

Átomos con 1 e⁻
Modelo Bohr: órbitas circulares, energía discreta y cuantizada ($L = n\hbar$), deg: $2n^2$
 $\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \rightarrow r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}, E_n = -Z^2 \frac{Ry}{n^2}, v_n = \frac{n\hbar}{m_e r_n} = \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar}, \nu = \frac{v_n}{2\pi r_n}$
 $\Delta E = h\nu = Z^2 Ry \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ Lyman: $n_f = 1$ Brackett: $n_f = 4$ absorción:
Balmer: $n_f = 2$ Pfund: $n_f = 5$ $n_i < n_f$
Paschen: $n_f = 3$ Temp. baja: $n_i = 1$ free: $n_f \rightarrow \infty$

Átomos hidrogenoides: $Y_l^m(\theta, \phi) \equiv$ arm. esf. (norm.) nodos radiales: $\#n_r = n - l - 1$
 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \hat{U}(\vec{r}) \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi) \quad \Psi = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$
 $n = 0, 1, \dots, \infty$
 \forall 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.:

$dP_{nlm}(\vec{r}) = |\Psi_{nlm}|^2 d^3\vec{r} = |R_{nl}|^2 r^2 dr |Y_l^m|^2 d\Omega$ (parte ang. al \int en esf. = 4π)
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: $P_{nl}(r) \quad P_{nl}(r) dr = r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr \xrightarrow{f_0^{\infty}}$ radio subcapa: $\langle r_{nlm} \rangle$
 $\langle r_{nlm} \rangle = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] > \text{máx}(P_{nl}(r)) = \frac{n^2 a_0}{Z} \equiv$ radio más prob.
 $\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1] \quad \langle \frac{1}{r} \rangle = Z[a_0 n^2]^{-1} \quad \langle \frac{1}{r^2} \rangle = Z^2[a_0 n^3(l + \frac{1}{2})]^{-1}$

$R_{nl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^l$, si $l \neq 0 \Rightarrow P_{nl}(r) \rightarrow 0$ Arm. esf. reales: graficables \rightsquigarrow
 $Y_{l,\cos}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_l^{|m|} + Y_l^{|m|*}) \quad Y_{l,\sin}(\theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_l^{|m|} - Y_l^{|m|*}) \quad m=0$ no cambia

Hamiltoniano estructura fina corrección relativista $\hat{H} = mc^2 + \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}(r) + H_{mv} + H_{S-O} + H_D$
 $H_{\text{masa-vel.}} = H_1 = \frac{-\vec{p}^4}{8m^3 c^2} \Rightarrow \Delta E_1 = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right]$
 $H_{S-O} = H_2 = \frac{e}{2m^2 c^2} \hat{s} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad H_{\text{Darwin}} = H_3 = \frac{e\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 \vec{E} \quad \begin{matrix} \Delta E_2 \text{ ONLY if } l \neq 0 \\ \Delta E_3 \text{ ONLY if } l = 0 \end{matrix}$
 $\Delta E_2 = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2nl(l+1)(l+1/2)} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad \Delta E_3 = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n}$
deg: cada nivel se desdobra en n multipletes de estrucura fina, caracterizados por nl_j
Estructura hiperfina magnética (debido a spin nuclear \hat{I}) $\vec{F} = \vec{J} \oplus \vec{I} \quad m_I = \pm 1/2$

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

Otros: $-E_n \equiv$ E. ioniz. $\hat{U} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \Delta E_{\text{hidrognes}} (\uparrow \downarrow \Delta E)_{\text{fina}, (1,2,3), s=1/2} = E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[\frac{n}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right]$

Momento angular propiedades (m proyec. mom. ang. j) $\hat{J} = \hat{J}_z = \hat{J}_x + \hat{J}_y + \hat{J}_z$
 \forall momento angular \vec{J} t.q. $[\hat{J}^2, H] = [\hat{J}_z, H] = 0 : \quad [\hat{J}_i, \hat{J}_k] = i\hbar \epsilon_{ikl} \hat{J}_l$
 $\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad \hat{J}^2 = \frac{1}{2} [\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+] + \hat{J}_z^2 \quad [\hat{J}_z, \pm] = \pm \hbar \hat{J}_{\pm} \quad [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_z$
 $\hat{J}^2 |j\ m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j\ m\rangle \quad \hat{J}_z |j\ m\rangle = m\hbar |j\ m\rangle \quad \hat{J}_{\pm} |j\ m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j\ m \pm 1\rangle$
 $\hat{\vec{j}} = \hat{\vec{l}} + \hat{\vec{s}} = \vec{l} \oplus s = \{|l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s\rangle$ (pasos de 1) $\hat{j}^2 = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{\vec{l}} \cdot \hat{\vec{s}}$

