

# Acoplamiento LS y JJ <sup>(Russell-Saunders)</sup>

$$- H_c = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \overline{V}(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N h_i$$

$$1s^2 2s^2 2p^4$$

$$\sum_{i=1}^N (n_i l_i)$$

$$E = \sum E_{n_i l_i}$$

promedio angular de potencial HF

[ Nota: para capas cerradas  
 $\overline{V}(\vec{r}) = \overline{V}(r)$   
 $\overline{V}''(r)$  ]

- Correcciones a campo central

$$H_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z}{r_i} + \overline{V}(r_i) \right)$$

-  $H_1$  toma en cuenta efectos de correlaciones ("beyond mean field").

- Del orden 1% de la energía

-  $H_2$  no toma en cuenta efectos relativistas.

- Además podemos considerar interacciones espín-órbita

$$H_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad \left| \quad \xi(\vec{r}) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\overline{V}(r)}{dr} \right.$$

- En  $H_{so}$  sólo contribuyen los sumandos de subcapas incompletas.

- A los  $e$  de subcapas incompletas se les llama "ópticamente activos".

Vamos a considerar este Hamiltoniano.

$$H = H_c + \underbrace{H_1 + H_{so}}_{\text{Perturbaciones}}$$

Para un sistema aislado el momento angular total es una cantidad conservada

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i + \vec{S}_i = \sum_{i=1}^N \vec{J}_i = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i + \sum_{i=1}^N \vec{S}_i = \vec{L} + \vec{S}$$

Eigenestados de  $H_c \rightarrow$  configuraciones electrónicas  $\gamma$

Observación  $\langle \gamma' | H_1 | \gamma' \rangle \ll | \langle \gamma' | H_1 | \gamma \rangle - \langle \gamma' | H_1 | \gamma' \rangle |$

$$\langle \gamma' | H_{so} | \gamma' \rangle \ll | \langle \gamma' | H_{so} | \gamma \rangle - \langle \gamma' | H_{so} | \gamma' \rangle |$$

Así nos podemos concentrar en los efectos de las perturbaciones en configuraciones específicas.

Tenemos 3 casos importantes

$$|H_1| \gg |H_{so}|$$

más frecuente  
átomos ligeros

Acoplamiento LS

$$|H_1| \sim |H_{so}|$$

acoplamiento  
intermedio

$$|H_1| \ll |H_{so}|$$

átomos pesados  
ionizado

Acoplamiento JJ

# Acoplamiento LS (Russell-Saunders)

Cuando  $|H_1| \gg |H_{so}|$

- En  $H_c$  hay degeneración en  $m_l$  y  $m_s$  para  $l$  electrón
- $H_1$  va a quitar parcialmente esta degeneración

- Simetrías de  $H_c + H_1 = H_{c1}$ :
  - $H_{c1}$  conmuta con  $L^2, S^2$
  - e.v. se etiquetan con  $L, S$

- En  $H_c$ , dada  $l$  cuántos eds. degenerados hay?

- Dado  $l$  ¿Cómo determinamos los  $L$  y  $S$  que son compatibles tomando en cuenta

- Suma de momentos angulares
- Principio de exclusión de Pauli

?

• Para una subcapa  $l$  cerrada  
-  $2(2l+1)$  estados ocupados

$$M_L = \sum_{m_l=-l}^l m_l = 0 \quad M_S = \sum m_s = 0$$

$$\Rightarrow L=0 \quad \text{y} \quad S=0$$

term symbol  $^{2S+1}L$  : Para capa cerrada  $^1S$   
símbolo espectroscópico  
término espectroscópico

Las subcapas cerradas no contribuyen al momento angular total.

