS
 - ☐ Efecte de H_1
 - ☐ Configuracions p^2 , p^3 i p^4
 - ☐ Efecte de H_2 la regla de Landé
 - ☐ Les regles de Hund
- ☐ Desdoblament a l'esquema jj
 - ☐ Configuració p^2
 - ☐ Configuració (5p)(6s) del SnI
- ☐ Desdoblament a l'esquema intermedi
 - ☐ Configuració p^2
 - ☐ Configuració (4p)(5s) del GeI
- ☐ Exercicis

Bibliografia

- ☐ Notes
- ☐ Woodgate, cap. 7
- ☐ Bransden-Joachain, cap. X
- ☐ Bethe-Jackiw, cap X



❑ Introducció

- ❑ La fragmentació energètica d'una configuració en subnivells depèn exclusivament de les interaccions entre electrons de les capes incompletes (actives).
- ❑ Les capes plenes donen com a molt un corrent comú d'energia, que no contribueix a la fragmentació.
- ❑ Per a àtoms de més de dos electrons ens restringirem a una sola capa activa.
- ❑ Hi ha equivalència entre electrons i forats en quant a fragmentacions dels estats.
- ❑ Ens centrarem més a l'esquema LS (desdoblament de multiplets) on $\mathcal{H}_1$ fragmenta en termes i $\mathcal{H}_2$ dóna l'estructura fina de cada terme. Veurem com exemple les configuracions p^n .
- ❑ Comentarem els desdoblements en esquema jj i intermedi per casos de dos electrons. En donarem exemples.

❑ Desdoblements a l'esquema LS

En aquest esquema d'acoblament $\mathcal{H}_1 \gg \mathcal{H}_2$

❑ Efecte de $\mathcal{H}_1$

A modo d'exemple aplicarem els resultats d'abans a les configuracions p^n

Per a p^2 directament amb l'element de matriu.

Per a p^n amb $n > 2$, amb la relació de recurrència.

Energies electrostàtiques dels multiplets de la configuració p^2

Multiplets permesos $^1S, ^3P, ^1D$

$$E(^{2S+1}L) \equiv \left\langle \begin{array}{c} p^2 \\ \swarrow \searrow \\ LS \end{array} \middle| g_{12} \middle| \begin{array}{c} p^2 \\ \swarrow \searrow \\ LS \end{array} \right\rangle = 3(-1)^L \sum_{\ell=0}^{\infty} F^{(\ell)}(p, p) \mathcal{W}(1111; L\ell) C(1\ell 1|000)^2$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{W}(1111; 20) = 1/3 \\ \mathcal{W}(1111; 21) = 1/6 \\ \mathcal{W}(1111; 22) = 1/30 \\ C(101|000)^2 = 1/3 \\ C(111|000)^2 = 0 \\ C(121|000)^2 = 2/5 \end{array} \right\}$$



$$\begin{aligned} E(^1S) &= F^{(0)}(p, p) + \frac{2}{5}F^{(2)}(p, p) \\ E(^3P) &= F^{(0)}(p, p) - \frac{1}{5}F^{(2)}(p, p) \\ E(^1D) &= F^{(0)}(p, p) + \frac{1}{25}F^{(2)}(p, p) \end{aligned}$$

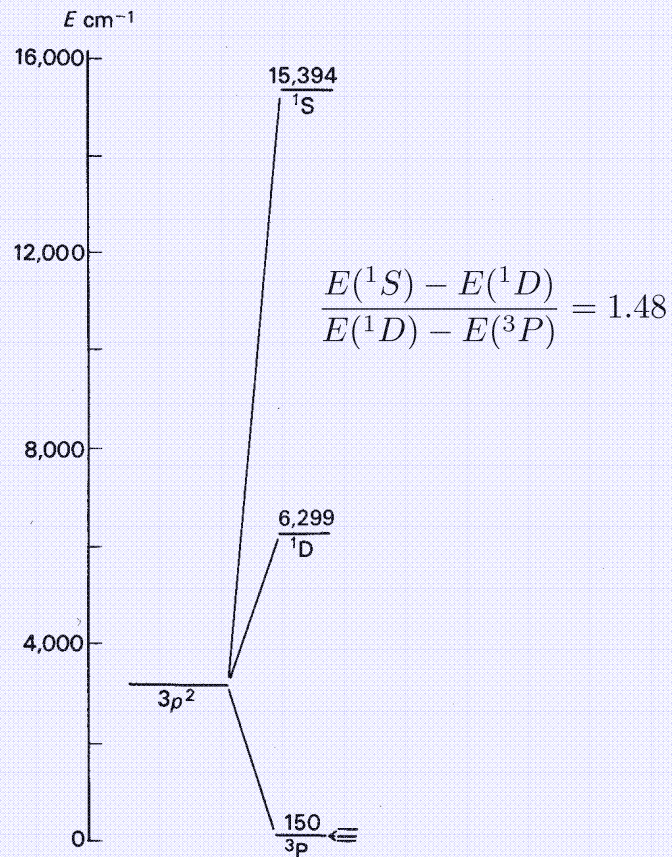
$$\begin{aligned}
 E(^1S) &= F^{(0)}(p,p) + \frac{2}{5}F^{(2)}(p,p) \\
 E(^3P) &= F^{(0)}(p,p) - \frac{1}{5}F^{(2)}(p,p) \\
 E(^1D) &= F^{(0)}(p,p) + \frac{1}{25}F^{(2)}(p,p)
 \end{aligned}$$