Átomos con 2 e⁻
 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + H_{e-e} \quad H_{e-e} \equiv H' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$
 $\Psi(q_1, q_2) = \psi(r_1^-, r_2^-) \chi(s_1, s_2) \quad \chi_{\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}}(i) = \alpha(i) \quad \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(i) = \beta(i)$
 $\chi_1 = \alpha(1)\alpha(2) \quad (\uparrow\uparrow) \quad \chi_{2,3} \text{ no son autofuns de } \hat{S} \quad \chi_1 \equiv \chi_{1,1} \quad \chi_2 \equiv \chi_{1,0} \quad \chi_3 \equiv \chi_{1,0} \quad \text{Triplete (S=1, SIM)}$
 $\chi_2 = \alpha(1)\beta(2) \quad (\uparrow\downarrow) \quad \chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_2 + \chi_3]$
 $\chi_3 = \beta(1)\alpha(2) \quad (\downarrow\uparrow) \quad \chi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_2 - \chi_3]$
 $\chi_4 = \beta(1)\beta(2) \quad (\downarrow\downarrow) \quad \chi_{\pm}$ sí son autofuns de \hat{S}
 χ_{\pm} sí son autofuns de \hat{S}
 $\psi(r_1^-, r_2^-) = \psi(r_1^-) \psi(r_2^-) \quad \psi(r_1^-, r_2^-) = \pm \psi(r_2^-, r_1^-) \quad \begin{matrix} + \text{ SIM (estado para)} \\ - \text{ ANTI (estado orto)} \end{matrix}$

Modelo de partículas independientes (M.P.I) Desprecio H_{e-e} . (ídem áts. multi e⁻)
 $\psi_{\pm}^{(0)}(r_1^-, r_2^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1^-) \psi_b(r_2^-) \pm \psi_b(r_1^-) \psi_a(r_2^-)] \quad \psi_k = \psi_{n_i, l_i, m_i} \quad k = a, b = 1, 2$
Para 1s: $\psi_- = 0$,
Energía: $E_{n1,2}^{(0)} = E_{n1} + E_{n2} = -Ry Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \psi_+ = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp \left[\frac{-Z(r_1+r_2)}{a_0} \right]$

Aprox. Campo Central (C.C.) (potenciales centrales, $H_{e-e} \approx 0$)
 $\hat{U}_c^i(r_i) = -\frac{(Z - S(r_i))e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad Z_{ef}^i(r_i) = Z - S(r_i) \quad \begin{matrix} S(r_i) \equiv \text{Parámetro apantallamiento} \\ r \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0 \\ r \rightarrow \infty \Rightarrow S \rightarrow 1 \end{matrix}$
Si $S \equiv$ const.: mismo resultado M.P.I. pero $Z \mapsto Z_{ef} \quad \begin{matrix} E_{1s, nl}^{(0)} = E_{1s} + E_{nl} \\ n \equiv \text{fijo: } \uparrow l \Rightarrow \uparrow E_{nl} \end{matrix}$
REPULSIÓN ELECTRÓNICA (incluyo H_{e-e}): $n, l \equiv$ fijos: $E_{\text{triplet}} < E_{\text{singlet}}$
 $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2$ no conmutan con $H, \quad \vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2, \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ sí conmutan con H
Términos espectrales: $n^{2S+1} L \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \dots \\ S & P & D & F & G & H \dots \end{bmatrix}$ (letra donde pone L)

Método perturbativo $E_0^{(1)} = E_0^{(0)} + \Delta E_0^{(1)}$ para $1s^2 : \Delta E_0^{(1)} = \langle H' \rangle_{\psi_0^{(0)}} = E_0^{(0)} \frac{5}{8} \frac{1}{Z}$
Método variacional $\phi = \psi_{1s}^{Z_{ef}}(r_1) \cdot \psi_{1s}^{Z_{ef}}(r_2) \quad E[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad \frac{\partial E[\phi]}{\partial Z_{ef}} = 0 \Rightarrow$
 \Rightarrow para $1s^2 : Z_{ef}^* = Z - \frac{5}{16} \Rightarrow E_0^{(var)} = 2Ry (Z_{ef}^*)^2 - 2Z Z_{ef}^* + \frac{5}{8} Z_{ef}^*$

Configuraciones Excitadas $1snl : E_{1s, nl}^{(0)} = E_{1s} + E_n \quad \Delta E_{\pm}^{(1)} = J \pm K$ (según ψ_{\pm})
 $J_{nl} = 2Ry \int_0^{\infty} dr r^2 [R_{nl}(r_2)]^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 [R_{10}(r_1)]^2 \quad \begin{matrix} r < = \min(r_1, r_2) \\ r > = \max(r_1, r_2) \end{matrix}$
 $K_{nl} = \frac{2Ry}{2l+1} \int_0^{\infty} dr r^2 [r^2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2)] \int_0^{\infty} dr_1 [r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1)] \quad \begin{matrix} r < \\ r > \end{matrix}$
Principio de Exclusión Pauli : $\mathcal{P}_{ij} \Psi_{ij} = \pm \Psi_{ji} \quad \begin{matrix} + \equiv \text{Bosones} \\ - \equiv \text{Fermiones} \end{matrix}$
spin entero spin semi-entero

