

Atomas con 1 e-

Modelo Bohr: órbitas circulares, energía discreta y cuantizada ( $L = \hbar\ell$ ), deg:  $2n^2$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \rightarrow r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}, E_n = -Z^2 \frac{Ry}{n^2}, v_n = \frac{n\hbar}{m_e r_n} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 n\hbar}, \nu = \frac{v_n}{2\pi r_n}$$

$$\Delta E = h\nu = Z^2 Ry \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \begin{array}{l} \text{Lyman: } n_f = 1 \\ \text{Balmer: } n_f = 2 \\ \text{Pfund: } n_f = 5 \\ \text{Paschen: } n_f = 3 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Brackett: } n_f = 4 \\ \text{ni < nf} \\ \text{Temp. baja: } n_i = 1 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{absorción:} \\ \text{free: } n_f \rightarrow \infty \end{array}$$

Átomos hidrogenoides:  $Y_l^m(\theta, \phi) \equiv$  arm. esf. (norm.) nodos radiales:  $\#n_r = n - l - 1$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{L}}{2mr^2} + \hat{U}(\vec{r}) \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi) \quad \Psi = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Para  $n=0, 1, \dots, \infty$

✓ Mom. angul.:  $\hat{L}^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi \quad L_z\Psi = m\hbar^2\Psi \quad l = 0, \dots, n-1, \quad m = -l, \dots, l$

Densidad carga electrónica: prob. encontrar  $e^-$  en  $|nlm\rangle$  en diff vol.:

$$dP_{nlm}(\vec{r}) = |\Psi_{nlm}|^2 d^3r = |R_{nl}|^2 r^2 dr |Y_l^m|^2 d\Omega \quad (\text{parte ang. al } \int \text{ en esf.} = 4\pi)$$

Dens. prob. angular:  $P_{lm}(\theta\phi) \quad P_{lm}(\theta, \phi)d\Omega = |Y_l^m(\theta\phi)|^2 d\Omega$

Dens. prob. radial:  $P_{nl}(r) \quad P_{nl}(r)dr = r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr \int_0^\infty$  radio subcapa:  $\langle r_{nlm} \rangle$

$$\langle r_{nlm} \rangle = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] > \max(P_{nl}(r)) = \frac{n^2 a_0}{Z} \equiv \text{radio más prob.}$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2Z} [5n^2 - 3l(l+1) + 1] \quad \langle \frac{1}{r} \rangle = Z[a_0 n^2]^{-1} \quad \langle \frac{1}{r^2} \rangle = Z^2[a_0^2 n^3(l+\frac{1}{2})]^{-1}$$

$R_{nl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^l$ , si  $l \neq 0 \Rightarrow P_{nl}(r) \rightarrow 0$  Arm. esf. reales: graficables ~

$$Y_{l,\cos}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_l^{[m]} + Y_l^{[m]*}) \quad Y_{l,\sin}(\theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_l^{[m]} - Y_l^{[m]*}) \quad m=0 \text{ no cambia}$$

Hamiltoniano estructura fina relativista  $\hat{\mathcal{H}} = mc^2 + \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}(r) + H_{mv} + H_{SO} + H_D$

$$H_{\text{masa-vel.}} = H_1 = \frac{-\hat{p}^4}{8m^3 c^2} \Rightarrow \Delta E_1 = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[ \frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right]$$

$$H_{SO} = H_2 = \frac{e}{2m^2 c^2} \hat{s} \cdot (\vec{E} \times \hat{p}) \quad H_{\text{Darwin}} = H_3 = \frac{e\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla \vec{E} \quad \Delta E_2 \text{ ONLY if } l \neq 0 \quad \Delta E_3 \text{ ONLY if } l = 0$$

$$\Delta E_2 = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2nl(l+1)(l+1/2)} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad \Delta E_3 = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n}$$

deg: cada nivel se desdobra en  $n$  multipletos de estructura fina, caracterizados por  $nlj$

Estructura hiperfina magnética (debido a spin nuclear  $\hat{J}$ )  $\vec{F} = \vec{j} \oplus \vec{l}' \quad m_I = \pm 1/2$

$$\Delta E_{hf\mu} = \frac{\hbar^2}{2} [F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)] \quad \mathcal{A} = \mathcal{A}(Z, n, g_I, a_\mu) \equiv \text{const. estr. hiperf.}$$

Otros:  $-E_n \equiv$  E. ioniz.  $\hat{U} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$   $\Delta E_{\text{hidrogenes}}(\uparrow j \downarrow \Delta E) = E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[ \frac{n}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right]$