Predicció de la teoria:

$$\frac{E(^1S) - E(^1D)}{E(^1D) - E(^3P)} = 1.5$$

Experiment: SiI



altres àtoms

Theoretical and Experimental Energy

p^2		
Atom	Configuration	$\frac{^1S - ^1D}{^1D - ^3P}$
Theory	np^2	1.50
C	$2p^2$	1.13
N^+	$2p^2$	1.14
O^{++}	$2p^2$	1.14
Si	$3p^2$	1.48
Ge	$4p^2$	1.50
Sn	$5p^2$	1.39

Fig. 7.2. Energies (above the ground state) of the terms of the ground configuration $3p^2$ in Si I. The fine-structure splitting of the triplet term is also indicated.

Energies electrostàtiques dels multiplets de la configuració p^3

Multiplets permesos $^4S, ^2P, ^2D$

Relació de recurrència

$$E(p^3 : ^{2S+1} L) = \left\langle \begin{array}{c} p^3 \\ \swarrow LS \end{array} \left| \sum_{i>j}^3 g_{ij} \right| \begin{array}{c} p^3 \\ \swarrow LS \end{array} \right\rangle = 3 \sum_{L'S'} \underbrace{\langle p^3 : LS | p^2 : L'S' \rangle^2}_{\text{cpf (Taula I.1)}} \underbrace{\left\langle \begin{array}{c} p^2 \\ \swarrow L'S' \end{array} \left| g_{12} \right| \begin{array}{c} p^2 \\ \swarrow L'S' \end{array} \right\rangle}_{E(p^2 : ^{2S'+1} L')}$$

$$\begin{aligned} E(p^3 : ^4 S) &= 3E(p^2 : ^3 P) &= 3F^{(0)}(p, p) - \frac{3}{5}F^{(2)}(p, p) \\ E(p^3 : ^2 P) &= \frac{2}{3}E(p^2 : ^1 S) + \frac{3}{2}E(p^2 : ^3 P) + \frac{5}{6}E(p^2 : ^1 D) &= 3F^{(0)}(p, p) \\ E(p^3 : ^2 D) &= \frac{3}{2}E(p^2 : ^3 P) + \frac{3}{2}E(p^2 : ^1 D) &= 3F^{(0)}(p, p) - \frac{6}{25}F^{(2)}(p, p) \end{aligned}$$

Predicció de la teoria: $\frac{E(^2P) - E(^2D)}{E(^2D) - E(^4S)} = \frac{2}{3} \approx 0.667$

Comparació amb l'experiment

Separation Ratios for Various Terms

p^3		
Atom	Configuration	$\frac{{}^2P - {}^2D}{{}^2D - {}^4S}$
Theory	np^3	0.667
N	$2p^3$	0.500
O^+	$2p^3$	0.509
S^+	$3p^3$	0.651
As	$4p^3$	0.715
Sb	$5p^3$	0.908
Bi	$6p^3$	1.121

Energies electrostàtiques dels multiplets de la configuració p^4

Multiplets permesos $^1S, ^3P, ^1D$

Equivalència amb p^2 (electrons-forats)

Exercici: Comprovar l'equivalència amb p^2

$$E(p^4 : ^{2S+1} L) = \left\langle \left(\overset{p^4}{\swarrow} \right)_{LS} \left| \sum_{i>j}^4 g_{ij} \right| \left(\overset{p^4}{\swarrow} \right)_{LS} \right\rangle = \frac{4 \cdot 3}{2} \sum_{L'S'} \langle p^4 : LS | p^3 : L'S' \rangle^2 \left\langle \left(\overset{p^3}{\swarrow} \right)_{L'S'} \left| \sum_{i>j}^3 g_{ij} \right| \left(\overset{p^3}{\swarrow} \right)_{L'S'} \right\rangle$$

$$\begin{cases} E(p^4 : ^1 S) &= 6F^{(0)}(p, p) \\ E(p^4 : ^3 P) &= 6F^{(0)}(p, p) - \frac{3}{5}F^{(2)}(p, p) \\ E(p^4 : ^1 D) &= 6F^{(0)}(p, p) - 9F^{(2)}(p, p) \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \frac{E(^1 S) - E(^1 D)}{E(^1 D) - E(^3 P)} = 1.5$$

Experiment:

p^4		
Atom	Configuration	$\frac{{}^1S - {}^1D}{{}^1D - {}^3P}$
Theory	np^4	1.50
O	$2p^4$	1.14
Te	$5p^4$	1.50

□ Efecte de $\mathcal{H}_2$: La regla de Landé

Estructura fina dels multiplets (termes) LS.