• Para subcapas incompletas ( $e^-$  no equivalentes)

• Electrones en subcapas distintas

- pueden tener los demás # cuánticos iguales y seguir cumpliendo Pauli

- Solo hace falta usar reglas de sumas de momento angular.

$$\text{Para } 2 e^- \quad |l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \quad |s_1 - s_2| \leq S \leq |s_1 + s_2|$$

Ejemplos

$$np \ n'p: \quad l_1=1, \ l_2=1, \ s_1=\frac{1}{2}, \ s_2=\frac{1}{2}$$
$$L=0, 1, 2 \quad S=0, 1$$

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

Ejemplo 2:

$$n^1 p^1 n^2 d: l_1=1, l_2=1, l_3=2, s_i=\frac{1}{2}$$

$$(3P + d) \quad L = 1, 2, 3 \quad S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

Los términos posibles:

$${}^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^4S, {}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G$$

$$2 \quad 4 \quad 6 \quad 4 \quad 2 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 2 \quad 1$$

Ejemplo 3:  $n s^1 p^1: l_1=0, l_2=1$

$$L = 1, S = 0, 1$$

${}^1P \quad {}^3P$   
( $e^-$  equiv.)

o Electrones en misma subcapa

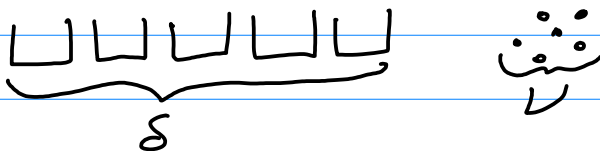
- Pauli importa (más bien la antisimetrización de la función de onda)
- Ingenuamente para  $n s^2: {}^1S, {}^3S$  <sup>Pauli</sup>

$$|s=0, m_s=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \right.$$

por paridad de parte espacial estos no se pueden ocupar.

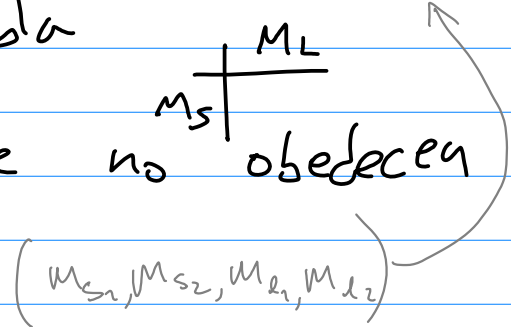
- Si hay  $\delta$  estados posibles y  $\nu$  electrones:



- Sin Pauli  $\delta^\nu$  configuraciones
- Con Pauli  $\binom{\delta}{\nu} = \frac{\delta!}{\nu!(\delta-\nu)!}$  configuraciones

- De las  $\delta^v$  configuraciones posibles hay que excluir las que no obedecen Pauli para encontrar las  $\binom{\delta}{v}$  configuraciones posibles.

- Escribir todos los microestados y hacer una tabla y quitar los que no obedecen Pauli.



Ejemplo:  $np^2$

Recordemos para electrones en distinta subcapa.

si se cuentan multiplicidades

$np^1 n'p^1: l_1=1, l_2=1, s_1=\frac{1}{2}, s_2=\frac{1}{2}$   
 $L=0, 1, 2 \quad S=0, 1$

$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \quad -1 \ 0 \ 1$   
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \downarrow$   
 $m_{s1} \ m_{s2} \ m_{l1} \ m_{l2}$

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

Sin Pauli  
 Con Pauli=15

no se cuentan multiplicidades

$M_S \backslash M_L$	-2	-1	0	1	2
1	<del><math>\uparrow\uparrow</math></del>	$\uparrow\uparrow$	<del><math>\uparrow\uparrow</math></del>	$\uparrow\uparrow$	<del><math>\uparrow\uparrow</math></del>
0	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
-1	<del><math>\downarrow\downarrow</math></del>	$\downarrow\downarrow$	<del><math>\downarrow\downarrow</math></del>	$\downarrow\downarrow$	<del><math>\downarrow\downarrow</math></del>