Átomos multieletrónicos $\mathcal{H} = H_{\text{cinét}} + H_{\text{pot.nuc.}} + H_{\text{pot.elec.}} + H_{\text{fina}} + H_{\text{hip.fin.}}$
Determinante de Slater $q_j \equiv$ coords. gralizadas (espaciales y spin) $u_k(q_j) \equiv$ fun. onda
 $u_l(q_j) = u_{n_l, l_l, m_{l_l}}(f_j) \chi_{s_l, m_{s_l}}(j) \quad N \equiv n^{\circ} e^- \quad \text{Slater: crea fun.onda ANTISIM}$
 N° dets. Slater = n° comb. posibles (deg.) Entre $\{\}^{(L)}$ desdobles spin, desarrolla comb.

$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} u_{\alpha}(q_1) & u_{\beta}(q_1) & \dots & u_{\omega}(q_1) \\ u_{\alpha}(q_2) & u_{\beta}(q_2) & \dots & u_{\omega}(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{\alpha}(q_N) & u_{\beta}(q_N) & \dots & u_{\omega}(q_N) \end{vmatrix} \quad \begin{matrix} \text{A semeja funs. esp} \\ \text{a } \psi_{\pm} \text{ y sustituye} \\ E = \sum_i E_{n_i} \end{matrix}$

Aprox. Campo Central (C.C.) (potenciales centrales, $H_{e-e} \approx 0$) para e⁻ i-ésimo:
lejos núcleo: $U_C^i(r_i) = -\left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - \frac{(N-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{cerca: } U_C^i(r_i) = -\left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right]$

$E^i = E_{n_i, l_i}^i \quad l_i \equiv$ fijo: $\uparrow n_i \Rightarrow \uparrow E_{n_i, l_i}^i \quad n_i \equiv$ fijo: $\uparrow l_i \Rightarrow \uparrow E_{n_i, l_i}^i$
CONFIG. ELECTR.: $\frac{10}{1s^2} \frac{20}{2s^2 2p^6} \frac{30}{3s^2 3p^6} \frac{48}{4s^2 3d^{10}} \frac{56}{4p^6 5s^2 4d^{10}} \frac{70}{5p^6 6s^2 4f^{14}} \frac{86}{5d^{10} 6p^6}$
[He] [Ne] [Ar] [Kr] [Xe] [Rn]

$E_{\text{config.}} = \Sigma_i E_{n_i} \quad E_{\text{fund.}} = E_{\text{config. fund.}} \quad \text{Config. fund.: aquella que minimice } E$
Deg: subcapa $nl : g_{nl} = 2(2l+1) \quad \text{capa } n : g_n = \Sigma_{l=0}^{n-1} g_{nl} = n^2$
Deg. de equiv.: dada config., n° est. posibles con misma E: $g_i = \binom{2(2l_i+1)}{\chi_i}$, donde ...

χ_i es el n° de e⁻ en la misma subcapa l_i . La deg. total de equiv.: $G = \Pi_i g_i$.
Incluimos H_{e-e}, H_{fina} . Si $H_{e-e} \gg H_{\text{fina}} \rightarrow$ ACOP. L-S, $H_{\text{fina}} \gg H_{e-e} \rightarrow$ ACOP. J-J
ACOP. L-S (Russel-Saunders) \vec{l}_i, \vec{s}_i NO conmutan con $H; \vec{L}, \vec{S}$ SÍ
Términos espectrales: $2S+1 L \xrightarrow{H_{\text{fina}}}$ niveles espectrales: $2S+1 L_J \quad \vec{J}$ conserv, \vec{L}, \vec{S} NO