Interacció espí-òrbita

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right)_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$$

Les capes plenes no donen contribució

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_2 \rangle &= \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{n\ell} \xi_{n\ell} \sum_{mm_s} \langle \ell m m_s | \ell_x s_x + \ell_y s_y + \ell_z s_z | \ell m m_s \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \sum_{n\ell} \xi_{n\ell} \sum_{mm_s} m m_s = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \sum_{n\ell}^{\text{act.}} \xi_{n\ell} \sum_{mm_s} m m_s \end{aligned}$$

$\xi_{n\ell} \equiv \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} R_{n\ell}(r)^2 dr$

Considerarem una sola capa activa (N electrons a la capa $n\ell$)

$$\mathcal{H}_2 \equiv \frac{1}{2m^2c^2} \xi_{n\ell} \sum_{i=1}^N \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$$



$$\text{Si } V(r) = -\frac{Z_{\text{ef}} e^2}{r} \Rightarrow \xi_{n\ell} = \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} R_{n\ell}(r)^2 dr = Z_{\text{ef}} e^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle > 0$$

Element de matriu $\Delta E_J \equiv \langle LSJM_J | \mathcal{H}_2 | LSJM_J \rangle$

$$|LSJM_J\rangle = \sum_{M_L M_S} \sum_{M'_L M'_S} C(LSJ|M'_L M'_S M_J) C(LSJ|M_L M_S M_J) \langle LM'_L SM'_S | \mathcal{H}_2 | LM_L SM_S \rangle$$

$$\langle LM'_L SM'_S | \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | LM_L SM_S \rangle = \frac{1}{\sqrt{L(L+1)S(S+1)}} \langle L || \ell_i || L \rangle \langle S || s_i || S \rangle \langle LM'_L SM'_S | \vec{L} \cdot \vec{S} | LM_L SM_S \rangle$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2m^2 c^2} \xi_{n\ell} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\langle L || \ell_i || L \rangle}{\sqrt{L(L+1)}} \frac{\langle S || s_i || S \rangle}{\sqrt{S(S+1)}} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2m^2 c^2} \xi_{n\ell} \gamma_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Hamiltonià s.o. efectiu
del multiplet LS

$$\Delta E_J = \langle LSJM_J | \mathcal{H}_2 | LSJM_J \rangle = \frac{1}{2m^2 c^2} \xi_{n\ell} \gamma_{LS} \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

$$\Delta E_J = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{nl} \gamma_{LS} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$



$$\Delta E_J - \Delta E_{J-1} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{nl} \gamma_{LS} 2J \equiv A J$$

Regla del interval de Landé: A l'estructura fina d'un multiplet estats de J successius tenen una separació d'energia proporcional a la J més gran.

Estructura típica en forma d'escala amb separacions que van variant

Exemple: terme 3P de la configuració $(np)^2$

$$\Delta E(^3P_2) = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{np} \gamma_{11} [6 - 2 - 2] = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{np} \gamma_{11} \equiv A$$