Momento angular propiedades ( $m$  proyec. mom. ang.  $j$ )  $\hat{j} = \hat{J} = \hat{j}_x + \hat{j}_y + \hat{j}_z$

✓ momento angular  $\hat{J}$  t.q.  $[\hat{J}^2, H] = [\hat{j}_z, H] = 0$ :  $[\hat{j}_i, \hat{j}_k] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{j}_l$

$$j_\pm = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y \quad j^2 = \frac{1}{2} [\hat{j}_x \hat{j}_- + \hat{j}_- \hat{j}_x] + \hat{j}_z^2 \quad [\hat{j}_z, \pm] = \pm \hbar j_\pm \quad [\hat{j}_+, \hat{j}_-] = 2\hbar \hat{j}_z$$

$$j^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \quad \hat{j}_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle \quad j_\pm |jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)} |jm \pm 1\rangle$$

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s} = l \oplus s = \{|l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s\} \text{ (pasos de 1)} \quad \hat{j}^2 = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{l}\cdot\hat{s}$$

Átomos con 2 e-

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + H_{e-e} \quad H_{e-e} \equiv H' = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi(r_1, r_2) \chi(s_1, s_2) \quad \chi_{\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}}(i) = \alpha(i) \quad \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(i) = \beta(i)$$

$$x_1 = \alpha(1)\alpha(2) \quad (\uparrow\uparrow) \quad x_{2,3} \text{ no son autofuns de } \hat{S} \quad x_1 \equiv x_{1,1} \quad x_1 \equiv x_{1,1} \quad \text{Triplete (S=1, SIM)}$$

$$x_2 = \alpha(1)\beta(2) \quad (\uparrow\downarrow) \quad x_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [x_2 + x_3] \quad x_+ \equiv x_{1,0} \quad x_4 \equiv x_{1,-1} \quad \text{Singlete (S=0, ANTI)}$$

$$x_3 = \beta(1)\alpha(2) \quad (\downarrow\uparrow) \quad x_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [x_2 - x_3] \quad x_- \equiv x_{0,0} \quad \text{Singlete (S=0, ANTI)}$$

$$x_4 = \beta(1)\beta(2) \quad (\downarrow\downarrow) \quad x_\pm \text{ sí son autofuns de } \hat{S}$$

$$\psi(r_1, r_2) = \psi(r_1')\psi(r_2') \quad \psi(r_1, r_2) = \pm \psi(r_2', r_1') \quad \text{SIM (estado para)}$$

$$\text{Modelo de partículas independientes (M.P.I)} \quad \text{Desprecio } H_{e-e}. \quad (\text{idem áts. multi e-})$$

$$\psi_{\pm}^{(0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] \quad \psi_k = \psi_{n_1, l_1, m_1} \quad k = a, b = 1, 2$$

$$\text{Para 1s: } \psi_{-} = 0,$$

$$\text{Energía: } E_{n_1, 2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -Ry \frac{Z^2}{\left(\frac{n_1^2}{n_2^2} + \frac{1}{n_2^2}\right)} \quad \psi_{+} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left[-\frac{Z(r_1+r_2)}{a_0}\right]$$

Aprox. Campo Central (C.C.) (potenciales centrales,  $H_{e-e} \approx 0$ )

$$\hat{U}_C^i(r_i) = -\frac{(Z - S(r_i))e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \quad Z_{ef}^i(r_i) = Z - S(r_i) \quad S(r_i) \equiv \text{Parámetro apantallamiento}$$

$$\text{Si } S \equiv \text{const.: mismo resultado M.P.I. pero } Z \mapsto Z_{ef} \quad E_{1s, nl}^{(0)} = E_{1s} + E_{nl} \quad n \equiv \text{fijo: } \uparrow l \mapsto E_{nl}$$

REPULSIÓN ELECTRÓNICA (incluyo  $H_{e-e}$ ):  $n, l \equiv \text{fijos: } E_{\text{triplet}} < E_{\text{singlet}}$

$\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{s}_1, \tilde{s}_2$  no comutan con  $H$ ,  $\tilde{L} = \tilde{l}_1 + \tilde{l}_2, \tilde{S} = \tilde{s}_1 + \tilde{s}_2$  sí comutan con  $H$

Términos espectrales:  $n^{2S+1} L \quad \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ S & P & D & F & G & H & \dots \end{matrix}$  (letra donde pone  $L$ )

Método perturbativo  $E_0^{(1)} = E_0^{(0)} + \Delta E_0^{(1)}$  para  $1s^2$ :  $\Delta E_0^{(1)} = \langle H' \rangle_{\psi_0^{(0)}} = E_0^{(0)} \frac{5}{2} \frac{1}{Z}$