$v=2$   
 $\delta=6$   
 $2(2l+1)$   
 $\delta^v=36$   
 $\binom{\delta}{v}=15$

$M_S = m_{s1} + m_{s2}$   
 $M_L = m_{l1} + m_{l2}$   
 $m_{s1} = -\frac{1}{2} \quad m_{s2} = -\frac{1}{2}$   
 $m_{l1} = -1 \quad m_{l2} = -1$   
 $m_{l1} = -1 \ 0 \ 1$   
 $\uparrow = (m_s = \frac{1}{2})$   
 $\downarrow = (m_s = -\frac{1}{2})$

	$M_L$				
$M_S$	-2	-1	0	1	2
1	0	1	1	1	0
0	1	2	3	2	1
-1	0	1	1	1	0

$L=2, S=0$     $L=1, S=1$     $L=0, S=0$   
 ${}^1D$     ${}^3P$     ${}^1S$   
 $\downarrow$     $\downarrow$     $\downarrow$   
 $00000$     $01110$     $00000$   
 $= 11111 + 01110 + 00100$   
 $00000$     $01110$     $00000$

- Como no hay  $M_L = -2, M_S = 1$  esto descarta  $L=2, S=1$   ${}^3D$

- El término espectroscópico

$2S+1$  L corresponde a

$$2S+1 \left\{ \begin{array}{c} 1 \ 1 \ \dots \ 1 \\ \vdots \\ 1 \ \dots \ 1 \end{array} \right.$$

$2L+1$

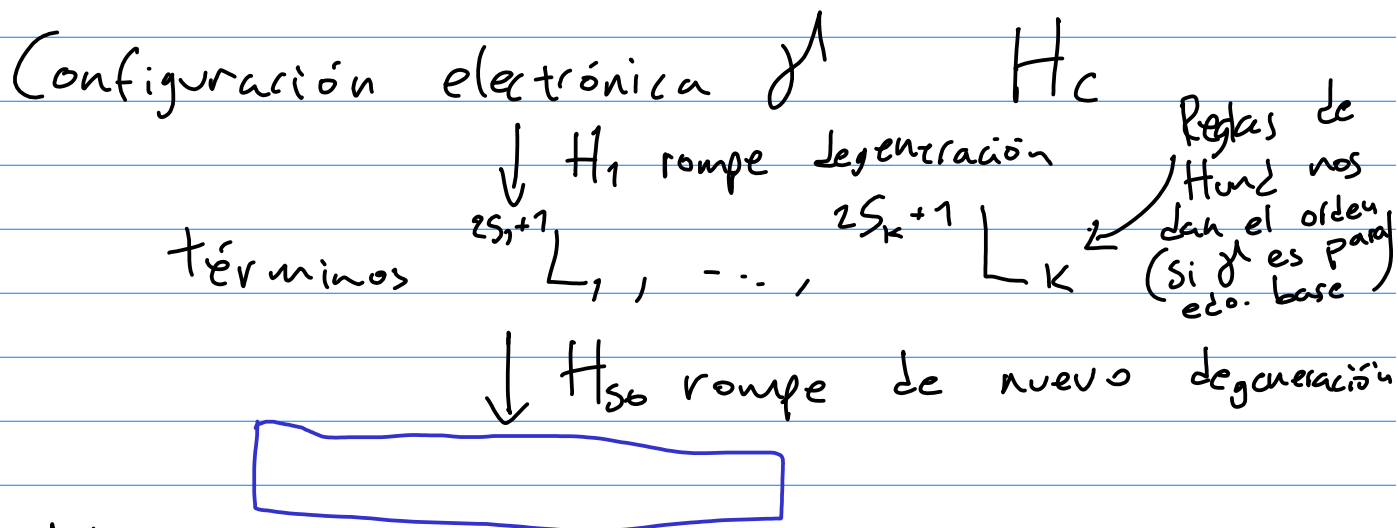
o.o De los términos espectroscópicos posibles obtenidos con suma de m.a. sólo  ${}^1D, {}^3P$  y  ${}^1S$  son compatibles con el principio de exclusión de Pauli.