$$\Delta E(^3P_1) = -A$$

$$\Delta E(^3P_0) = -2A$$

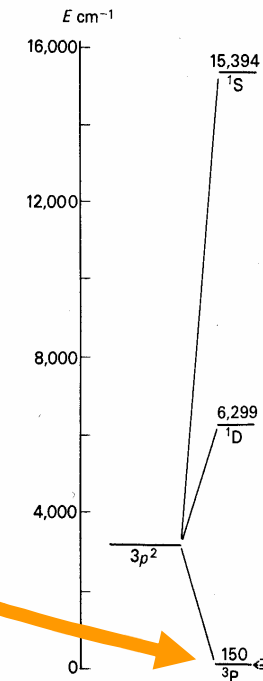
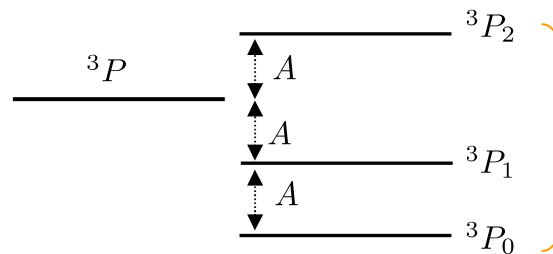
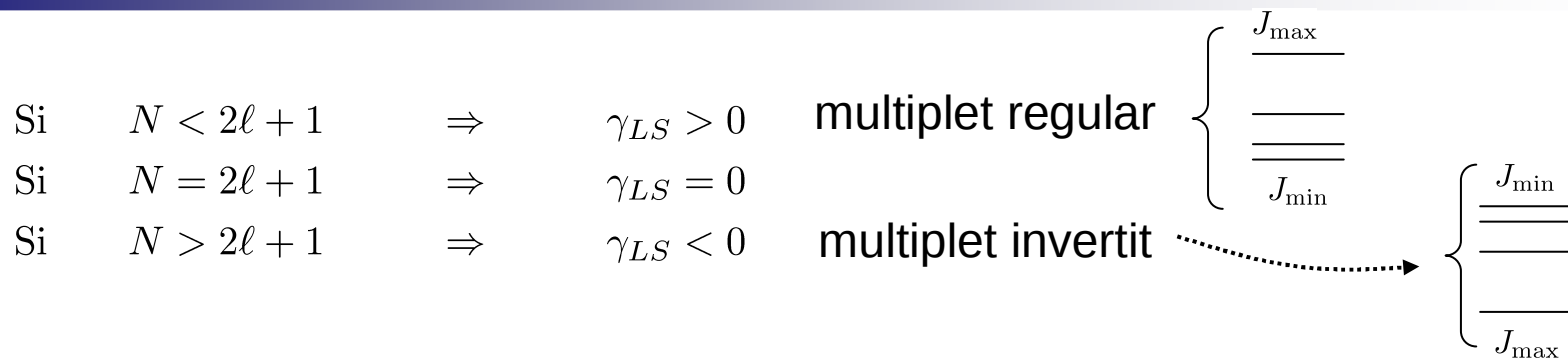


Fig. 7.2. Energies (above the ground state) of the terms of the ground configuration $3p^2$ in Si I. The fine-structure splitting of the triplet term is also indicated.



Si l'espí (multiplicitat) és màxim $\Rightarrow |\gamma_{LS}| = \frac{1}{2S}$

Comparació amb experiment: terme 5D de la configuració $(3d)^6$ del Fe

Multiplet invertit

J	5D_J	$E(J)$	$E(J) - E(J - 1)$	$\frac{E(J) - E(J-1)}{J}$
4	5D_4	0	-415.934	-104.0
3	5D_3	415.934	-288.067	-96.0
2	5D_2	704.001	-184.125	-92.1
1	5D_1	888.126	-89.942	-89.9
0	5D_0	978.068	—	—

S'ajusta a la predicció de la regla de Landé

Les regles de Hund

Valors de L , S i J de l'estat fonamental.

Regles empíriques.

Càlculs i observacions.

- 1) S màxim.
- 2) L màxima (dels multiplets de S màxima).
- 3) J mínima o màxima si el multiplet és regular o invertit, respectivament.

Exemples:

Configuració d^2

Termes permesos: 1S , 3P , 1D , 3F i 1G

Estat fonamental: 3F_2

Configuració d^6 del Fe

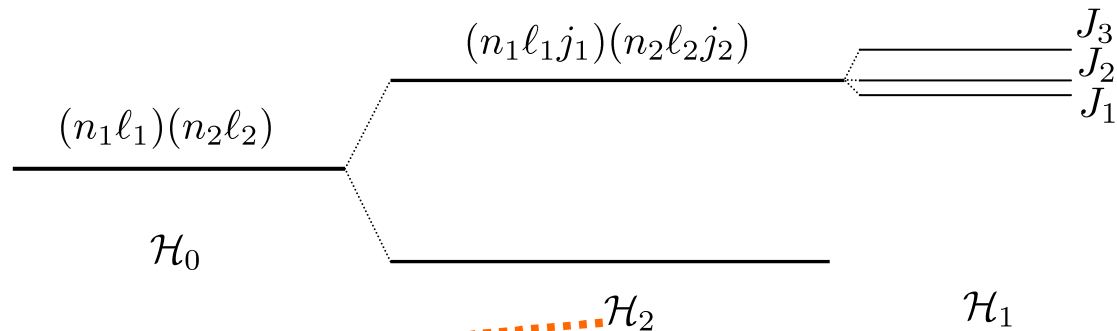
Termes permesos: Taula I.1

Estat fonamental: 5D_4

J	5D_J	$E(J)$	$E(J) - E(J - 1)$	$\frac{E(J) - E(J - 1)}{J}$
4	5D_4	0	-415.934	-104.0
3	5D_3	415.934	-288.067	-96.0
2	5D_2	704.001	-184.125	-92.1
1	5D_1	888.126	-89.942	-89.9
0	5D_0	978.068	—	—