Método variacional  $\phi = \psi_{1s} Z_{ef}(r_1) \cdot \psi_{1s} Z_{ef}(r_2) \quad E[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\partial E[\phi]}{\partial Z_{ef}}$

$$\Rightarrow \text{para } 1s^2: Z_{ef}^* = Z - \frac{5}{16} = E_0^{(var)} = 2Ry (Z_{ef}^*)^2 - 2ZZ_{ef}^* + \frac{5}{8} Z_{ef}^*$$

Configuraciones Excitadas 1s<sub>nl</sub>:  $E_{1s, nl}^{(0)} = E_{1s} + E_n \quad \Delta E_{\pm}^{(1)} = J \pm K$  (según  $\psi_{\pm}$ )

$$J_{nl} = 2Ry \int_0^\infty dr_2 r_2^2 |R_{nl}(r_2)|^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 |R_{10}(r_1)|^2 \frac{1}{r_>} \quad r_< = \min(r_1, r_2) \quad r_> = \max(r_1, r_2)$$

$$K_{nl} = \frac{2Ry}{2l+1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1) \frac{r_<}{r_>}$$

Principio de Exclusión Pauli:  $\mathcal{P}_{ij} \Psi_{ij} = \pm \Psi_{ji} \quad \begin{array}{ll} + \equiv \text{Bosones} & - \equiv \text{Fermiones} \\ \text{spin entero} & \text{spin semi-entero} \end{array}$

Átomos multielectrónicos  $\mathcal{H} = H_{\text{cinét}} + H_{\text{pot.nuc.}} + H_{\text{pot.elec.}} + H_{\text{fina}} + H_{\text{hip.fin.}}$

Determinante de Slater  $q_j \equiv$  coords. gralizadas (espaciales y spin)  $u_\ell(q_j) \equiv$  fun. onda

$$u_\ell(q_j) = u_{n_\ell, l_\ell, m_\ell}(\vec{r}_j) \chi_{s_\ell, m_s}(j) \quad N \equiv \text{nº e-} \quad \text{Slater: crea fun. onda ANTISIM}$$

Nº dets. Slater = nº comb. posibles (deg.). Entre {}<sup>(l)</sup> desdoblados spin, desarrolla comb.

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\omega(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\omega(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\omega(q_N) \end{vmatrix} \quad E = \sum_i E_{n_i}$$

Aprox. Campo Central (C.C.) (potenciales centrales,  $H_{e-e} \approx 0$ ) para  $e^-$  i-ésimo:

$$\text{lejos núcleo: } U_C^i(r_i) = -\left[ \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} - \frac{(N-1)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \right] \approx -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \quad \text{cerca: } U_C^i(r_i) = -\left[ \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \right]$$

$$E^i = E_{n_i, l_i}^i \quad l_i \equiv \text{fijo: } \uparrow n_i \Rightarrow E_{n_i, l_i}^i \quad n_i \equiv \text{fijo: } \uparrow l_i \Rightarrow \uparrow E_{n_i, l_i}^i$$

$$\text{CONFIG. ELECTR.: } \begin{matrix} 10 & 20 & 30 & 48 & 56 & 70 & 80 & 86 \\ 1s^2 & 2s^2 2p^6 & 3s^2 3p^6 & 4s^2 3d^{10} & 4p^6 5s^2 4d^{10} & 5p^6 6s^2 4f^{14} & 5d^{10} 6p^6 \\ [\text{He}] & [\text{Ne}] & [\text{Ar}] & [\text{Kr}] & [\text{Xe}] & [\text{Rn}] \end{matrix}$$

$E_{\text{config.}} = \sum_i E_{n_i} \quad E_{\text{fund.}} = E_{\text{config. fund.}} \quad \text{Config. fund.: aquella que minimice } E$

Deg: subcapa  $nl$ :  $g_{nl} = 2(l+1)$  capa  $n$ :  $g_n = \Sigma_{l=0}^{n-1} g_{nl} = 2n^2$

Deg. de equiv.: dada config., nº est. posibles con misma E:  $g_i = \binom{2(2l_i+1)}{x_i}$ , donde ...

$x_i$  es el nº de  $e^-$  en la misma subcapa  $l_i$ . La deg. total de equiv.:  $G = \Pi_i g_i$ .

