# ÀTOMS

▶ <u>Objectiu</u>: Descripció qualitativa dels <u>estats estacionaris</u> dels àtoms polielectrònics.

- Els estats estacionaris estan descrits per l'energia <u>E</u> i totes les magnituts físiques <u>X</u> compatibles amb <u>E</u>. ⟶ aleshores:

▶ <u>Mètode</u>: 
- <u>Assumim</u>: $\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{z}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}$
- <u>Estudiem</u>: $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{X}]$

## <u>Commutació</u> $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}_{ke}]$

$$\hat{P}_{ke}(\hat{\mathcal{H}} \psi) = (\hat{P}_{ke} \hat{\mathcal{H}})(\hat{P}_{ke} \psi) = \hat{\mathcal{H}} (\hat{P}_{ke} \psi) \Rightarrow [\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}_{ke}] = 0$$

- <u>Equació autovalors $\hat{P}_{ke}$</u>: $\hat{P}_{ke} \psi = \lambda \psi$ ; però $\hat{P}_{ke}^2 = 1 \Rightarrow \boxed{\lambda^2 = 1}$

→ $\lambda = +1$ bosó e.g. fotons
→ $\lambda = -1$ fermió ⟷ <u>Principi Pauli: Antisimetria</u>

- <u>Cas particular de partícules independents</u> $\left( \hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \hat{h}(i) \right)$

⇒ funció antisimètrica = determinant Slater → equival a versió "naive" del principi de Pauli: "Dos electrons no poden tenir iguals tots els seus números quàntics".

## <u>Commutacions</u> $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2]$, $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z]$

▶ $\hat{\mathcal{H}}$ no inclou variables d'espin ⇒ $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z] = 0$

- Aleshores: $\Psi = \Phi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3 \ldots \vec{r}_N) \cdot \Sigma(\sigma_1, \sigma_2 \ldots \sigma_N)$ → 
$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}} \Phi = E \Phi \\ \hat{S}^2 \Sigma = S(S+1)\hbar^2 \Sigma \\ \hat{S}_z \Sigma = M_S \hbar \Sigma \end{cases}$$

FUNCIÓ PRÒPIA D'ESPIN

Ppi Pauli → Antisimètrica ⟹
- SIM ⊗ ANTI
- ANTI ⊗ SIM
- etc.

▶ Funcions pròpies d'espin: *Multiplicitat: 2S+1*
"Branchig diagram"
CONSTRUCCIÓ

## Commutacions $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2]$, $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z]$

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i h(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad ; \quad h(i) \text{ hidrogenoide } \begin{cases} [\hat{\ell}_{zi}, h(i)] = 0 \\ [\hat{\ell}_i^2, h(i)] = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{\ell}_{zi} = -i\hbar\,( x_i\, \partial/\partial y_i - y_i\, \partial/\partial x_i) \\ r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \end{cases}$$

- Comprovem que: $\left[\hat{\ell}_{zi}, 1/r_{ij}\right] = -i\hbar \dfrac{y_i x_j - x_i y_j}{r_{ij}^{\,3}}$
- Comprovem que: $\left[(\hat{\ell}_{zi} + \hat{\ell}_{zj}), 1/r_{ij}\right] = 0$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} = \left[\hat{L}_z, \sum_{i>j} 1/r_{ij}\right] = 0$$

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z] = 0 \quad ; \quad [\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2] = 0$$

Analog $\left[L_x, \sum_{i>j} 1/r_{ij}\right] = 0$

$$\boxed{\begin{aligned} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}^2] &= 0 \\ [\hat{\mathcal{H}}, \hat{L}_z] &= 0 \end{aligned}}$$

---

## Termes electrònics

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}} \text{ commuta amb } \hat{L}^2 \; \hat{L}_z \; \hat{S}^2 \; \hat{S}_z \\ \text{n}^{\text{os}} \text{ quàntics} \longrightarrow L \; M_L \; S \; M_S \\ \oplus \text{ Principi PAULI } [\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}_{KL}] = 0 \end{cases}$$

- Si $\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}(i) + \cancel{\sum_{i>j} 1/r_{ij}}$ $\quad n_i\, \ell_i\, m_i\, s_i \longrightarrow$ configuració electrònica
  $0$
- Si incloc $\sum_{i>j} 1/r_{ij} \longrightarrow (L\; M_L\; S\; M_S) \longrightarrow$ terme electrònic

  $\longrightarrow$ també: $(J\; M_J\; L\; S)$

$$\boxed{{}^{2S+1}X_J}$$

## Interacció espin-orbital $\hat{\mathcal{H}}_{s.o.}$

- Si $\hat{\mathcal{H}}_{s.o.} \approx 0 \longrightarrow \left\{ {}^{2S+1}X_{J_i} \right\}_{i=1,2,3\ldots}$ degenerats
- CAS CONTRARI: $\begin{cases} \text{Desdoblament d'energies segons } J_i \text{ (àtoms lleugers)} \\ \text{Pertorbació forta en àtoms pesants.} \end{cases}$