

APLICACION DE LOS METODOS MECANOCUANTICOS
AL ESPECTRO DE EMISION DEL Ca I

C. BLUME *

M. EWERT **

RESUMEN

Hemos reestudiado las asignaciones del espectro de emisión del Ca I mediante el cálculo de los valores de las integrales radiales $F(k)$, $G(k)$ y $\zeta(n, l)$ a partir de los valores experimentales para todas las series con un número suficiente de términos. En general, las asignaciones de Moore están en mejor acuerdo que las de Risberg con las previsiones teóricas.

ABSTRACT

The assignments of the terms of the emission spectrum of Ca I were critically studied from the quantum mechanical view point by calculating the values of the radial integrals $F(k)$, $G(k)$ and $\zeta(n, l)$ from the experimental data for all series with a sufficient number of known terms. In general, Moore's assignments satisfy more closely the theoretical requirements than those of Risberg.

* Parte de su Tesis para optar al título de Químico en la U. N.

** Profesor Asociado, Sección de Fisicoquímica, Departamento de Química, Universidad Nacional.

En general, el único método aplicable hasta la fecha para estudiar la estructura de un espectro consiste en la aplicación sistemática del principio de combinación de Ritz y el cálculo de las fórmulas de las series. Como control indirecto, se consideran las intensidades de las líneas, la comparación con los espectros del mismo elemento ionizado y finalmente con los espectros de las series isoelectrónicas. Si bien es cierto que este modo de proceder ha dado resultados satisfactorios en la mayoría de los casos, en particular para los niveles más bajos, caracterizados por diferencias apreciables entre los valores de sus energías, las dificultades y las incertidumbres crecen a medida que estas diferencias tienden a disminuir e igualarse en las distintas series. Por esto, aprovechando el aumento de precisión y de sensibilidad de los equipos actuales, se está revisando con frecuencia parte o la totalidad de las asignaciones espectrales.

El problema presenta otro aspecto no menos importante. En efecto, los resultados del cálculo teórico de los niveles de energía atómicos mediante el método más preciso disponible actualmente, el de Hartree Fock, tienen necesariamente que ser comparados con los resultados experimentales, es decir, con los niveles energéticos espectroscópicos. Por supuesto, la comparación exige que los niveles experimentales sean determinados con la mayor precisión posible y sin ambigüedad. Es entonces evidente el interés de las revisiones señaladas en el párrafo anterior, al mismo tiempo que sería altamente deseable disponer de un método independiente para controlar las asignaciones. El trabajo (1) cuyos resultados resumimos en la presente nota, tiene precisamente por objeto averiguar la posibilidad de la aplicación de las fórmulas cuánticas como método de control independiente.

2. La teoría cuántica de los espectros puede desarrollarse con bastante profundidad, pero, como en la mayoría de los problemas cuánticos, los principios generales no permiten explicitar las funciones radiales, que dependen esencialmente de la forma que se dé al potencial electrostático del átomo. Por eso, desde los trabajos de Slater (2) y de Condon y Shortley (3), se acostumbra considerar estas integrales como parámetros del sistema y se las calcula a partir de los niveles experimentales. Estas integrales son: $F(k)$, la integral de interacción electrostática de Coulomb; $G(k)$, la integral de intercambio, y ξ_n , la función radial de la interacción spin-órbita. Cada una de ellas es función de los números cuánticos n y l . Además, gozan de algunas propiedades generales que podemos utilizar para realizar nuestro objetivo: $F(k)$ es una función creciente

de n (tomando el estado fundamental como cero) mientras que $G(k)$ es una función decreciente; además ambas son esencialmente positivas.

En consecuencia, la presencia de anomalías en las curvas $F(k)$ o $G(k)$ versus n , o los cambios de signo de estos parámetros, indicarán bien sea asignaciones dudosas o desplazamiento de los niveles debido a interacciones de configuración. No sobra decir que es costumbre general atribuir las irregularidades observadas a dicha interacción de configuración: ésta explica perfectamente el cambio de signo por ejemplo, y como no existen métodos simples de calcular cuantitativamente este efecto, es claro que se tiene con ello un argumento fácil para interpretar todas las anomalías observadas en los espectros, aún las que puedan resultar de una asignación dudosa. Por otra parte, no se puede desechar esta explicación, los espectros sí presentan en muchos casos perturbaciones debidas a interacciones de configuración. Discutiremos en seguida un caso característico.