Incluimos  $H_{e-e}$ ,  $H_{\text{fina}}$ . Si  $H_{e-e} \gg H_{\text{fina}}$  → ACOP. L-S,  $H_{\text{fina}} \gg H_{e-e}$  → ACOP. J-J

ACOP. L-S (Russel-Saunders)  $\tilde{l}_1, \tilde{s}_1$  NO comutan con  $H$ ;  $\tilde{L}, \tilde{S}$  sí

Términos espectrales:  $2S+1 L$  incluye niveles espectrales:  $2S+1 L_J \quad \tilde{J}$  conserv.,  $\tilde{L}, \tilde{S}$  NO

DEG (entre []): térm:  $(2L+1)(2S+1)$  nivel:  $(2J+1)$  hf:  $(2J+1)(2I+1)$  F:  $(2F+1)$

1!  $e^-$  por subcapa:  $e^-$  no equiv. → térm: con  $\oplus$  varios  $e^-$  en misma capa:  $e^-$  equiv. → térm: con tabla

Tér. esp.: tablas a) (solo 2 e-) o b) (varios). Siempre cumple Pauli: NO (a, ↑, a ↑) TACHA si ≠ conf. posib.

NO repitas:  $(i, \uparrow, j, \uparrow) = (j, \uparrow, i, \uparrow)$  Comprueba deg. equiv. coincide. Desdoble  $n^k = n_l g_{nl-k}$  (orden inverso)

Si  $n_l n'_l (n' \neq n)$ : find microest. separately y combine con  $\oplus$ . Puede  $\exists (i, \uparrow, i, \uparrow, j, \uparrow)$  si i's de distintos n.

a) 1º fila (col):  $m_{11}(2)$ , 2º fila (col):  $m_{12}(2)$ . Celdas:  $(m_{11} + m_{12}, m_{11} + m_{12})$ . Take máx L, S y run {M<sub>L</sub>, M<sub>S</sub>}

b) Posibles M<sub>S</sub>: 1ª fil, M<sub>L</sub>: 1ª col. Celdas: posibles  $(m_{11} m_{12}, \dots, m_{1n} m_{2n})$ , sumen 1ª fil y col. Take y run.

solo necesario 1/4 tabla b) por simetría (inversión spin y/o -1) While run no possible tick: corres. al último L, pero siguiente S. Si ≠ sig. S, microestado doble, indica (2) delante, deg. -2. Est. fund.: aquel que maximiza: 1º M<sub>S</sub> 2º M<sub>L</sub> (fina según semillenado). Write posibles  $m_{1l} m_{2l}$  en capa l, elige x est. cumpliendo rules y Pauli

HUND: 1. Térms. ↑S(multip) ↓E 2. S fijo, ↑L ↓E 3. Subcapa ≥ semi-llena ↑E ↓J(inverso)

Si llenado semilleno: ≠ desdoblamiento, todos niveles misma energía p.q.  $\tilde{A} = 0$  si subcapa semillena ( $E \neq E'(j)$ )

REGLA Landé ( $H_{\text{fin}, S-O}$ ):  $\Delta E_{S-O} = \tilde{A}(\gamma LS) \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$   $\tilde{A} \equiv$  cte acop. S-O

Indica distinta  $\tilde{A}$  en función de n, L, S. Valora  $\tilde{A}(\gamma, L, S)$  positiva o negativa según Hund.

ACOPLO j-j  $\tilde{l}_1, \tilde{s}_1$  NO comutan con H,  $\tilde{j}_1$  Sí # reglas as Hund → asemeja deg L-S

deg. térm.: si  $e^-$  equiv.  $y j_1 = j_2 \Rightarrow \binom{2j+1}{N}$ , else:  $\Pi_i(2j_i+1)$  deg. nivel:  $(2J+1)$

para varios  $e^-$ :  $j_1 = j_2 \neq j_3$ : degs. iguales y distinto por separado, then multiply

$e^-$  no equiv:  $j_1$  con  $\oplus$  y join en (,),  $e^-$  equiv: tabla j-j y proced. similar

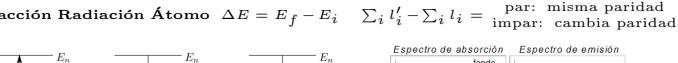
para varios  $e^-$ , hago primero 2, y acoplo de 1 en 1 con  $\oplus$  y asegurando Pauli

Términos espectrales:  $(j_1, j_2, \dots) \xrightarrow{H_{\text{fina}}} \text{niveles espectrales: } (j_1, j_2, \dots)_J$

Estructura Hiperfina  $\tilde{F} = \tilde{l} + \tilde{J} \quad \Delta E_{\text{h.f.}} = \frac{\hbar^2}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$

Otros: Paridad ( $\pi$ ):  $(-1)^{\sum_i l_i}$  + par - impar Indica con ' distintas A en función de J

Interacción Radiación Átomo  $\Delta E = E_f - E_i \quad \sum_i l'_i - \sum_i l_i =$  par: misma paridad



Baja temp: absorciones SOLO desde estado con menor E (tanto término como nivel).

