

CAPÍTULO 6

Espectroscopía atómica

PROBLEMAS

- 6.1 Demuestre la regla de selección angular del átomo hidrogenoide $\Delta m = 0, \pm 1$.
- 6.2 Demuestre la regla de selección angular del átomo hidrogenoide $\Delta l = \pm 1$.
- 6.3 Calcule en cuantos angstroms difieren las primeras líneas de las series de Lyman y de Balmer del hidrógeno y del deuterio, sin tener en cuenta la estructura fina.
- 6.4 La serie del espectro del cation He^+ que corresponde al conjunto de transiciones en las que el electrón salta desde un nivel excitado al estado con $n = 4$ se denomina serie de Pickering, y es importante en astronomía solar. Obtenga la fórmula para las longitudes de onda de las líneas de esta serie y averigüe en qué región del espectro caen.
- 6.5 Obtenga una expresión para el momento dipolar de la transición $2p_z \rightarrow 1s$ de los átomos hidrogenoides.
- 6.6 Calcule el coeficiente de Einstein de emisión espontánea, el tiempo de vida media y la anchura natural del estado $2p_z$ de los átomos hidrogenoides.
- 6.7 Compruebe que el campo magnético creado por el núcleo, que actúa sobre el electrón, puede escribirse de la forma $\mathbf{B} = \mathbf{E} \times \mathbf{v}/c^2$, donde \mathbf{E} es el campo eléctrico del núcleo, y demuestre entonces que la energía de interacción espín-órbita puede expresarse de la forma $E_{so} = 1/(2m^2c^2r)(dV/dr)\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$.
- 6.8 Deduzca la expresión para la energía cinética relativista del electrón en función de la cantidad de movimiento.
- 6.9 Calcule las frecuencias correspondientes a la estructura fina de la primera línea de la serie de Balmer en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno.
- 6.10 El positronio es un átomo hidrogenoide formado por un electrón y un positrón, donde este último tiene la misma masa que el electrón pero carga opuesta. Calcule la energía del estado fundamental y la de los estados con $n = 2$ y el desdoblamiento debido al acoplamiento espín-órbita y al efecto cinético relativista. Compare los resultados con los que se obtienen para el átomo de hidrógeno.

- 6.11** Demuestre que el operador Hamiltoniano atómico que incluye el acoplamiento espín-órbita conmuta con los operadores \hat{J}^2 y \hat{J}_z . Demuestre también que este operador Hamiltoniano conmuta con \hat{L}^2 y \hat{S}^2 , pero que no lo hace con \hat{L}_z y \hat{S}_z .
- 6.12** Un término atómico se desdobra en tres niveles de energía separados consecutivamente en 77 y 154 cm^{-1} . Determine los valores de J correspondientes a cada nivel suponiendo que el desdoblamiento se debe al acoplamiento espín-órbita. Obtenga también los valores de L y S para dicho término. Realice un análisis similar para un término que se desdobra también en tres niveles separados en 144 y 215 cm^{-1} e indique en que difiere este caso del primero.
- 6.13** El tiempo de vida media de la transición correspondiente a la línea D₂ de sodio ($3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$) es de 16 ns. Calcule los coeficientes de Einstein A y B , el momento dipolar de transición y el máximo de la sección eficaz de absorción suponiendo que la línea se ensancha únicamente por emisión espontánea. ¿Cómo afecta la anchura natural de la línea D₂ a la línea vecina D₁?
- 6.14** La longitud de onda límite de la serie difusa del espectro del rubidio vale 4775 Å, y las líneas del primer doblete de la serie principal, $5^2P_{3/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ y $5^2P_{1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$, tienen longitudes de onda de 7800 Å y 7947 Å respectivamente. Determine el espaciado, en cm^{-1} , del primer doblete de la serie neta y calcule el primer potencial de ionización del rubidio.
- 6.15** Los niveles de energía del electrón de valencia de un átomo alcalino pueden calcularse usando la expresión aproximada $E_{n,l} = -R_\infty hc/[n - \delta_{n,l}]^2$, donde $\delta_{n,l}$ es el denominado *defecto cuántico*, que depende de los números cuánticos n y l y que da una medida del grado de penetración del electrón externo. Los valores de $\delta_{n,l}$ para los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$ del átomo de sodio son 1.37, 0.88 y 0.01, respectivamente. Calcule teóricamente, usando esta fórmula, la frecuencia correspondiente a la línea amarilla D del sodio.
- 6.16** La serie fundamental del espectro de emisión del átomo de sodio contiene líneas que aparecen a las longitudes de onda 1846.4, 1268.27, 1083.75 y 996.38 nm. Suponiendo que el defecto cuántico de los niveles nf es nulo, sabiendo que los $3s$ y $3d$ están separados en 29172.9 cm^{-1} e ignorando el acoplamiento espín-órbita de los niveles $3d$, estime la energía de ionización del sodio.
- 6.17** Compruebe gráficamente que las líneas amarillas D del sodio se desdoblán en cuatro y seis componentes hiperfinas.
- 6.18** Especifique las transiciones que se producen entre las líneas D₁ del sodio desdobladas por un campo magnético externo, y calcule los desdoblamientos (en cm^{-1}) de las líneas espectrales provocados por la aplicación de un campo magnético de 0.5 teslas.
- 6.19** Deduzca una expresión para el desdoblamiento de los niveles de energía del átomo de hidrógeno provocado por un campo magnético externo cuando la intensidad del campo es superior al acoplamiento espín-órbita.
- 6.20** Utilice la teoría de perturbaciones de primer orden para determinar el efecto que produce un campo eléctrico constante sobre los niveles de energía del átomo de hidrógeno con $n = 1$ y $n = 2$.