DEG (entre []): térm:($2L+1$)($2S+1$) nivel:($2J+1$) hf:($2J+1$)($2I+1$) F:($2F+1$)
 $l \neq$ por subcapa: e⁻ no equiv. \rightarrow térms: con \oplus varios e⁻ en misma capa: e⁻ equivs. \rightarrow térms: con tabla
Térm. esp.: tablas a) (solo 2 e⁻) o b) (varios). Simpre cumple Pauli: NO (a \uparrow , a \uparrow) TACHA si $\#$ conf. posib.
NO repitas: (i \uparrow , j \uparrow) = (j \uparrow , i \uparrow) Comprueba deg. equiv. coincide. Desdoble $n l^k = n l g_{n l} - k$ (orden inverso)
Si $n l n' l' (n \neq n')$: find microest. separately y combine con \oplus . Puede \odot (i \uparrow , i \uparrow , j \uparrow) si i's de distintos n.
a) 1ª fila (col): $m_{l_1}(2),$ 2ª fila(col): $m_{l_2}(2).$ Celdas: $(m_{l_1} + m_{l_2}, m_{s_1} + m_{s_2})$. Take máx L, S y run $\{M_L, M_S\}$
b) Posibles $M_S : 1^{\circ}$ fil, $M_L : 1^{\circ}$ col. Celdas: posibles $(m_{l_1} m_{l_2}, \dots, m_{l_n} m_{s_n})$, sumen 1° fil y col. Take y run.
solo necesario 1/4 tabla b) por simetría (inversión spin y/o -) While run no posible tick: corresp. al último L, pero siguiente S. Si $\#$ sig. S, microestado doble, indica (2) delante, deg. $\cdot 2$. Est. fund.: aquel que maximiza:
 $1^{\circ} M_S \quad 2^{\circ} M_L$ (fina según semilleno). Write posibles $m_l m_s$ en capa l, elige χ ests. cumpliendo rules y Pauli.
HUND: 1. Térm.s. $\uparrow S$ (multip) $\downarrow E$ 2. S fijo, $\uparrow L$ $\downarrow E$ 3.Subcapa \geq semi-llena $\downarrow E$ $\downarrow E : \uparrow J$ (inverso) $\downarrow E : \downarrow J$ (normal)
Si llenado semilleno: $\#$ desdoblamiento, todos niveles misma energía p.q. $\tilde{A}=0$ si subcapa semillena ($E \neq E(j)$)

REGLA Landé ($H_{\text{fin}, S-O} : \Delta E_{S-O} = \tilde{A} (J L S) = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad \tilde{A} \equiv c_{\text{acop. S-O}}$)
Indica distintá \tilde{A} en función de n, L, S . Valora $\tilde{A}(\gamma, L, S)$ positiva o negativa según Hund.
ACOPLO j-j \vec{l}_i, \vec{s}_i NO conmutan con H, \vec{J}_i SÍ $\#$ reglas as Hund \rightarrow asemeja deg L-S + mín cuts
deg. térm.: si e⁻ equivs $Y_{j_1} = j_2 \Rightarrow \binom{2j+1}{N}$, 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_i 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: $(j_1, j_2, \dots) \xrightarrow{H_{\text{fina}}}$ niveles espectrales: $(j_1, j_2, \dots) J$
Estructura Hiperfina $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad \Delta E_{\text{h.f.}} = \frac{\mathcal{A} \hbar^2}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$
Otros: Paridad (π): $(-1)^{\sum_i l_i} \quad \begin{matrix} + \text{ par} \\ - \text{ impar} \end{matrix} \quad \text{Indica con ' distintas } \mathcal{A} \text{ en función de } J$

Interacción Radiación Átomo $\Delta E = E_f - E_i \quad \sum_i l_i' - \sum_i l_i = \begin{matrix} \text{par: misma paridad} \\ \text{impar: cambia paridad} \end{matrix}$

Transición en función de λ
Baja temp: absorciones SOLO desde estado con menor E (tanto término como nivel).

	Dipolar Eléctrica (DE)	Dipolar Magnética (DM)	Quadropolar Eléctrica (QE)
Configuraciones (M.P.I: nl)	Prohibido absorciones débiles $\Delta l_k = \pm 1$ $\Delta j = 0, \pm 1$ (0 \rightarrow 0) $\Delta m_s = 0$ $\pi_f = -\pi_i$	$\Delta n = 0$ $\Delta l_k = 0$ $\Delta j = 0, \pm 1$ (0 \rightarrow 0) $\Delta m_j = 0, \pm 1$ $\pi_f = \pi_i$	$\Delta n = 0$ $\Delta l_k = 0, \pm 2$ (0 \rightarrow 0) $\Delta m_l k = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta m_s = 0$ $\pi_f = \pi_i$ $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ ($j + j' \geq 2$)
Términos ($2S+1 L$)	$\Delta L = 0, \pm 1$ (0 \rightarrow 0) $\Delta S = 0$ $\Delta M_L = 0, \pm 1$ $\pi_f = -\pi_i$	$\Delta L = 0$ $\Delta M_L = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ ($L + L' \geq 2$) $\Delta S = 0$ $\Delta M_L = 0, \pm 1, \pm 2$ $\pi_f = \pi_i$
Niveles ($2S+1 L_J$)	$\Delta J = 0, \pm 1$ (0 \rightarrow 0) $\Delta M_J = 0, \pm 1$ $\pi_f = -\pi_i$	$\Delta J = 0, \pm 1$ (0 \rightarrow 0) $\Delta M_J = 0, \pm 1$ $\pi_f = \pi_i$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ($J + J' \geq 2$) $\Delta M_J = 0, \pm 1, \pm 2$ $\pi_f = \pi_i$
Hiperfina	$\Delta F = 0, \pm 1$ (0 \rightarrow 0) $\Delta M_F = 0, \pm 1$ Prohibido: $\Delta L = \Delta S = \Delta J = 0$	$\Delta L = \Delta S = \Delta J = 0$	$\Delta L = \Delta S = \Delta J = 0$