Configuraciones (M.P.I: nl)	Dipolar Eléctrica (DE)	Dipolar Magnética (DM)	Quadrupolar Eléctrica (QE)
Prohibido absorciones débiles	$\Delta k = \pm 1$	$\Delta k = 0$	$\Delta k_L = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0)$
$\Delta m_{lk} = 0, \pm 1$	$\Delta m_{lk} = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0)$	$\Delta m_{lk} = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta m_{lk} = 0, \pm 1, \pm 2$
$\Delta m_s = 0$	$\Delta m_s = 0$	$\Delta m_s = 0$	$\Delta m_s = 0$
$\pi_f = -\pi_i$	$\pi_f = \pi_i$	$\pi_f = \pi_i$	$\pi_f = \pi_i$

Debo comprobar todas las reglas que se encuentran encima de la columna de tu interacción

\*DM, QM puede 3 trans entre niveles aunque # para términos, y puede 3 trans inter-nivel

↑ E ↑ línea transición ↓ (↑ ultravioleta) Si 3 trans a ↑ λ : valora trans prohibidas

Otros:  $E$  posición espectroscópica =  $\Delta E_{\text{trans}} - \Delta E_{SO}$  Da valor de  $\tilde{A}$  en función de  $\hbar^2$

tabla j-j), similar a a)

tabla a)	tabla b)
$m_l$	$1 \quad 0 \$

## Física molecular: estructura electrónica

Hamiltoniano de moléculas diatómicas:  $H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{NN} + U_{eN}$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad U_{ee} = \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$U_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}|} \quad U_{eN} = -\sum_{i=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{Z_B}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} \right] \quad H^e = T_e + U_{ee} + U_{eN}$$

$$H^N = T_N + U_{NN}$$

Núcleos A, B ( $M_A, M_B$ ), N e<sup>-</sup> (m), SR ~ C.M. moléc  $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$ ,  $\vec{r}_k \equiv$  pos e<sup>-</sup> k-ésim

Aprox. adiabática:  $\psi(\vec{R}, \vec{r}_i) = \phi_q^e(r_i, \vec{R}^*) \phi_q^N(\vec{R})$   $\vec{R}^* \equiv$  pos. núc. fija  $q = 1, 2, \dots$  ( $q = 1$  nivel fund)

$$H^e \phi_q^e(\vec{r}_i, \vec{R}^*) = E_q^e \phi_q^e(\vec{r}_i, \vec{R}^*) \quad (T_N + U_q^e) \phi_q^N(\vec{R}) = E_q \phi_q^N(\vec{R}) \quad U_q^e = U_{NN} + E_q^e$$

Simetrias en moléculas diatómicas:

Generales: asociadas al nº cuántico $\Lambda =  M_L $	$\Lambda$	0	1	2	3	4	5	6	7	...
Capa( $\mathcal{O}$ )	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$	$H$	$I$	$K$	...	

· Sim. cilíndrica alrededor de eje internuclear  $\equiv$  eje que une a los núcleos (eje Z)

· Sim. reflexión en el plano que contiene al eje internuclear. Transformación asociada:  $\sigma_\nu$   $\Lambda \neq 0 : \deg = 2 : \pm \Lambda$  (no explicitar)  $\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma : \text{NO deg. } \sigma_\nu \Sigma^+ = \Sigma^+ \quad \sigma_\nu \Sigma^- = -\Sigma^-$

· Homonucleares (núcleo A igual al núcleo B)

· Inversión respecto el origen O(0,0). Transformación asociada:  $I$

gerade (par):  $I\mathcal{O}_g = \mathcal{O}_g$  ungerade (impar):  $I\mathcal{O}_u = -\mathcal{O}_u$

· Reflexión en plano  $\perp$  eje internuclear. Transformación asociada:  $R_z = C_2 \cdot I$

$R_z \mathcal{O} = \mathcal{O} \equiv$  enlaces  $R_z \mathcal{O}^* = -\mathcal{O}^*$   $\equiv$  antienlaces ( $g$  con  $\Lambda$  impar)

Orbitales moleculares (O.M.): sigue Modelo e<sup>-</sup> Libres (MeL)  $\rightarrow U_{ee} \approx 0$

$$\phi_q^{(0)}(\vec{r}_i, \vec{R}^*) = \prod_j^N \phi_j^e(\vec{r}_j, \vec{R}^*) \quad E_q^{(0)} = \sum_j \epsilon_j(\vec{R}^*) \quad \lambda = |m_l| \quad \begin{matrix} \lambda & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots \\ \text{Capa} & \sigma & \pi & \delta & \varphi & \gamma & \dots \end{matrix}$$

e<sup>-</sup> introducidos de 2 en 2 en O.M.  $\sigma$ , de 4 en 4 en el resto de O.M.

