Procesos radiativos
Capítulo 5: Teoría cuántica de procesos radiativos

Alberto Carramiñana
INAOE

Tonantzintla, 30 de noviembre de 2023

5. Teoría cuántica de procesos radiativos

5.1. Introducción. Formalismo Hamiltoniano en mecánica clásica
§1. Introducción; §2. Coordenadas generalizadas y ecuaciones de Hamilton; §3. Hamiltoniano clásico y ejemplos; §4. Otros Hamiltonianos.

5.2. Elementos de mecánica cuántica
§1. Postulados; §2. Estados estacionarios; §3. Sistemas cuánticos básicos; §4. Métodos aproximados.

5.3. Estructura cuántica de átomos y moléculas
§1. Átomos hidrogenoides; §2. Estructura fina e hiperfina; §3. Átomos con varios electrones; §4. Moléculas diatómicas.

5.4. Transiciones radiativas
§1. Método de perturbaciones dependientes del tiempo; §2. Hamiltoniano con campo electromagnético; §3. Aproximación dipolar; §4. Coeficientes de Einstein; §5. Reglas de selección; §6. Transiciones híbridas.

Bibliografía

- Notas: http://www.inaoep.mx/∼alberto/cursos/radiacion/cap5.pdf
- Textos:
  - Rybicki, G.B. & Lightman, A.P. "*Radiation processes in astrophysics*", ed John Wiley & Sons, 1979
  - Shu, F.H., "*The physics of astrophysics: Vol.I Radiation*", University Science Books, 1991
- Libros de consulta (...)
  - Goldstein, H., "*Classical mechanics*"
  - Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., "*Quantum Mechanics*", vols. 1 y 2, Wiley
  - Landau "*Quantum Mechanics*", ed. Pergamon
  - Herzberg G., "*Atomic spectra and atomic structure*", ed Dover
- Una lectura
  - "La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica 1894-1912", Thomas S. Kuhn, ed. Alianza Editorial.

5.1. El formalismo Hamiltoniano de la mecánica clásica

5.1.1. Introducción.
5.1.2. Coordenadas generalizadas; ecuaciones de Hamilton.
5.1.3. Hamiltoniano clásico: cinco ejemplos.
5.1.4. Otros Hamiltonianos.

5.1.1. Introducción - motivaciones de la mecánica cuántica

- **Las líneas espectrales**
  Observadas en emisión o absorción en el laboratorio y en el espectro solar (Fraunhofer). Las líneas identifican a los distintos elementos químicos.
- **El espectro de cuerpo negro**
  La interpretación estadística del espectro de cuerpo negro requiere la hipótesis $E = h\nu$ para la absorción y emisión de radiación.
- **La estabilidad de la materia**
  Electrones en órbita alrededor de un núcleo cargado, formando átomos, deberían emitir radiación, de acuerdo a la fórmula de Larmor, y caer en el núcleo en un tiempo muy corto.

5.1.1. **Introducción** - desarrollo de la mecánica cuántica

- Problema de cuerpo negro $\rightarrow$ hipótesis de Planck, $E = nh\nu$.
- Efecto foto-eléctrico, $h\nu > \chi$.
- Estabilidad de la materia $\rightarrow$ átomo de Bohr, $L = n\hbar$.
- Difracción electrónica $\rightarrow$ de Broglie $x \sim h/p$.
- Principio de incertidumbre $\rightarrow$ Heisenberg, $\Delta x \Delta p \gtrsim h$.
- Función de onda y formalismo Hamiltoniano de la mecánica cuántica $\rightarrow$ ecuación de Schrödinger.
- Mecánica cuántica relativista (Dirac) $\rightarrow$ anti-partículas y espín.

5.1.2. Coordenadas generalizadas; ecuaciones de Hamilton

- La mecánica clásica describe el movimiento de partículas mediante trayectorias, $\vec{r}(t)$, conforme a las leyes de Newton, en particular la segunda,

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{F}\left(\vec{r}, \frac{d\vec{r}}{dt}, t\right). \tag{1}$$

  - Conocida la fuerza $\vec{F}$ y las condiciones iniciales (posición y velocidad en $t = 0$), se calcula la trayectoria $\vec{r}(t)$ a partir de (1).
- Describir un sistema de N partículas requiere las ecuaciones de movimiento junto con las posiciones y velocidades iniciales, $\{\vec{r}_k(t_0), \vec{v}_k(t_0);\ k = 1, \ldots N\}$.
- La evolución de un sistema es consecuencia de interacciones entre sus partículas.
- La descripción Newtoniana no es compatible con la mecánica cuántica, donde el concepto de trayectoria no está bien definido.
- El formalismo Hamiltoniano clásico[1] se extiende a la mecánica cuántica.