Debo comprobar todas las reglas que se encuentran encima de la columna de tu interacción
*DM, QM puede \exists trans entre niveles aunque $\#$ para términos, y puede \exists trans inter-nivel
 $\uparrow E \uparrow$ línea transición $\downarrow \lambda$ ("↑ ultravioleta") Si \exists trans a $\uparrow \lambda$: valora trans prohibidas

Otros : $E_{\text{posición espectroscópica}} = \Delta E_{\text{trans}} - \Delta E_{SO}$ Da valor de \tilde{A} en función de \hbar^2
tabla j-j), similar a a)

min cuts

Átomos en campos externos ($H_{e-e} \gg H_{SO} \gg H_{hf}, H_{m.v.} \sim H_{DWN} \sim 0, H_{\text{z}^{\text{d}c}} = g_{\mu N} \vec{I} \cdot \vec{B} \sim 0$)
Término Zeeman : $H_Z = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_Z + 2S_Z) \cdot B$ tipo efecto depende de intensidad B
 \bullet Zeeman anómalo/estruct. fina ($\vec{B} < \rightarrow H_{SO} \gg H_Z$) : $2J+1$ subniveles equiespaciados
 $\Delta E_Z^{(1)} = g_J \mu_B B M_J \quad g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ indica M_J del desdoble
 \bullet Zeeman hiperfina ($\vec{B} \ll \rightarrow H_{hf} \gg H_Z$) :
 $\Delta E_Z^{(1)} = g_F \mu_B B M_F \quad g_F = g_J \cdot \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}$
 \bullet Paschen-Back ($\vec{B} > \rightarrow H_Z \gg H_{SO}$) : 1° desdoble (M_L, M_S), 2° corrección ΔE_{SO}
 $\Delta E_{PB}^{(1)} = \mu_B B (M_L + 2M_S) \quad \Delta E_{SO}^{(1)} = \mathcal{A} \hbar M_L M_S$ (diagrama+reglas selecc anexo)
 \bullet Paschen-Back completo ($\vec{B} \gg \rightarrow H_Z \gg H_{e-e}$) : $E = E_n + \mu_B B (m_l + 2m_s)$
 \bullet Campos intermedios ($\vec{B} \sim$): hacer Zeeman y P-B, y join (similar diagrama min cuts)
La transición entre Zeeman y P-B se da alrededor de $B \sim 2 \text{ T}$
Reglas Selección C.M. : $M_J = 0, \pm 1 \Rightarrow \begin{matrix} 0 \rightarrow \text{Líneas } \pi \\ \pm 1 \rightarrow \text{Absorción: líneas } \sigma^{\pm}, \text{ emisión: líneas } \sigma^{\mp} \end{matrix}$
 $\vec{k} \equiv$ vect. onda (dir. prop. luz) $\vec{\varepsilon} \equiv$ vect. prop. luz Siempre: $\vec{k} \perp \vec{\varepsilon}$
 $z \parallel \vec{B} \parallel \vec{k}$: emisión solo $\sigma \quad z \parallel \vec{B} \perp \vec{k}$: $\begin{matrix} z \parallel \vec{\varepsilon} : \text{emisión solo } \pi \\ z \perp \vec{\varepsilon} : \text{emisión solo } \sigma \end{matrix}$

Física molecular: estructura electrónica

Hamiltoniano de moléculas diatómicas

$H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{NN} + U_{eN}$

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

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

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

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

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

Simetrías en moléculas diatómicas:

- Generales: asociadas al nº cuántico $\Lambda = |M_L|$

Λ	0	1	2	3	4	5	6	7	...
Capa(\mathcal{O})	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	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: σ_ν

$\Lambda \neq 0$: deg = 2 : $\pm \Lambda$ (no explicitar) $\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$: 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: $R_z = C_2 \cdot I$

$R_z \mathcal{O} = \mathcal{O} \equiv$ enlazantes $R_z \mathcal{O}^* = -\mathcal{O}^* \equiv$ antienlazantes (g con Λ impar)

Orbitales moleculares (O.M.) : sigue Modelo e⁻ Libres (MeL) $\rightarrow U_{ee} \approx 0$

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

e^- introducidos de 2 en 2 en O.M. σ , 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. σ : tienen carácter \rightarrow solo dan lugar a T.M. Σ^+ Resto O.M. dan lugar a Σ^+, Σ^-