Términos moleculares (T.M.): consideramos  $U_{ee}$ . Se denotan  $2S+1\Lambda$ , multip.:  $2S+1$

O.M.  $\sigma$ : tienen carácter +  $\rightarrow$  solo dan lugar a T.M.  $\Sigma^+$  Resto O.M. dan lugar a  $\Sigma^+, \Sigma^-$  Est. fund. molécula denotado con X delante del término (gral: término máx sim. y spin 0)

Niveles orbitales: consideramos acoplamiento S-O. Se denotan  $2S+1\Lambda_{\Omega_z}$

Proy. mom. ang. electrónico tot.  $\equiv \Omega_z = (\Lambda - \Sigma^f), \dots, (\Lambda + \Sigma^f)$ ; con  $\Lambda$  fijo,  $\Sigma^f = M_S$ .

Desplazamiento de energía:  $\Delta E = \mathcal{A}\Lambda\Sigma^f$ ,  $\mathcal{A} \equiv$  parámetro de acoplamiento spin-órbita

Obtención términos y niveles moleculares:  $T \equiv$  términos de la forma  $2S+1\Lambda$

$$M_L = \sum_i m_l i \quad \lambda = k \rightarrow \pm m_l = \pm k \quad \deg \text{ O.M.}: \prod_i^N \binom{\S_i}{\chi_i} \quad \begin{matrix} \S_i & 2 \text{ if } \sigma, & 4 \text{ if other O.M.} \\ \chi_i & \equiv \text{nº e}^- \text{ en orbital} \end{matrix}$$

$S = s_i \oplus s_k \quad \deg \text{T.M.}: \varphi \cdot (2S+1), \quad \varphi = 1 \text{ if } \Sigma, 2 \text{ if other T.M.}$

· e<sup>-</sup> no equivalentes (i.e. O.M. sin superíndices) NO DISCRIMINAR

	$T_a (\Lambda_a, S_a)$	Términos resultantes
$T_i (\Lambda_i, S_i)$	$\Lambda = \Lambda_i + \Lambda_a$ $\Lambda =  \Lambda_i - \Lambda_a $	$S = S_i \oplus S_a$ $S = S_i \oplus S_a$
		$T_a, T_b, \dots$ $T_c, T_d, \dots$

If  $> 2$  e<sup>-</sup>, acople 2, resultado en sucesivas filas  $T_i$  y se acopla con otro, así iterativamente

If  $\Lambda = 0$ , proveniente de  $T = \Sigma^{+-}$ ,  $T$  resultante:  $\Sigma^{\text{prod. } +/-}$  else:  $T = \Sigma^+, \Sigma^-$

If  $\Lambda_i = 0$  y/o  $\Lambda_a = 0$  ejecuta algoritmo 1! vez.

· e<sup>-</sup> equivalentes (i.e. O.M. con superíndices): trata e<sup>-</sup> no equiv, discrimina AL FINAL

Paridad fun. onda espacial = Paridad fun. onda spin  $\rightarrow$  espacial según  $\Lambda$  ( $\Sigma$  seg $\pm$ )  $\uparrow\downarrow \equiv$  impar,  $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow \equiv$  par

If  $> 2$  e<sup>-</sup>, discrimina,, no repeat nº cuánt., e.g.  $(\lambda \uparrow, \lambda \downarrow, -\lambda \uparrow)$  Trick:  $\lambda^k = \lambda^{\frac{1}{2}(k-1)}$

· configuración mixta (i.e. equiv y no equiv): acoplar por separado, después componer

If orbital completo  $\rightarrow$  ignorar (no contribuye, tienen:  $\Lambda = 0, S = 0 \Rightarrow 1\Sigma^+$  actúa as) Configuración electrónica fundamental (moléculas homonucleares, hasta Ne<sub>2</sub>):

$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_u^* 2p)^4 (\sigma_u^* 2p)^2$  if  $Z \leq 7$ , swap subrayado

La paridad g o u de un T.M. dada por producto de paridad g, u de los O.M. de partida

Orden de enlace:  $\frac{1}{2} [\#e^- \text{ enlazantes} - \#e^- \text{ antienlazantes}]$  ↑O.E. ↑estable O.E.  $< 0 \rightarrow$  moléc. disocia