❑ Desdoblements a l'esquema jj

Només tractarem configuracions de dos electrons

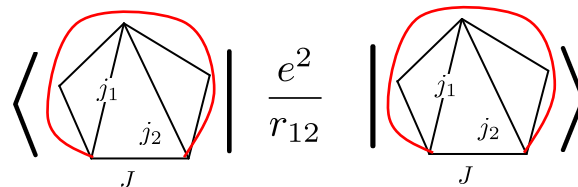


Correcció energètica

$$\langle n_1 \ell_1 j_1 | h_2 | n_1 \ell_1 j_1 \rangle + \langle n_2 \ell_2 j_2 | h_2 | n_2 \ell_2 j_2 \rangle$$

$$= \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \xi_{n_1 \ell_1} \left[j_1(j_1 + 1) - \ell_1(\ell_1 + 1) - \frac{3}{4} \right] + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \xi_{n_2 \ell_2} \left[j_2(j_2 + 1) - \ell_2(\ell_2 + 1) - \frac{3}{4} \right]$$

$$\xi_{n\ell} \equiv \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} R_{n\ell}(r)^2 dr$$



(Taula IV) ò (Taula II + Taula III)

Exemple: configuració p² en esquema jj

$\mathcal{H}_2$

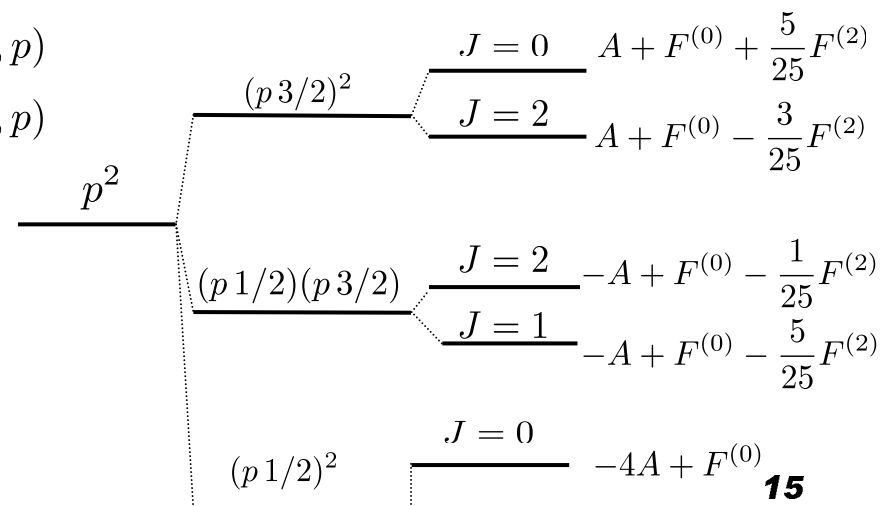
$$(p\ 1/2)^2 \rightarrow \Delta E = 2\langle n\ 1\ 1/2 | h_2 | n\ 1\ 1/2 \rangle = 2 \overbrace{\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n1}}^A \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - 1 \cdot 2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \right) \equiv -4A$$

$$(p\ 1/2)(p\ 3/2) \rightarrow \Delta E = \langle n\ 1\ 1/2 | h_2 | n\ 1\ 1/2 \rangle + \langle n\ 1\ 3/2 | h_2 | n\ 1\ 3/2 \rangle = -2A + A = -A$$