3. Hemos comprobado mediante el método de Edlén (4) que las configuraciones $4snp$, $4snd$, $4snf$ y $4p^2$ satisfacen las condiciones de acoplamiento LS. Los datos correspondientes se encuentran en el Cuadro 1.

CUADRO 1
Valores de ξ

(El valor de ξ es $= \pm 1$ para un acoplamiento LS puro).

Configuración	Términos	ξ
4snp	4^3P_0	-0,9998
	4^3P_1	-0,999
	4^3P_2	-0,963
	4^1P_1	-0,988
4snd	3^3D_1	-1,001
	3^3D_2	-0,981
	3^3D_3	-0,952
	3^1D_2	0,981
4snf	4^3F_3	-0,996
	4^3F_4	-0,991
	4^1F_4	0,995
4p ²	1S_0	0,965
	1D_2	-0,170 (Valor para LS puro: -0,2)
	3P_2	-0,909
	3P_1	-0,945
	3P_0	-0,965

En relación con la interacción spin-órbita hacemos notar la disminución sistemática de $\zeta(n, l)$ al pasar de un electrón p a un electrón f:

TABLA 2

Configuración	$\zeta(n, l)$ (en cm^{-1})
4s4p	105,36
4s3d	14,177
3d5s	7,785
4s4f	0,232
4p ²	106,44

4. Interacción de Configuración.

La configuración 4snd conduce a los términos ¹D y ³D, cuyas energías están dadas por:

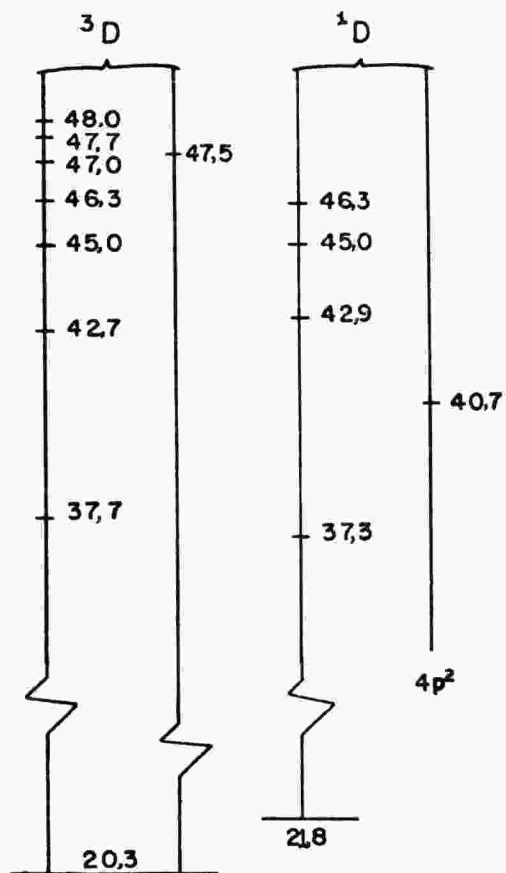
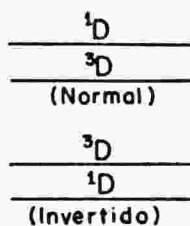
$$E(^1D) = F^{(0)} + G^{(2)}$$

$$E(^3D) = F^{(0)} - G^{(2)}$$

Puesto que las integrales son esencialmente positivas, el singulete posee una energía superior a la del triplete, y en el diagrama de energía la posición relativa de los dos niveles viene dada por el esquema adjunto. Una inversión de esta posición corresponde a valores negativos de $G^{(2)}$ y se atribuye a una interacción de configuración. En el caso del Ca I, dos configuraciones satisfacen las condiciones teóricas de paridad y de momento angular total para que este efecto se produzca: 3dns perturba el triplete y podría perturbar los términos superiores del singulete, en la actualidad desconocidos, mientras que uno de los términos (¹D) de 4p² interactúa con el singulete. El esquema de la página siguiente ilustra estos hechos.

Es de observar que, de producirse las perturbaciones, el espectro observado conduce únicamente a los niveles desplazados y en las condiciones usuales de excitación no es posible determinar la magnitud de la interacción.