En moléculas heteronucleares (distintos núcleos)  $\rightarrow$  tratamiento similar a homonucleares, pero  $\cdot$  desaparece g, u ( $\#$  inv. resp. O)  $\cdot$  ordenamiento específico según molécula

## Dinámica molecular

$$\phi_q^N(\vec{R}) = \frac{1}{R} F_v^q(R) Y_J^{MJ}(\theta, \phi) \quad \tilde{H} F_v^q(R) = E_{q,v,J} F_v^q(R) \quad \begin{matrix} J \equiv \text{nº cuántico rotacional } (0,1,2,\dots) \\ v \equiv \text{nº cuántico vibracional } (0,1,2,\dots) \end{matrix}$$

Energía espectroscópica (profundidad del pozo):  $D_e = U_q^ef(\infty) - U_q^ef(R_0)$

$E_\nu = D_e \Rightarrow$  nº máx estados vib. =  $[\nu] + 1$  Energía disociación:  $D_0 = D_e - E_{\text{vib.},0}^{(0)}$  (equiv. J)

$U_q^ef = U_{NN} + E_q^e \Rightarrow$  para isotópicos:  $U^ef(\frac{A}{Z}X_2) = U^ef(\frac{A'}{Z}X_2)$  ( $U_{NN}$  igual,  $E^e$  varía poco)  $\Rightarrow$  ambas moléculas isotópicas tienen misma  $\kappa$ ,  $R_0$  y  $D_e$ , pero distinta  $\mu$ ,  $\omega_0$  y  $E_\nu$ .

Aproximación rotor rígido y oscilador armónico ( $R - R_0 \ll \omega_0$ )  $R_0 \equiv$  pos. eq.

· Rotor rígido:  $R = R_0 \quad E_{q,v,J} = E_{J,v}^{(0)} + U_q^ef(R_0) \quad E_{J,v}^{(0)} = E_{\text{rot.}}^{(0)} + E_{\text{vib.}}^{(0)}$

· O.A.:  $U_q^ef(R) \approx U_q^ef(R_0) + \frac{1}{2} \kappa (R - R_0)^2 \quad \kappa = \frac{d^2 U_q^ef}{dR^2} \Big|_{R=R_0} \equiv$  cte. de fuerza del oscilador [ $\text{N m}^{-1}$ ]

$E_{\text{rot.}}^{(0)} = B J(J+1) \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_0} \equiv$  cte. rotacional  $I_0 = \mu R_0^2 \equiv$  momento de inercia [ $\text{kg m}^2 = \text{J s}^2$ ]

$$E_{\text{vib.}}^{(0)} = \hbar \omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \equiv \text{frec.} \quad \nu_i = \frac{E_{\text{vib.},i}^{(0)}}{\hbar} \quad T_i = \frac{1}{\nu_i}$$

$\Delta E_{\text{rot.}} \sim 10^{-2} - 10^{-4} \text{ eV}$  (IR lejano - micro)  $\Delta E_{\text{vibr.}} = \hbar \omega_0 \sim 1 - 10^{-2} \text{ eV}$  (near IR)

Niveles rotacionales  $\sim$  "estructura fina" de niveles fonónicos (niveles vibracionales)

Cambio nivel electrónico:  $\Delta E_{\text{electrónicas}} \gtrsim 1 \text{ eV}$  (UV cercano - Visible - IR cercano)

Correcciones de armonicidad y distorsión centrífuga

$$\frac{E_{J,v}^{(2)}}{hc} = \frac{E_{J,v}^{(0)}}{hc} - \overbrace{x_e \frac{\nu_0}{c} (v+1/2)^2}^{\text{corrección anarmónica}} - \overbrace{\alpha_e \frac{\nu_0}{c} (v+1/2) J(J+1)}^{\text{interacción vibración-rotación}} - \overbrace{D_e [J(J+1)]^2}^{\text{distorsión centrífuga}} \equiv \frac{\text{nº de onda}}{[\text{cm}^{-1}]}$$

Coefficientes que multiplican nº cuánt  $\equiv$  ctes. espectroscópicas de la molécula [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Potencial de Morse (buenos resultados para  $v$  no muy grande,  $R_0 = R_e$ ,  $x_e \nu_0/c = \beta$ )

$$U_q^ef(R) = U_q^ef(\infty) + U_q^M(R) \quad U_q^M(R) = D_e \left[ e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right]$$

$$E_{J,v} = E_v = \hbar \omega_0 \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad D_e \alpha^2 = \frac{\kappa}{2} \quad \beta \omega_0 = \frac{\hbar \omega_0^2}{4D_e} \equiv \text{cte. anarm.}$$

$$k \equiv \text{nº de onda } [\text{cm}^{-1}] \rightarrow \nu = k \cdot c \quad c = 2.997 \times 10^{-10} [\text{cm s}^{-1}] \quad k = 10^7 / \lambda [\text{nm}]$$