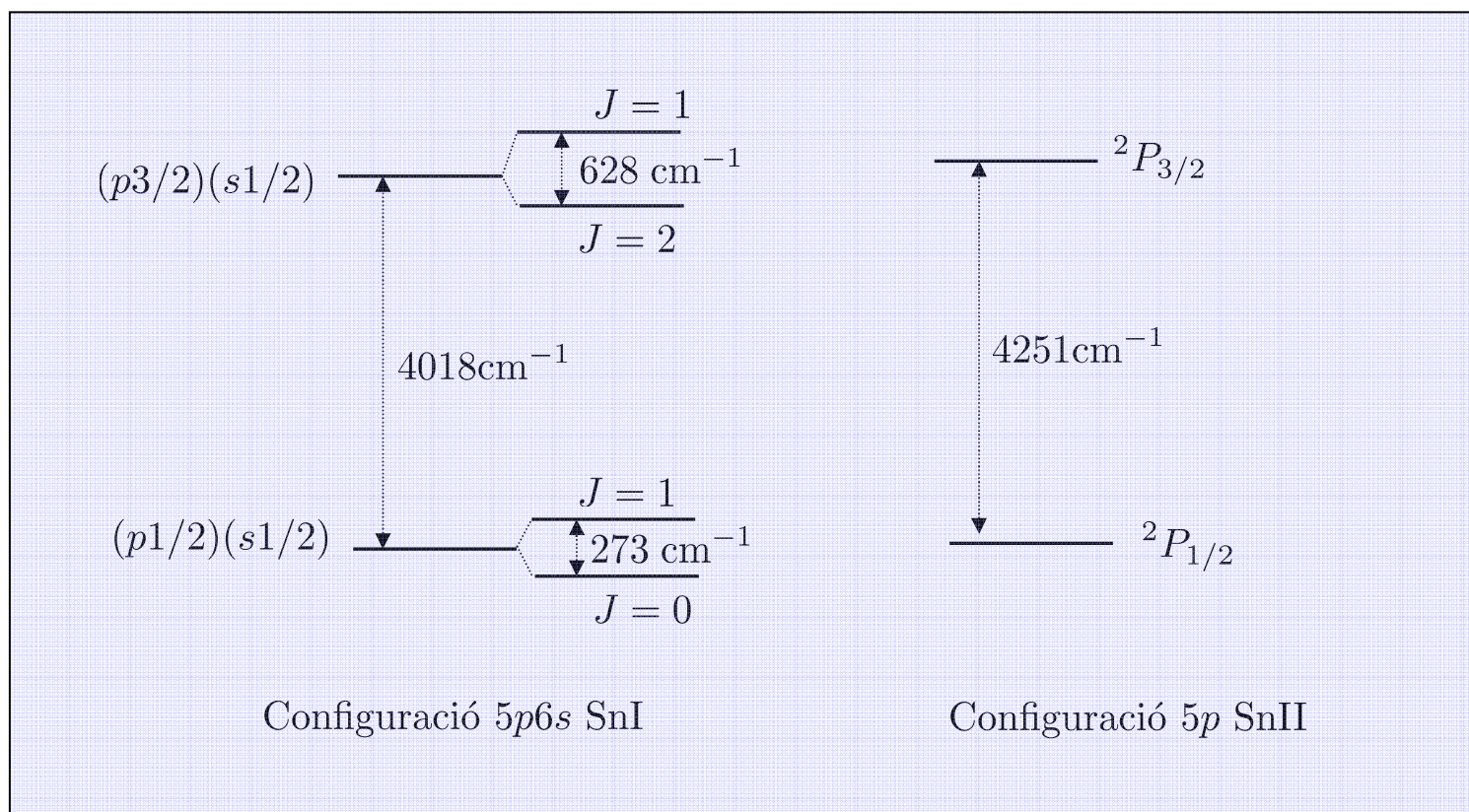
$$(p\ 3/2)^2 \rightarrow \Delta E = 2\langle n\ 1\ 3/2 | h_2 | n\ 1\ 3/2 \rangle = 2A$$

$\mathcal{H}_1$

conf.	J	$\langle \begin{array}{c} \text{diagram} \\ j_1 \quad j_2 \\ J \end{array} \frac{e^2}{r_{12}} \begin{array}{c} \text{diagram} \\ j_1 \quad j_2 \\ J \end{array} \rangle$
$(p\ 1/2)^2$	1	$F^{(0)}(p, p)$
$(p\ 3/2)^2$	0	$F^{(0)}(p, p) + \frac{5}{25}F^{(2)}(p, p)$
$(p\ 3/2)^2$	2	$F^{(0)}(p, p) - \frac{3}{25}F^{(2)}(p, p)$
$(p\ 1/2)(p\ 3/2)$	1	$F^{(0)}(p, p) - \frac{5}{25}F^{(2)}(p, p)$
$(p\ 1/2)(p\ 3/2)$	2	$F^{(0)}(p, p) - \frac{1}{25}F^{(2)}(p, p)$



Exemple: configuració $5p6s$ del SnI



Exercici: Relacionar els valors experimentals de la fragmentació per SnI amb les quantitats següents:

$$\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{51}, F^{(0)}(5p, 6s), F^{(2)}(5p, 6s), G^{(0)}(5p, 6s), G^{(2)}(5p, 6s)$$

❑ Desdoblements a l'esquema intermedi

Considerarem només estats de dos electrons.

Diagonalització explícita de $\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$

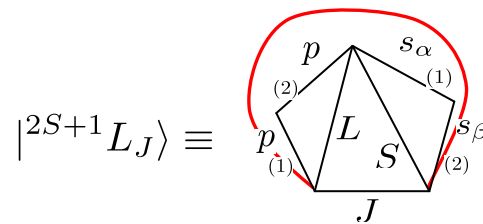
Usarem la base LS:

$\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$	diagonal “a blocs” en J 's
$\mathcal{H}_1$	completament diagonal, depèn de L , S i no de J
$\mathcal{H}_2$	connecta estats de mateixa J amb L i S distints

Exemple: configuració p^2 en esquema intermedi

Estats LS permesos $^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2$

Notació:



$\mathcal{H}_1$

És diagonal

$$\langle ^1S_0 | \mathcal{H}_1 | ^1S_0 \rangle = F^{(0)}(p, p) + \frac{2}{5} F^{(2)}(p, p)$$