[1] Una referencia del formalismo Hamiltoniano clásico es el libro de Goldstein, caps 1 a 8.

5.1.2. Coordenadas generalizadas

- El formalismo Hamiltoniano describe el comportamiente de sistemas físicos empleando el espacio fase = coordenadas y momentos, $\{r, p\}$.
- Las formulaciones Lagrangiana y Hamiltoniana usan *coordenadas generalizadas*, útiles para sistemas con restricciones internas. Cada coordenada generalizada es función de las coordenadas físicas: $q = q(\vec{r})$.
- El número de coordenadas generalizadas corresponde con los grados de libertad y es igual o menor que $3N$, el número de coordenadas físicas.
- A cada coordenada generalizada le corresponde un *momento generalizado*, definido a partir de la energía cinética del sistema,

$$p_k = \frac{\partial E_{cin}}{\partial \dot{q}_k} \,. \tag{2}$$

- El sistema se describe con las coordenadas y los momentos generalizados, $\{q_k, p_k;\ k = 1, \ldots, n\}$, con $n \leq 3N$.

5.1.2. Ecuaciones de Hamilton

- El Hamiltoniano H representa la energía total del sistema, cinética mas potencial, expresada como función de $\{q_k, p_k\}$,

$$H = E_{cin} + U\,. \tag{3}$$

- Las ecuaciones de Hamilton, equivalentes a Newton (1), determinan el movimiento,

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \qquad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}\,. \tag{4}$$

- En coordenadas cartesianas,

$$E_{cin} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 \quad \Rightarrow \quad p_x = \frac{\partial E_{cin}}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad \Rightarrow \quad E_{cin} = \frac{1}{2}m\left(\frac{p_x}{m}\right)^2 = \frac{p_x^2}{2m}\,.$$

- Para una partícula en tres dimensiones,

$$H = \frac{p^2}{2m} + U\,, \tag{5}$$

con $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$.

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (1) partícula libre.

- El Hamiltoniano de la partícula libre ($U = 0$) en tres dimensiones es

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}\,. \tag{6}$$

- Las ecuaciones de Hamilton (4) son, para la componente x,

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m}, \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0,$$

y en general,

$$\dot{\vec{r}} = \nabla_p H = \frac{\vec{p}}{m}, \quad \dot{\vec{p}} = -\nabla H = 0.$$

- La solución es el movimiento rectilíneo uniforme,

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{r}(t) = \left(\frac{\vec{p}}{m}\right) t + \vec{r}(0)\,.$$

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (2) péndulo rígido.

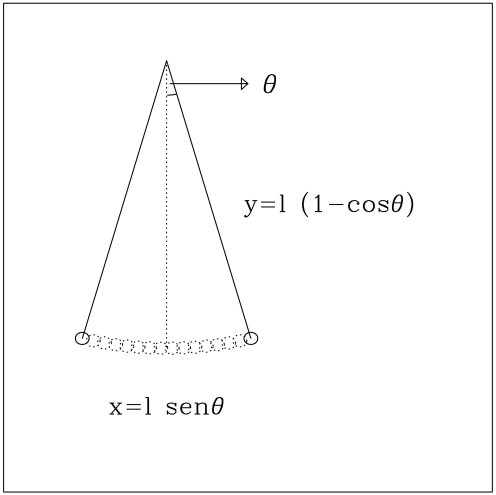


Figura 1: El péndulo rígido ejemplifica restricciones y coordenadas generalizadas. La posición de la masa del péndulo rígido tiene tres coordenadas físicas (x, y, z). Considerando las siguiente constricciones: (1) punto de soporte fijo, (2) rigidez del péndulo (ℓ constante), (3) movimiento en un plano, es conveniente la descripción de su movimiento en términos de una sola coordenada generalizada, $\theta(t)$.