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 Λ 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 $2S+1 \Lambda$

$M_L = \Sigma_i m_{l_i} \quad \lambda = k \rightarrow \pm m_l = \pm k \quad \text{deg O.M.: } \prod_i \binom{\S_i}{\chi_i} \quad \begin{matrix} \S_i = 2 \text{ if } \sigma, 4 \text{ if other O.M.} \\ \chi_i \equiv \text{n}^\circ \text{ e}^- \text{ en orbital} \end{matrix}$

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

- e^- no equivalentes (i.e. O.M. sin superíndices) NO DISCRIMINAR

	$T_a \ (\Lambda_a, S_a)$		Términos resultantes
$T_i \ (\Lambda_i, S_i)$	$\Lambda = \Lambda_i + \Lambda_a$	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{a}}, T_{\mathbf{b}}, \dots$
	$\Lambda = \Lambda_i - \Lambda_a $	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{c}}, T_{\mathbf{d}}, \dots$

If $> 2 \text{ e}^-$, 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^- equivalentes (i.e. O.M. con superíndices): trata e^- no equiv, discrimina AL FINAL

Paridad fun. onda espacial = $-$ Paridad fun. onda spin ·espacial según Λ (Σ según \pm)
 $\uparrow \downarrow \equiv$ impar, $\uparrow \uparrow, \downarrow \downarrow \equiv$ par

If $> 2 \text{ e}^-$, discrimina,, no repeat nº cuánt., e.g. ($\lambda \uparrow, \lambda \downarrow, -\lambda \uparrow$) Trick: $\lambda^k = \lambda^{\S-k}$

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

If orbital completo \rightarrow ignorar (no contribuye, tienen: $\Lambda = 0, S = 0 \Rightarrow 1 \Sigma^+ \equiv$ actúa as identidad)

Configuración electrónica fundamental (moléculas homonucleares, hasta Ne₂):

$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4 (\sigma_u^* 2p)^2$ 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: $\frac{1}{2} [\# \text{e}^- \text{ enlazantes} - \# \text{e}^- \text{ antienlazantes}]$ \uparrow O.E. \uparrow estable

O.E. $< 0 \rightarrow$ moléc. disocia

En moléculas heteronucleares (distintos núcleos) \rightarrow tratamiento similar a homonucleares, pero

- desaparece g, u (\ncong inv. resp. O)
 - ordenamiento específico según molécula

Simetrías en moléculas diatómicas:

- Generales: asociadas al nº cuántico $\Lambda = |M_L|$

Λ	0	1	2	3	4	5	6	7	...
Capa(\mathcal{O})	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	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: σ_ν

$\Lambda \neq 0$: deg = 2 : $\pm \Lambda$ (no explicitar) $\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$: 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: $R_z = C_2 \cdot I$

$R_z \mathcal{O} = \mathcal{O} \equiv$ enlazantes $R_z \mathcal{O}^* = -\mathcal{O}^* \equiv$ antienlazantes (g con Λ impar)

Orbitales moleculares (O.M.) : sigue Modelo e⁻ Libres (MeL) $\rightarrow U_{ee} \approx 0$

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

e^- introducidos de 2 en 2 en O.M. σ , 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. σ : tienen carácter \rightarrow solo dan lugar a T.M. Σ^+ Resto O.M. dan lugar a Σ^+, Σ^-

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 Λ 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 $2S+1 \Lambda$

$M_L = \Sigma_i m_{l_i} \quad \lambda = k \rightarrow \pm m_l = \pm k \quad \text{deg O.M.: } \prod_i \binom{\S_i}{\chi_i} \quad \begin{matrix} \S_i = 2 \text{ if } \sigma, 4 \text{ if other O.M.} \\ \chi_i \equiv \text{n}^\circ \text{ e}^- \text{ en orbital} \end{matrix}$

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

- e^- no equivalentes (i.e. O.M. sin superíndices) NO DISCRIMINAR

	$T_a \ (\Lambda_a, S_a)$		Términos resultantes
$T_i \ (\Lambda_i, S_i)$	$\Lambda = \Lambda_i + \Lambda_a$	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{a}}, T_{\mathbf{b}}, \dots$
	$\Lambda = \Lambda_i - \Lambda_a $	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{c}}, T_{\mathbf{d}}, \dots$

If $> 2 \text{ e}^-$, 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^- equivalentes (i.e. O.M. con superíndices): trata e^- no equiv, discrimina AL FINAL

Paridad fun. onda espacial = $-$ Paridad fun. onda spin ·espacial según Λ (Σ según \pm)
 $\uparrow \downarrow \equiv$ impar, $\uparrow \uparrow, \downarrow \downarrow \equiv$ par

If $> 2 \text{ e}^-$, discrimina,, no repeat nº cuánt., e.g. ($\lambda \uparrow, \lambda \downarrow, -\lambda \uparrow$) Trick: $\lambda^k = \lambda^{\S-k}$