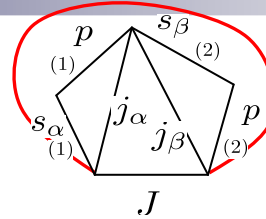
$$\langle ^3P_0 | \mathcal{H}_1 | ^3P_0 \rangle = \langle ^3P_1 | \mathcal{H}_1 | ^3P_1 \rangle = \langle ^3P_2 | \mathcal{H}_1 | ^3P_2 \rangle = F^{(0)}(p, p) - \frac{1}{5} F^{(2)}(p, p)$$

$$\langle ^1D_2 | \mathcal{H}_1 | ^1D_2 \rangle = F^{(0)}(p, p) + \frac{1}{5} F^{(2)}(p, p)$$

$\mathcal{H}_2$

Notació

$$|j_\alpha j_\beta : J\rangle \equiv$$



Canvi de base

$$|^3P_2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |(3/2)^2 : 2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |(3/2)(1/2) : 2\rangle$$

$$|^1D_2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |(3/2)^2 : 2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |(3/2)(1/2) : 2\rangle$$

$$|^3P_0\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |(3/2)^2 : 0\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |(1/2)^2 : 0\rangle$$

$$|^1S_0\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |(3/2)^2 : 0\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |(1/2)^2 : 0\rangle$$

$$|^3P_1\rangle = |(3/2)(1/2) : 1\rangle$$

$$\langle j_\alpha j_\beta | \mathcal{H}_2 | j_\alpha j_\beta \rangle = A \left[j_\alpha(j_\alpha + 1) - 1 \cdot 2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \right] + A \left[j_\beta(j_\beta + 1) - 1 \cdot 2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \right]$$

$$A = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n1} \quad \xi_{n1} \equiv \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} R_{n1}(r)^2 dr$$

$$\left. \begin{aligned} \langle (3/2)^2 | \mathcal{H}_2 | (3/2)^2 \rangle &= A + A = 2A \\ \langle (3/2)(1/2) | \mathcal{H}_2 | (3/2)(1/2) \rangle &= A - 2A = -A \\ \langle (1/2)^2 | \mathcal{H}_2 | (1/2)^2 \rangle &= -2A - 2A = -4A \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \langle ^3P_2 | \mathcal{H}_2 | ^3P_2 \rangle &= \frac{2}{3}(2A) + \frac{1}{3}(-A) = A \\ \langle ^3P_2 | \mathcal{H}_2 | ^1D_2 \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{3}(2A) - \frac{\sqrt{2}}{3}(-A) = \sqrt{2}A \\ &\dots \end{aligned} \right.$$

Matriu de $\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$

$$\begin{array}{c}
 \langle^3P_2| \\
 \langle^1D_2| \\
 \langle^3P_0| \\
 \langle^1S_0| \\
 \langle^3P_1|
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 |^3P_2\rangle & |^1D_2\rangle & |^3P_0\rangle & |^1S_0\rangle & |^3P_1\rangle \\
 \left(\begin{array}{cc|cc|c}
 F^{(0)} - \frac{5}{25}F^{(2)} + A & \sqrt{2}A & 0 & 0 & 0 \\
 \sqrt{2}A & F^{(0)} + \frac{F^{(2)}}{25} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & F^{(0)} - \frac{5}{25}F^{(2)} - 2A & 2\sqrt{2}A & 0 \\
 0 & 0 & 2\sqrt{2}A & F^{(0)} + \frac{10}{25}F^{(2)} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & F^{(0)} - \frac{5}{25}F^{(2)} - A
 \end{array} \right)
 \end{pmatrix}$$