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (2) péndulo rígido.

- Un péndulo rígido restringido a moverse en un plano vertical tiene un sólo grado de libertad, descrito con θ, el ángulo con respecto a la vertical (fig. 1).
- El momento generalizado es,

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m\ell^2\dot{\theta}^2 \quad \Rightarrow \quad p_\theta = \frac{\partial E_{cin}}{\partial \dot{\theta}} = m\ell^2\dot{\theta}\,.$$

- El Hamiltoniano queda como,

$$H(\theta, p_\theta) = \frac{p_\theta^2}{2m\,\ell^2} + mg\ell\,(1 - \cos\theta)\,,$$

  con el potencial referido a $\theta = 0$.
- Las ecuaciones de movimiento son,

$$\dot{\theta} = \frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \frac{p_\theta}{m\ell^2}, \quad \dot{p}_\theta = -\frac{\partial H}{\partial \theta} = -mg\ell\sin\theta \quad \Rightarrow \quad \ddot{\theta} = -\left(\frac{g}{\ell}\right)\sin\theta$$

- El movimiento se asemeja al de un oscilador armónico para $\theta \ll 1$.

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (3) oscilador armónico.

- El Hamiltoniano de un oscilador armónico unidimensional es

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \,. \tag{7}$$

- Las ecuaciones de movimiento,

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx \,.$$

- Derivando $\dot{x}$ se obtiene la ecuación de oscilador armónico, $\ddot{x} + (k/m)x = 0$. Para $\omega = \sqrt{k/m}$ la solución general es de la forma,

$$x(t) = Ae^{i\omega t} + Be^{-i\omega t}, \quad p(t) = m\dot{x} = m\omega\left(Ae^{i\omega t} - Be^{-i\omega t}\right).$$

- Hay dos familias de soluciones independientes ($\propto e^{\pm i\omega t} \Leftrightarrow \{\cos\omega t, \sin\omega t\}$) y dos constantes de movimiento, (A, B), de las condiciones iniciales, $\{x(0), p(0)\}$.

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (3) oscilador armónico 3D.

- El Hamiltoniano del oscilador armónico en tres dimensiones es la suma de tres Hamiltonianos, uno por cada coordenada,

$$H = \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k_x x^2\right) + \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}k_y y^2\right) + \left(\frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}k_z z^2\right) .$$

- La ecuación de movimiento es la de tres osciladores, $\ddot{x}_i + \omega_i^2 x_i = 0$. La solución es,

$$\vec{r}(t) = \left(A_x e^{+i\omega_x t} + B_x e^{-i\omega_x t}\right)\hat{x} + \left(A_y e^{+i\omega_y t} + B_y e^{-i\omega_y t}\right)\hat{y} + \left(A_z e^{+i\omega_z t} + B_z e^{-i\omega_z t}\right)\hat{z} ,$$

  con seis constantes, $(\vec{A}, \vec{B})$, a determinar de las condiciones iniciales $\{\vec{r}(0), \vec{p}(0)\}$.
- Si $k_x = k_y = k_z \equiv k$, el problema adquiere simetría esférica y puede tratarse como un potencial central, $U(r) = kr^2/2$.

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (4) potencial central.

- Un potencial central depende solamente de la coordenada radial: $U(\vec{r}) = U(r)$.
- Se describe más convenientemente en coordenadas esféricas, (r, θ, ϕ),

$$x = r \sin\theta \cos\phi\,, \quad y = r \sin\theta \sin\phi\,, \quad z = r\cos\theta\,.$$

- Expresando $\dot{\vec{r}} = \dot{r}\,\hat{r} + r\,\dot{\hat{r}} = \dot{r}\,\hat{r} + r(\dot{\theta}\,\hat{\theta} + \dot{\phi}\,\sin\theta\,\hat{\phi})$, la energía cinética queda como,

$$E_{cin} = \frac{1}{2}m|\dot{\vec{r}}|^2 = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{1}{2}mr^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}mr^2\sin^2\theta\dot{\phi}^2.$$

- Aplicamos la definición (2) para obtener el momento generalizado y el Hamiltoniano,

$$\vec{p} = m\left(\dot{r}\,\hat{r} + r\dot{\theta}\,\hat{\theta} + r\sin\theta\,\dot{\phi}\,\hat{\phi}\right) = p_r\,\hat{r} + \left(\frac{p_\theta}{r}\right)\hat{\theta} + \left(\frac{p_\phi}{r\sin\theta}\right)\hat{\phi}\,,$$

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2\sin^2\theta} + U(r)\,. \tag{8}$$

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (4) potencial central.