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

If orbital completo \rightarrow ignorar (no contribuye, tienen: $\Lambda = 0, S = 0 \Rightarrow 1 \Sigma^+ \equiv$ actúa as identidad)

Configuración electrónica fundamental (moléculas homonucleares, hasta Ne₂):

$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4 (\sigma_u^* 2p)^2$ 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: $\frac{1}{2} [\# \text{e}^- \text{ enlazantes} - \# \text{e}^- \text{ antienlazantes}]$ \uparrow O.E. \uparrow estable

O.E. $< 0 \rightarrow$ moléc. disocia

En moléculas heteronucleares (distintos núcleos) \rightarrow tratamiento similar a homonucleares, pero

- desaparece g, u (\ncong inv. resp. O)
 - ordenamiento específico según molécula

Simetrías en moléculas diatómicas:

- Generales: asociadas al nº cuántico $\Lambda = |M_L|$

Λ	0	1	2	3	4	5	6	7	...
Capa(\mathcal{O})	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	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: σ_ν

$\Lambda \neq 0$: deg = 2 : $\pm \Lambda$ (no explicitar) $\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$: 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: $R_z = C_2 \cdot I$

$R_z \mathcal{O} = \mathcal{O} \equiv$ enlazantes $R_z \mathcal{O}^* = -\mathcal{O}^* \equiv$ antienlazantes (g con Λ impar)

Orbitales moleculares (O.M.) : sigue Modelo e⁻ Libres (MeL) $\rightarrow U_{ee} \approx 0$

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

e^- introducidos de 2 en 2 en O.M. σ , 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. σ : tienen carácter \rightarrow solo dan lugar a T.M. Σ^+ Resto O.M. dan lugar a Σ^+, Σ^-

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 Λ 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 $2S+1 \Lambda$

$M_L = \Sigma_i m_{l_i} \quad \lambda = k \rightarrow \pm m_l = \pm k \quad \text{deg O.M.: } \prod_i \binom{\S_i}{\chi_i} \quad \begin{matrix} \S_i = 2 \text{ if } \sigma, 4 \text{ if other O.M.} \\ \chi_i \equiv \text{n}^\circ \text{ e}^- \text{ en orbital} \end{matrix}$

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

- e^- no equivalentes (i.e. O.M. sin superíndices) NO DISCRIMINAR

	$T_a \ (\Lambda_a, S_a)$		Términos resultantes
$T_i \ (\Lambda_i, S_i)$	$\Lambda = \Lambda_i + \Lambda_a$	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{a}}, T_{\mathbf{b}}, \dots$
	$\Lambda = \Lambda_i - \Lambda_a $	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{c}}, T_{\mathbf{d}}, \dots$

If $> 2 \text{ e}^-$, 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^- equivalentes (i.e. O.M. con superíndices): trata e^- no equiv, discrimina AL FINAL

Paridad fun. onda espacial = $-$ Paridad fun. onda spin ·espacial según Λ (Σ según \pm)
 $\uparrow \downarrow \equiv$ impar, $\uparrow \uparrow, \downarrow \downarrow \equiv$ par

If $> 2 \text{ e}^-$, discrimina,, no repeat nº cuánt., e.g. ($\lambda \uparrow, \lambda \downarrow, -\lambda \uparrow$) Trick: $\lambda^k = \lambda^{\S-k}$

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

If orbital completo \rightarrow ignorar (no contribuye, tienen: $\Lambda = 0, S = 0 \Rightarrow 1 \Sigma^+ \equiv$ actúa as identidad)

Configuración electrónica fundamental (moléculas homonucleares, hasta Ne₂):

$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4 (\sigma_u^* 2p)^2$ 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: $\frac{1}{2} [\# \text{e}^- \text{ enlazantes} - \# \text{e}^- \text{ antienlazantes}]$ \uparrow O.E. \uparrow estable

O.E. $< 0 \rightarrow$ moléc. disocia

En moléculas heteronucleares (distintos núcleos) \rightarrow tratamiento similar a homonucleares, pero

- desaparece g, u (\ncong inv. resp. O)
 - ordenamiento específico según molécula

Simetrías en moléculas diatómicas:

- Generales: asociadas al nº cuántico $\Lambda = |M_L|$

Λ	0	1	2	3	4	5	6	7	...
Capa(\mathcal{O})	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	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: σ_ν

$\Lambda \neq 0$: deg = 2 : $\pm \Lambda$ (no explicitar) $\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$: 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: $R_z = C_2 \cdot I$

$R_z \mathcal{O} = \mathcal{O} \equiv$ enlazantes $R_z \mathcal{O}^* = -\mathcal{O}^* \equiv$ antienlazantes (g con Λ impar)