- Combinación de e equivalentes y no equiv.
  - Determinar los términos para cada grupo de equiv.
  - Sumar con reglas de m.a. los términos no equiv.
  - Sumar con reglas de m.a. los grupos.

- Las reglas de Hund son reglas empíricas de cómo se ordenan las perturbaciones  $H_1$  en energía para la configuración electrónica del estado base

I) Mayor  $S \Rightarrow$  menor Energía

II) Para  $S$  dado: mayor  $L \Rightarrow$  menor  $E$



- Ahora consideramos la segunda perturbación:  $H_{so}$

$$H = H_c + H_1 + H_{so} \quad \text{ya no conmuta con } \vec{L} \text{ y } \vec{S} \\ \text{pero aún con } \vec{J}$$

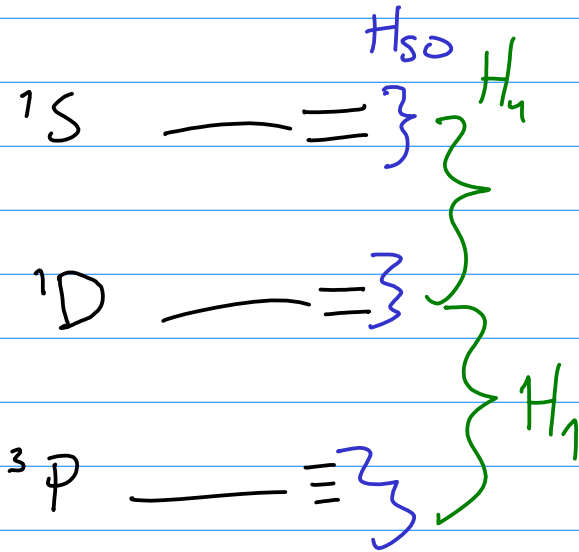
$(2L+1)(2S+1)$   
 $\downarrow$

- La degeneración de  $2S+1 L$  se quita parcialmente por  $H_{so}$ .



- Como  $|H_{so}| \ll |H_1|$

La separación entre los  $^{2s+1}L_J$  es menor <sup>variando J</sup> que entre los  $^{2s+1}L$  <sub>variando L</sub>



- Hay que diagonalizar  $H_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$

$$\langle \gamma L M_L S M_S | H_{so} | \gamma' L' M'_L S' M'_S \rangle$$

Para cada término espectroscópico

- De acuerdo con el teorema de Wigner-Eckart (Ver Cohen-Tannoudji Dx (Vol II) mecánica cuántica)

$$\langle \gamma L M_L S M_S | H_{so} | \gamma' L' M'_L S' M'_S \rangle = \bar{A} \langle \gamma L M_L S M_S | \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma' L' M'_L S' M'_S \rangle$$

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i = \sum \vec{L}_i$$

$\vec{L}$  es en capas incompletas  $\leftarrow$  ópticamente activos

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i = \sum \vec{S}_i$$

$\vec{S}$  ópticamente activos

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \rightarrow |l s J m_J\rangle$$

En esta base  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  se diagonaliza fácilmente

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2} \bar{A} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

¿En cuántos niveles se puede separar un nivel etiquetado por  $2s+1 L$ ?

En tantos niveles como valores posibles de  $J$ .

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

Hay una tercera regla de Hund empírica

Dados  $L$  y  $S$ :  $\bar{A} > 0$  si la capa está menos llena que la mitad

$\bar{A} < 0$  si la capa está más llena que la mitad

# Acoplamiento JJ

$$\text{Si } |H_{so}| \gg |H_1|$$

$$- |H_{so}| \sim Z^4 \quad |H_1| \sim Z$$

i.e. JJ importa para átomos más pesados

- JJ ocurre principalmente en átomos pesados y muy ionizados.