- Las ecuaciones de Hamilton para (8) resultan en las ecuaciones de movimiento,

$$\begin{cases} \dot{r} = p_r/m\,, & \dot{p}_r = p_\theta^2/mr^3 + p_\phi^2/mr^3 \sin^2\theta - dU/dr\,, \\ \dot{\theta} = p_\theta/mr^2\,, & \dot{p}_\theta = p_\phi^2 \cos\theta/mr^2 \sin^3\theta\,, \\ \dot{\phi} = p_\phi/mr^2 \sin^2\theta\,, & \dot{p}_\phi = 0\,. \end{cases} \tag{9}$$

- El momento angular es una constante de movimiento y actúa como coordenada generalizada,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -\hat{\phi}\, p_\theta + \hat{\theta}\, p_\phi/\sin\theta\,, \tag{10}$$

permitiendo expresar el Hamiltoniano como

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r)\,. \tag{11}$$

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (4) potencial central.

- El momento angular constante permite seleccionar la orientación $\theta = \pi/2$, de donde $\dot{p}_\theta = 0$, y si $p_\theta = 0 \Leftrightarrow \vec{L} = p_\phi \hat{\theta}$, se restringe el movimiento al plano $r\phi$.
- La componente angular del movimiento está dictada por,

$$\dot{p}_\phi = 0 \quad \Rightarrow \quad L = p_\phi = mr^2\dot{\phi} = \mathrm{cte}\,,$$

  la segunda ley de Kepler: *"áreas iguales son barridas en tiempos iguales"*, para <u>*cualquier*</u> potencial central.
- La parte radial de las ecuaciones de movimiento (9) se resuelve conociendo $U(r)$,

$$\dot{r} = \frac{p_r}{m}\,,\ \dot{p}_r = \frac{L^2}{mr^3} - \frac{dU}{dr} \qquad \Rightarrow \qquad \ddot{r} = \frac{L^2}{m^2r^3} - \frac{1}{m}\frac{dU}{dr}\,. \tag{12}$$

- Tres ejemplos relevantes:

- la partícula libre: $U = 0$;
- el oscilador armónico tridimensional: $U(r) = kr^2/2$;
- el problema de Kepler: $U(r) = -GMm/r$.

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (5) problema de Kepler

- Para el problema de Kepler conviene definir el *potencial efectivo*,

$$U_{eff}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{GMm}{r}\,, \tag{13}$$

que se muestra en la figura 2 para tres valores de L (para $GM = 1, m = 1$).

- El potencial efectivo tiene límites: $r \to 0 \Rightarrow U_{eff} \to +\infty$; $r \to \infty \Rightarrow U_{eff} \to 0$, con valor mínimo negativo,

$$U_{eff}^{min} = -G^2M^2m^3/2L^2 = -GMm/2r_0 \quad \text{en} \quad r_0 = L^2/GMm^2\,.$$

- De acuerdo a la energía de la partícula tenemos lo siguiente:
  - Si $E = U_{eff}^{min} \Rightarrow r = r_0$, fijo, la órbita es circular;
  - Si $U_{eff}^{min} < E < 0 \Rightarrow r_{min} \leq r \leq r_{max}$, periastro y apoastro de una órbita elíptica;
  - Si $E = 0$ la órbita es parabólica con $r \geq r_{min} = r_0/2$;
  - Si $E > 0$, la trayectoria es hiperbólica.
- La solución $r(t)$ se obtiene de (12), descrita de forma paramétrica.