Orbitales moleculares (O.M.) : sigue Modelo e⁻ Libres (MeL) $\rightarrow U_{ee} \approx 0$

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

e^- introducidos de 2 en 2 en O.M. σ , 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. σ : tienen carácter \rightarrow solo dan lugar a T.M. Σ^+ Resto O.M. dan lugar a Σ^+, Σ^-

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 Λ 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 $2S+1 \Lambda$

$M_L = \Sigma_i m_{l_i} \quad \lambda = k \rightarrow \pm m_l = \pm k \quad \text{deg O.M.: } \prod_i \binom{\S_i}{\chi_i} \quad \begin{matrix} \S_i = 2 \text{ if } \sigma, 4 \text{ if other O.M.} \\ \chi_i \equiv \text{n}^\circ \text{ e}^- \text{ en orbital} \end{matrix}$

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

- e^- no equivalentes (i.e. O.M. sin superíndices) NO DISCRIMINAR

	$T_a \ (\Lambda_a, S_a)$		Términos resultantes
$T_i \ (\Lambda_i, S_i)$	$\Lambda = \Lambda_i + \Lambda_a$	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{a}}, T_{\mathbf{b}}, \dots$
	$\Lambda = \Lambda_i - \Lambda_a $	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{c}}, T_{\mathbf{d}}, \dots$

If $> 2 \text{ e}^-$, 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^- equivalentes (i.e. O.M. con superíndices): trata e^- no equiv, discrimina AL FINAL

Paridad fun. onda espacial = $-$ Paridad fun. onda spin ·espacial según Λ (Σ según \pm)
 $\uparrow \downarrow \equiv$ impar, $\uparrow \uparrow, \downarrow \downarrow \equiv$ par

If $> 2 \text{ e}^-$, discrimina,, no repeat nº cuánt., e.g. ($\lambda \uparrow, \lambda \downarrow, -\lambda \uparrow$) Trick: $\lambda^k = \lambda^{\S-k}$

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

If orbital completo \rightarrow ignorar (no contribuye, tienen: $\Lambda = 0, S = 0 \Rightarrow 1 \Sigma^+ \equiv$ actúa as identidad)

Configuración electrónica fundamental (moléculas homonucleares, hasta Ne₂):

$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4 (\sigma_u^* 2p)^2$ 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: $\frac{1}{2} [\# \text{e}^- \text{ enlazantes} - \# \text{e}^- \text{ antienlazantes}]$ \uparrow O.E. \uparrow estable

O.E. $< 0 \rightarrow$ moléc. disocia

En moléculas heteronucleares (distintos núcleos) \rightarrow tratamiento similar a homonucleares, pero

- desaparece g, u (\ncong inv. resp. O)
 - ordenamiento específico según molécula

Simetrías en moléculas diatómicas:

- Generales: asociadas al nº cuántico $\Lambda = |M_L|$

Λ	0	1	2	3	4	5	6	7	...
Capa(\mathcal{O})	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	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: σ_ν

$\Lambda \neq 0$: deg = 2 : $\pm \Lambda$ (no explicitar) $\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$: 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: $R_z = C_2 \cdot I$

$R_z \mathcal{O} = \mathcal{O} \equiv$ enlazantes $R_z \mathcal{O}^* = -\mathcal{O}^* \equiv$ antienlazantes (g con Λ impar)

Orbitales moleculares (O.M.) : sigue Modelo e⁻ Libres (MeL) $\rightarrow U_{ee} \approx 0$

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

e^- introducidos de 2 en 2 en O.M. σ , 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. σ : tienen carácter \rightarrow solo dan lugar a T.M. Σ^+ Resto O.M. dan lugar a Σ^+, Σ^-

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 Λ 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 $2S+1 \Lambda$

$M_L = \Sigma_i m_{l_i} \quad \lambda = k \rightarrow \pm m_l = \pm k \quad \text{deg O.M.: } \prod_i \binom{\S_i}{\chi_i} \quad \begin{matrix} \S_i = 2 \text{ if } \sigma, 4 \text{ if other O.M.} \\ \chi_i \equiv \text{n}^\circ \text{ e}^- \text{ en orbital} \end{matrix}$

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

- e^- no equivalentes (i.e. O.M. sin superíndices) NO DISCRIMINAR

	$T_a \ (\Lambda_a, S_a)$		Términos resultantes
$T_i \ (\Lambda_i, S_i)$	$\Lambda = \Lambda_i + \Lambda_a$	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{a}}, T_{\mathbf{b}}, \dots$
	$\Lambda = \Lambda_i - \Lambda_a $	$S = S_i \oplus S_a$	$T_{\mathbf{c}}, T_{\mathbf{d}}, \dots$

If $> 2 \text{ e}^-$, acople 2, resultado en sucesivas filas T_i y se acopla con otro, así iterativamente</