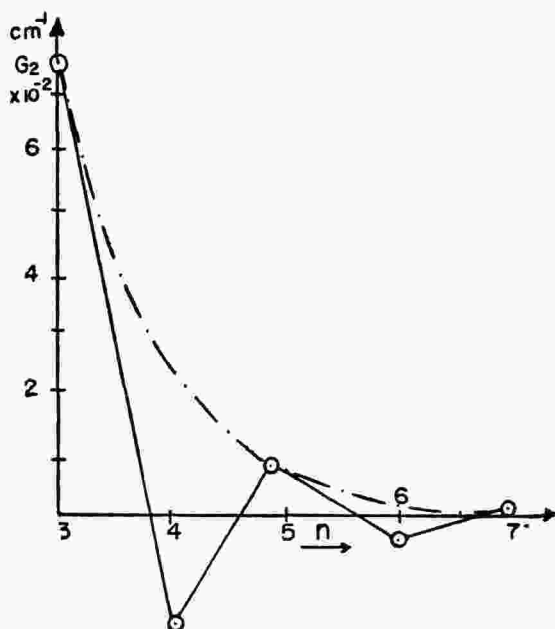
E ↑



(4s3d)

valores en $cm^{-1} \times 10^{-3}$

Cuando calculamos $G^{(2)}$ para $4snd$ de acuerdo a las asignaciones admitidas actualmente, obtenemos una alternancia del signo de esta integral, como se observa en el diagrama adjunto. Un análisis cualitativo, de acuerdo a la teoría de perturbaciones, permite explicar satisfactoriamente la alternancia de los signos para $n = 4$ y 5 , más no para $n = 6$, donde los efectos simultáneos de $3d5s$ y $4p^2$ deberían conducir a una posición normal.



Si suponemos que $4s3d \ ^1D$ no está afectado por la perturbación, debido a la distancia apreciable (18870 cm^{-1}) que separa los dos niveles, podemos obtener una estimación muy aproximada de los desplazamientos sufridos por $4s4d$ y $4s6d$ si trazamos una curva continua por los puntos correspondientes a los valores positivos de $G^{(2)}$. Esto permite estimar los valores de esta integral para $n = 4$ y 6 , y a partir de estos valores obtener una posición aproximada de los niveles no perturbados y de las diferencias entre los singuletes y tripletes. La tabla 3 reseña los valores obtenidos (en cm^{-1}).

TABLA 3

Valores estimados de las posiciones corregidas de los niveles para 4snd:

n	1D	3D	δ
3	21850	20350	1500
4	38248	37753	495
5	42919	42745	175
6	44580	44051	30
7	46308	46303	5

Para comprobar la validez de la operación anterior sería necesario calcular los niveles energéticos no perturbados y luego aplicar la teoría de perturbación. ¡Sería un proyecto bastante ambicioso!

Podemos concluir este párrafo de la manera siguiente:

- a. Las asignaciones de los singuletes son probablemente correctas, excepto tal vez para $n = 6$;
- b. La alternancia observada corresponde efectivamente a lo que debería esperarse si hubiera interacción de configuración.

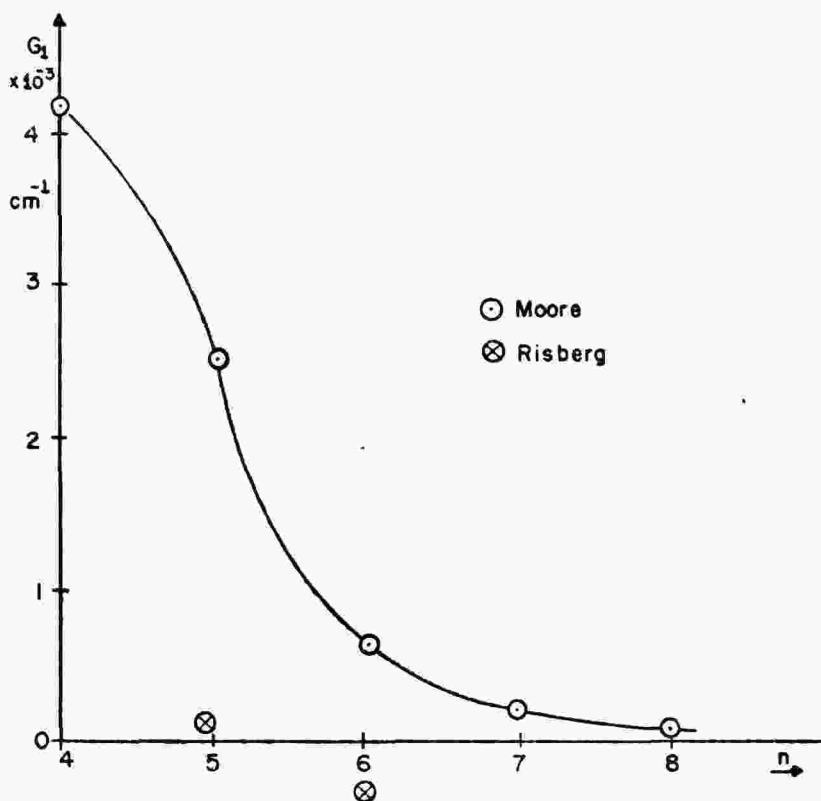
5. Estudio crítico de las demás series y configuraciones.