5.1.3. Hamiltonianos clásicos - (5) problema de Kepler

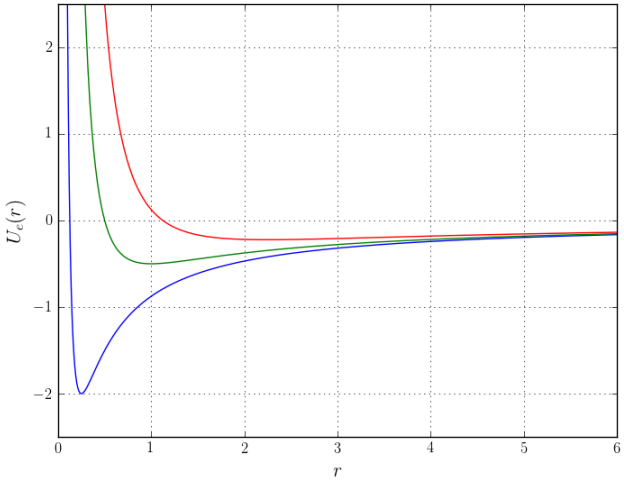


Figura 2: Potencial efectivo para el problema de Kepler, tomando $GM = 1, m = 1$ y con $L = 0.5, 1.0, 1.5$, en colores azul, verde y rojo, respectivamente.

5.1.4. Otros Hamiltonianos

- El Hamiltoniano clásico puede incorporar potenciales electromagnéticos, $\{\vec{A}, \Phi\}$,

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2 + q\,\Phi(\vec{x}) + U(\vec{x})\,. \tag{14}$$

- El Hamiltoniano relativista,

$$H = \left[\left(\vec{p}c - q\vec{A}\right)^2 + m^2c^4\right]^{1/2} + q\,\Phi(\vec{x}) + U(\vec{x})\,. \tag{15}$$

- En mecánica cuántica H es un operador que actúa sobre una función de onda,

$$H\,|\psi(t)\rangle = \left[\frac{p^2}{2m} + U\right]|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\psi(t)\rangle\ . \tag{16}$$

- La ecuación de Dirac el operador considera el caso cuántico y relativista,

$$H\,|\psi\rangle = \left[\vec{\alpha}\cdot\left(\vec{p}c - q\vec{A}\right) + \beta mc^2 + q\Phi + U\right]|\psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\psi\rangle\ , \tag{17}$$

con α, β matrices de 4×4.

5.2. Elementos de mecánica cuántica

5.2.1. Función de onda.
5.2.2. Operadores, variables físicas y su medición.
5.2.3. Los espacios de representación.
5.2.4. La ecuación de Schrödinger.
5.2.5. Estados estacionarios.
5.2.6. Sistemas cuánticos.

5.2. Elementos de mecánica cuántica

- El formalismo de la mecánica cuántica difiere de manera fundamental del de la mecánica clásica.
- Este formalismo se puede plantear en términos de seis *postulados*.

1. El estado de un sistema físico queda definido por su función de onda.
2. Toda cantidad física medible está descrita por un operador que actúa sobre las funciones de onda.
3. La medición de la variable física es uno de los valores propios de su operador.
4. La probabilidad de una medición depende de la función de onda y del operador de la variable en cuestión.
5. La medición de una variable determina el estado del sistema.
6. El operador Hamiltoniano gobierna la evolución temporal de un sistema (ecuación de Schrödinger).

5.2.1. **Función de onda** - espacio de funciones de onda

Primer postulado

El estado de un sistema físico en un instante t queda definido al especificar su función de onda, $|\psi(t)\rangle$, elemento del espacio de estados $\mathcal{E}$.

- $\mathcal{E}$ es un espacio vectorial: sus elementos y las operaciones entre ellos cumplen con ciertas propiedades: linearidad, operador unitario, nulo e inversos, ...
- Al espacio $\mathcal{E}$ de vectores $|\psi\rangle$, tipo "ket", le corresponde el *espacio dual* $\mathcal{E}^*$, de vectores tipo "bra", $\langle\psi|$.
  - Los dos tipos de vectores se pueden combinar en un producto escalar, $\langle\psi|\varphi\rangle$.
  - Los dos tipos de vectores se pueden combinar en operadores, $\tilde{O} = |\psi\rangle\langle\varphi|$, representables mediante matrices.
- Los sistemas físicos se representan (normalmente) mediante funciones normalizadas $\Rightarrow$ $|\psi|^2 \equiv \langle\psi|\psi\rangle = 1$.