Espectroscopía molecular (aprox. D.E.:  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \Delta S = 0, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ , homo:  $u \leftrightarrow g$ )

Tipos de espectros:

· Rotacionales puros ( $\Delta v = 0$ , no cambia esp. electrónico, moléculas NO lineal-simétricas)

$$\Delta J = \pm 1 \quad \begin{matrix} \text{absorción} \\ \text{emisión} \end{matrix} \quad \Delta E_{J \rightarrow J+1,v}^{(0)} = 2B(J+1) \quad \begin{matrix} \text{serie líneas equiespaciadas } 2B \\ \text{dist. internuc. } \equiv R_e : I_0 = \mu R_e^2 \end{matrix}$$

$$\text{Corrección centrífuga } \Delta E_{J \rightarrow J+1,v}^{(1)} = 2B(J+1) - 4D_e(J+1)^3$$

· Vibaracionales puros ( $J = 0$ , no cambia esp. electrónica)

$$\frac{\Delta E_{v \rightarrow v'}}{hc} = \frac{\nu_0}{c} (v' - v) - x_e \frac{\nu_0}{c} (v'^2 + v' - v^2 - v) \quad \text{Deducir de } E_{J,v}^{(2)}/hc$$

· Vibración-rotación ( $\#$  vib. puros, no cambia esp. electrónico, aprox rotor rígido y O.A.)

$$\Delta v = \pm 1 \quad \begin{matrix} \text{absorción} \\ \text{emisión} \end{matrix} \quad \Delta J = \pm 1 \quad (\Delta J = 0, \pm 1 \text{ if } \Lambda \neq 0) \quad \text{serie líneas equiespaciadas } 2B$$

$$\Delta J = +1 \quad \Delta E_{J \rightarrow J+1,v \rightarrow v+1} = \hbar \omega_0 + 2B(J+1) \equiv \text{Rama R}$$

$$\Delta J = -1 \quad \Delta E_{J \rightarrow J-1,v \rightarrow v+1} = \hbar \omega_0 - 2B(J+1) \equiv \text{Rama P}$$

$$\Delta J = 0 \quad (\text{frecuencia fundamental } \nu_0 \leftrightarrow \Lambda, \Lambda' \neq 0) \equiv \text{Rama Q}$$

Transiciones se denotan con  $P(J), R(J), \dots$  con  $J$  de partida

En aprox. anarmónica:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  subrayado: sobretones (1º sobretono: 0 → 2)

· Electrónicos (se desprecia estructura rotacional)

$$\text{Desplazamiento Stokes: } \Delta E_{\text{Stokes}} = E_{\text{abs.}} - E_{\text{emis.}} = (2S-1)\hbar\omega_0 \quad S = \frac{\mu\omega_0}{2\hbar} (R_1 - R_0)^2$$

$S \equiv$  parámetro de Huang-Rhys ( $R_1 - R_0$ )  $\equiv$  diferencia entre posiciones de los mínimos

ZPL  $\equiv$  transición electrónica pura:  $v = 0 \rightarrow v' = 0$  Su nº de onda se denomina  $k_0$

Energía modo vibracional: cuantización energía vibración molécula  $\equiv k_{\text{modo}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$k_{\text{emi.}}^{\text{abs.}} = k_0 \pm m \cdot k_{\text{modo}}$  Intensidad relativa transición:  $I_{0 \rightarrow m} = e^{-S} S^m / m!$

Evaluate:  $m = 0, 1, \dots$  hasta que  $I \ll$ . Bar diagram  $I$  vs  $k_{\text{abs}}$  (ídem  $k_{\text{emi.}}$ ), width =  $k_{\text{modo}}$

$\Delta E_{\text{Stokes}} = k_{\text{abs.}}^{\text{máx.}} - k_{\text{emi.}}^{\text{máx.}} \uparrow \leftrightarrow (R_1 - R_0) \uparrow \leftrightarrow$  Bandas anchas (típico metales transición)

$\Delta E_{\text{Stokes}} = k_{\text{abs.}}^{\text{máx.}} - k_{\text{emi.}}^{\text{máx.}} \downarrow \leftrightarrow (R_1 - R_0) \downarrow \leftrightarrow$  ZPL (zero phonon line) será la más intensa

Done by: Jorge Acebes Hernández. Complete code on [GitHub](#) and [Overleaf](#) CC BY-NC 4.0

No warranty on material accuracy. Last checked: January 19, 2026