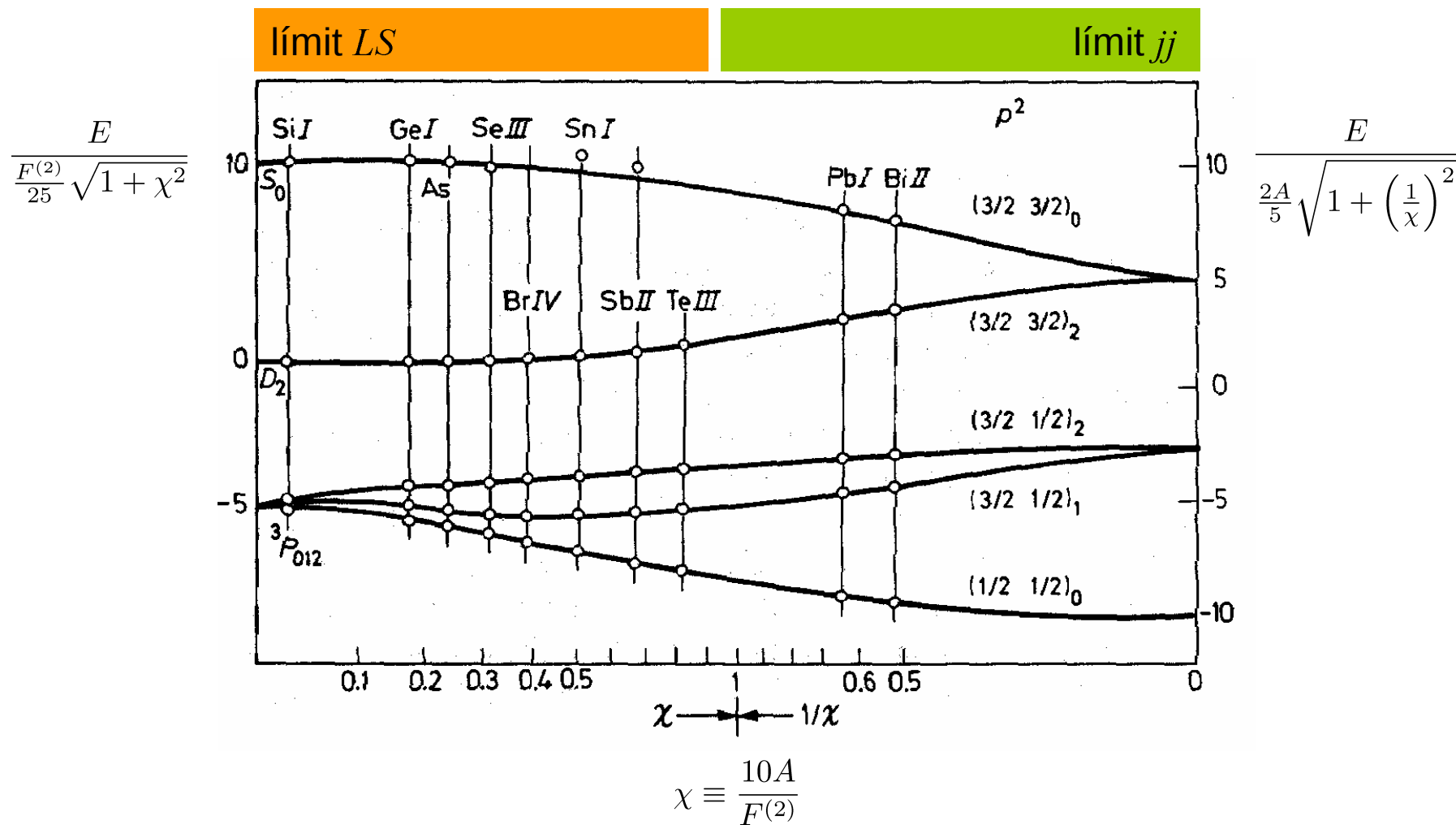
Es pot diagonalitzar cada bloc per separat
 Es pot eliminar una constant a la diagonal

Bloc de $J=2$

$$\begin{vmatrix}
 -\frac{5}{25}F^{(2)} + A - E' & \sqrt{2}A \\
 \sqrt{2}A & \frac{F^{(2)}}{25} - E'
 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E \equiv F^{(0)} + E'$$

$$= F^{(0)} - 2\frac{F^{(2)}}{25} + \frac{A}{2} \pm \sqrt{9\left(\frac{F^{(2)}}{25}\right)^2 - 3A\frac{F^{(2)}}{25} + \frac{9}{4}A^2}$$

Evolució dels autovalors



Exercici: Analitzar la configuració 4p5s en acoblament intermedi (GeI)



Exercicis

- 7.1- Obtenir les energies dels multiplets de la configuració d^3 en esquema LS a partir dels de la configuració d^2 .
- 7.2- Analitzar la configuració $(np)(n's)$ en acoblaments LS i jj .
- 7.3- Amb els resultats del problema anterior, relacionar els valors experimentals de la fragmentació de la configuració $5p6s$ del SnI vista a classe amb integrals de les parts radials dels orbitals. Suposar l'esquema d'acoblament LS.
- 7.4- Analitzar la configuració $4p5s$ del GeI en acoblament intermedi. En els límits apropiats, comparar amb el problema 7.2.
- 7.5.- Mesures realitzades sobre l'espectre de l'àtom de carboni neutre mostren que un determinat terme excitat té una estructura fina de 3 nivells, amb energies per damunt de l'estat fonamental (en cm^{-1}) de 60333, 60353 y 60393. Identifica els valors de L , S y J d'aquests nivells amb l'ajuda de la regla de l'interval de Landé.
- 7.6.- Considerar la configuració sp^2 a l'esquema d'acoblament jj . Quina es l'amplada del desdoblament per la interacció d'espín-orbita? Donar el resultat en funció de integrals de les parts radials dels orbitals monoelectrònics. Suposar que les integrals són positives.