5.2.1. **Función de onda** - funciones base

- Existen conjuntos de funciones de onda que forman bases ortonormales del espacio $\mathcal{E}$. Pueden ser *discretas* o *continuas*.
- Un conjunto discreto de funciones $|u_i\rangle$ es una base si:
  1. los vectores son ortonormales: $\langle u_j|u_k\rangle = \delta_{jk}$;
  2. todo elemento de $\mathcal{E}$ puede descomponerse de manera única como una combinación lineal de los elementos de la base:

$$|\psi\rangle = \sum c_i \, |u_i\rangle \, .$$

  Los coeficientes se determinan con el producto escalar: $c_i = \langle u_i|\psi\rangle$.
- Una base continua cumple condiciones análogas:
  1. ortogonalidad y nomalización: $\langle u(a)|u(b)\rangle = \delta(a-b)$;
  2. todo elemento de $\mathcal{E}$ se pueda escribir de forma única como,

$$|\psi\rangle = \int c(a) \, |u(a)\rangle \, da.$$

5.2.2. Operadores

- Sobre las funciones de estado actúan operadores: un operador A actuando sobre $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ genera otro elemento de $\mathcal{E}$: $A|\psi\rangle = |\varphi\rangle$.
- Los operadores son lineales: dados dos escalares complejos λ_1, λ_2 se tiene,

$$A(\lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle) = \lambda_1 A|\psi_1\rangle + \lambda_2 A|\psi_2\rangle .$$

- El producto de dos operadores es otro operador, tal que:

$$AB|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle) .$$

- Los operadores no necesariamente conmutan entre ellos. Se define el operador conmutador de A y B como,

$$[A, B] \equiv AB - BA .$$

- Operadores y duales satisfacen ecuaciones de *valores propios*,

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \langle\psi| A^\dagger = \langle\psi| \lambda^*,$$

con $\lambda \in \mathbb{C}$ *valor propio*, $|\psi\rangle$ *vector propio*, $A^\dagger$ adjunto de A, λ^* complejo conjugado de λ.

5.2.2. Operadores - variables físicas observables

Segundo postulado

Toda cantidad física medible, $\mathcal{A}$, está descrita por un operador observable, *A, que actúa en el espacio $\mathcal{E}$.*

- Un operador asociado a una variable fsica observable debe cumplir:

(1) ser hermitiano: $A^\dagger = A$, $\lambda = \lambda^*$;

(2) el conjunto de soluciones $|\psi_n\rangle$ de la ecuación de valores propios,

$$A\,|\psi_n\rangle = a_n\,|\psi_n\rangle\,, \tag{18}$$

forma una base del espacio $\mathcal{E}$.

- Pueden existir "estados degenerados" $\rightarrow$ distintas funciones de onda con mismo valor propio,

$$A\,\left|\psi_n^i\right\rangle = a_n\,\left|\psi_n^i\right\rangle\,, \quad \text{con} \quad i = 1, \ldots, g_n\,. \tag{19}$$

g_n es el nivel de degeneración del estado.

5.2.3. Espacios de representación

- Las funciones de onda se proyectan en *representaciones*, ya sea de coordenadas o de momentos,

$$\langle \vec{r}|\psi(t)\rangle = \psi(\vec{r},t)\,, \quad \langle \vec{p}|\psi(t)\rangle = \psi(\vec{p},t)\,. \tag{20}$$

- Los operadores y vectores de representación cumplen relaciones de valores propios, $\tilde{x}\,|\vec{r}\rangle = x\,|\vec{r}\rangle$, $\tilde{p}_x\,|\vec{p}\rangle = p_x\,|\vec{p}\rangle$, de donde,

$$\langle \vec{r}|\tilde{x}|\psi(t)\rangle = x\,\langle \vec{r}|\psi(t)\rangle = x\,\psi(\vec{r},t), \quad \langle \vec{p}\,|\tilde{p}_x|\psi(t)\rangle = p_x\,\psi(\vec{p},t).$$

- La proyección permite calcular el producto escalar de funciones,

$$\langle \psi|\varphi\rangle = \int \psi^*(\vec{r},t)\,\varphi(\vec{r},t)\,d^3r = \int \psi^*(\vec{p},t)\,\varphi(\vec{p},t)\,d^3p\,.$$

- La proyección permite calcular el valor medio de un observable,

$$\langle A\rangle = \langle \psi|A|\psi\rangle = \int \psi^*(\vec{r},t)\,A\,\psi(\vec{r},t)\,d^3r = \int \psi^*(\vec{p},t)\,A\,\psi(\vec{p},t)\,d^3p\,,$$

con incertidumbre, $\Delta A \equiv \sqrt{\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2}$.