a. Serie 4snp.

Moore (5) y Risberg (6) asignan valores distintos a 4s5p 1p y 4s6p 1p , así (cm^{-1}):

	Moore	Risberg
5p	41678,997	36731,615
6p	43933,341	41679,008

La gráfica muestra la variación de $G^{(1)}$ en función de n para la serie 4snp. Se observa en ella que los valores citados de Risberg se sitúan completamente fuera de la curva. Además, para $n = 6$, el valor de Risberg conduce a una integral negativa.



De acuerdo a este análisis, se debe dar preferencia a las asignaciones de Moore.

b. *Serie 4snf.*

La variación de $G^{(3)}$ en función de n no indica anomalía alguna. Las asignaciones parecen ser correctas.

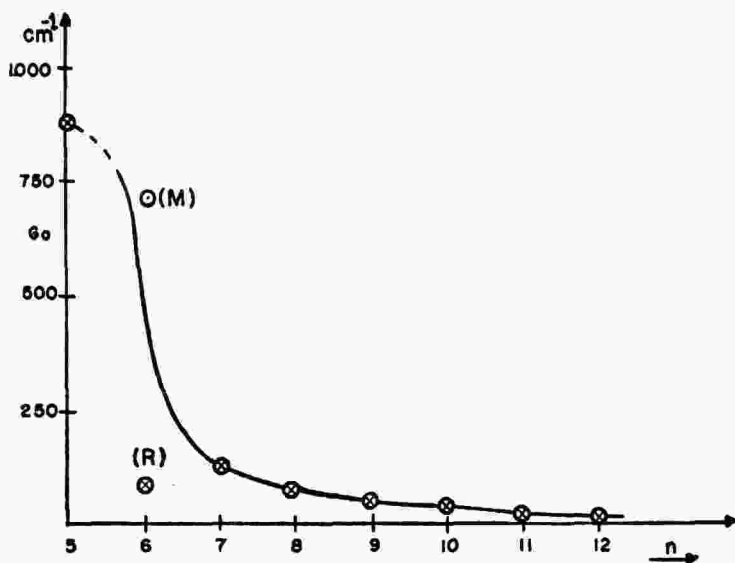
c. *Serie 4sns.*

Encontramos una discrepancia entre los citados autores para $4s6s^1S_0$. Los valores son, en cm^{-1} :

Moore : 41786,312

Risberg : 40690,435

El diagrama siguiente muestra que se debe dar preferencia al valor de Moore, aunque éste parece ser demasiado alto.



d. Configuración 3d4p.

Los dos autores están en desacuerdo sobre el término 1P_1 . Los valores de las integrales se encuentran en la tabla 4.

TABLA 4

	F_0	F_2	G_1	G_3
Moore	37534,297	325,117	-404,128	-23,812
Risberg	39334,761	-575,115	-378,946	26,551
Sin tener en cuenta 1p	37928,837	127,847	-392,707	- 0,971

Los valores más probables de estas integrales son los de la tercera fila, calculados sin tener en cuenta el valor del término en discusión. El dato de Risberg conduce a un valor negativo para F_2 , lo cual es imposible, por ser la integral un producto de cuadrados. También aquí debemos dar preferencia a la asignación de Moore, porque los valores correspondientes de las integrales se acercan más a los de la tercera fila. Sin embargo, las asignaciones quedan en duda mientras no se aclare definitivamente el origen del valor negativo de G_1 .

e. Configuración $4p^2$.