○ Paso 1: Tomar  $H_{so}$  como perturbación

$$H = H_c + H_{so} = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i = \sum_{i=1}^N \tilde{h}_i$$

No hay términos que acoplen los grados de libertad de distintos electrones.

⇒ El problema es separable.

$$H_c \xrightarrow{\text{niveles de energía}} E = \sum E_{n_i l_i} \rightarrow \{ (n_i l_i) \}_{i=1}^N$$

determina la energía del sistema.

Los términos  $\xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$  rompen la degeneración del nivel  $E_{n_i l_i}$  en  $j_i$  estados

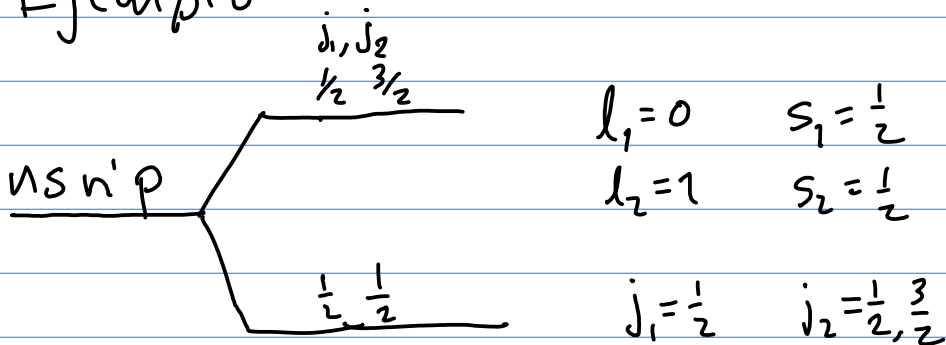
$$E = \sum E_{n_i l_i j_i} \quad |l_i - s| \leq j_i \leq l_i + s$$

La energía del sistema está dada por  $\{ (n_i l_i j_i) \}_{i=1}^N$

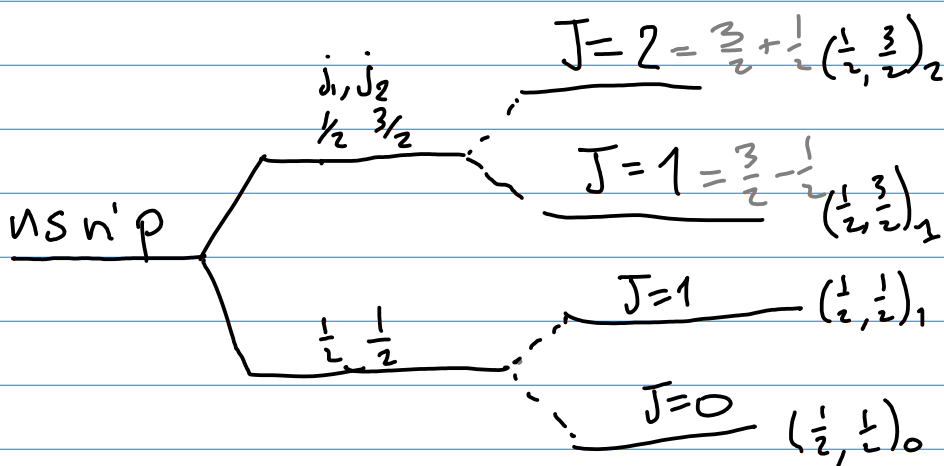
Los términos espectroscópicos en acoplamiento JJ tienen la forma

$$\{ (j_i) \}_{\substack{\text{ópticamente} \\ \text{activos}}}$$

Ejemplo



Segundo paso: Considerar  $H_1$  los niveles etiquetados por  $\{ (n_i, l_i, j_i) \}_{i=1}^N$  se dividen en estados etiquetados por  $J$  pues  $J$  es una constante de mov.



Término espectroscópico completo JJ  $(j_1, \dots, j_n)_J$   
 ópticamente activos