Los autores asignan a $4p^2 \ ^1S_0$ los valores señalados anteriormente para $4s6s \ ^1S_0$, pero invertidos:

$$\text{Moore : } 40690,436$$

$$\text{Risberg: } 41786,276$$

En acoplamiento intermedio se tienen las siguientes fórmulas para la energía de los distintos términos de la configuración:

$$\left. \begin{array}{l} {}^1D_2 \\ {}^3P_2 \end{array} \right\} = F_0 - 2F_2 + (1/4) \zeta_p \pm$$

$$\left\{ 9F_2^2 - (3/2)F_2 \zeta_p + (9/16) \zeta_p^2 \right\}^{1/2}$$

$${}^3P_1 = F_0 - 5F_2 - (1/2) \zeta_p$$

$$\left. \begin{array}{l} {}^1S_0 \\ {}^3P_0 \end{array} \right\} = F_0 + (5/2)F_2 - (1/2) \zeta_p \pm$$

$$\left\{ (225/4)F_2^2 + (15/2)F_2 \zeta_p + (9/4) \zeta_p^2 \right\}^{1/2}$$

Estas ecuaciones forman un sistema simultáneo aunque sobredeterminado, y si las asignaciones son correctas, deben ser idénticamente satisfechas. Sin embargo, ni los valores de Moore ni los de Risberg convienen. Por otra parte, si calculamos los parámetros sin tener en cuenta el valor dudoso para 1S_0 , obtenemos, en cm^{-1} :

$$F_0 = 40350,674$$

$$F_2 = 366,522$$

$$\zeta_p = 106,437$$

Introduciendo estos datos en las ecuaciones anteriores, obtenemos los valores señalados en la tabla 5 en la columna E (calc).

TABLA 5
Configuración 4p²

<i>Término</i>	<i>E (calc)</i>	<i>E (exp.)</i>	<i>E</i>
¹ S ₀	44019,935	41786,276 (R)	2233,659
		40690,436 (M)	3329,499
¹ D ₂	40719,832	40719,867	0,035
³ P ₂	38568,648	38551,588	17,060
³ P ₁	38464,846	38417,588	0,002
³ P ₀	38407,583	38417,585	-10,002

De esto se puede concluir:

o la asignación para ¹S₀ es errónea,

o la configuración 4p² del Ca I no obedece la teoría.

Sin embargo, no se encuentra ningún indicio que permitiera acoger esta alternativa. Por otra parte, el argumento de Risberg, de que con su asignación se restablece el orden normal del triplete ¹S — ¹D — ³P es incompleto: tanto el orden normal como las ecuaciones en acoplamiento intermedio son consecuencias de la misma teoría, y no se ve por qué las asignaciones satisfarían una parte de las consecuencias y no las otras. Por tanto concluimos que la asignación ¹S₀ es equivocada.

6. Conclusiones.

Hemos mostrado que la utilización de las fórmulas mecánico-cuánticas permite controlar de manera independiente las asignaciones basadas en el principio de Ritz. Los criterios relativos a la variación y al signo de las integrales resultan de principios fundamentales y, por tanto, dentro de las aproximaciones de la teoría, son más rigurosas que las relaciones semi empíricas utilizadas generalmente. Los cálculos son menos engorrosos que los que se deben realizar para la obtención de las fórmulas de las series, particularmente cuando están perturbados.

En cuanto al espectro del Ca I se refiere, hemos confirmado que el acoplamiento LS constituye una buena aproximación, que la interacción spin-órbita es como máximo del orden del 1%, lo que justifica plenamente la aplicación de la teoría de perturbaciones.

La mayoría de las modificaciones propuestas por Risberg no parecen aceptables, y, en general, las asignaciones de Moore satisfacen bien a las previsiones teóricas, excepto en el caso de $4p^2 \ ^1S_0$. Para este término, ambas asignaciones son equivocadas respecto a los criterios utilizados.

BIBLIOGRAFIA

1. BLUME, C. 1973. Tesis de Grado. Universidad Nacional.
2. SLATER, J. C. *Phys. Rev.* *34*: 1293 (1929).
3. CONDON, E. U. *Phys. Rev.* *36*: 1121 (1930).
CONDON, E. U. & SHORTLEY, G. H. 1964. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge, Univ. Press.
4. EDLEN, B. 1964. *Encyclopedia of Physics*. Vol. XXVII. Spectroscopy I. Springer Verlag. Berlin. p. 112.
5. MOORE, CH. E. 1949. *Nat. Bur. Stand. Circ.* 467, Vol. I, p. 243.
6. RISBERG, G. *Arkiv för Fysik.* *37*: 231 (1968).