5.2.3. Espacios de representación - relaciones entre representaciones

- Operadores de coordenadas y momentos no conmutan:

$$[x_i, p_j] = i\hbar\,\delta_{ij} \quad \Rightarrow \quad [x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar\,. \tag{22}$$

- Los vectores de representación cumplen las siguientes relaciones:

$$\langle \vec{r}_1 | \vec{r}_2 \rangle = \delta\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right)\,, \qquad \langle \vec{p}_1 | \vec{p}_2 \rangle = \delta\left(\vec{p}_1 - \vec{p}_2\right)\,, \tag{23}$$

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}\, e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\,, \qquad \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}\, e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\,. \tag{24}$$

- Es posible cambiar de representación mediante transformadas de Fourier,

$$\psi(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \psi(\vec{p}) e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\, d^3p, \quad \psi(\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \psi(\vec{r}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\, d^3r. \tag{25}$$

- La conexión mediante transformadas de Fourier resulta en las relaciones,

$$\langle \vec{r} | p | \psi \rangle = -i\hbar\nabla\psi(\vec{r}), \quad \langle \vec{p} | r | \psi \rangle = i\hbar\nabla_p\psi(\vec{p}). \tag{26}$$

5.2.3. Espacios de representación - relación de incertidumbre

- Los operadores de posición y momento se describen en las representaciones alternas como,

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla\,, \qquad \vec{r} = i\hbar\nabla_p\,. \tag{27}$$

- Las relaciones entre representaciones llevan implícito el principio de incertidumbre,

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}\,. \tag{28}$$

Tercer postulado*

La medición de la variable física $\mathcal{A}$ es necesariamente uno de los valores propios del observable A.

5.2.3. Mediciones - cuarto postulado

Cuarto postulado*

En un sistema discreto **sin** *degeneración, la probabilidad de medir el valor propio a_n, es decir $\langle A \rangle = a_n$, está dada por*

$$P(a_n) = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 \,.$$

En un sistema **con** *estados degenerados, siendo g_n la degeneración de a_n,*

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \left| \langle \psi_n^i | \psi \rangle \right|^2 \,.$$

En un sistema **continuo**, *la probabilidad de medir $\langle A \rangle = a$, está dada por,*

$$dP(a) = |\langle a | \psi \rangle|^2 \, da \,, \quad \text{con} \quad |\langle a | \psi \rangle|^2 = \int a^*(\vec{r}) \, \psi(\vec{r}) \, d^3 r \,,$$

donde empleamos la notación $A \, |a\rangle = a \, |a\rangle$.

5.2.3. Mediciones - quinto postulado

Quinto postulado*

La medición de una variable determina el estado del sistema.

- Sea un sistema en estado $|\psi\rangle$ previo a la medición de A. Si la medición resulta en el valor propio a_n, el sistema después de la medición está descrito por $|\varphi\rangle = |a_n\rangle$.
- Para estados con degeneración, el estado resultante es la superposición,

$$|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} \langle a_n^i|\psi\rangle \; |a_n^i\rangle \Bigg/ \sqrt{\sum_{i=1}^{g_n} |\langle a_n^i|\psi\rangle|^2} \; .$$

Esto resulta en $|\varphi\rangle = |a_n\rangle$ para $g_n = 1$.

5.2.4. La ecuación de Schrödinger - postulado dinámico

Sexto postulado

La evolución temporal de un sistema descrito por la función de onda $|\psi(t)\rangle$, está gobernada por la ecuación de Schrödinger,

$$H\,|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\psi(t)\rangle\,. \tag{29}$$

- El operador Hamiltoniano tiene la misma estructura que en mecánica clásica,

$$H = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + U.$$

- La ecuación de Schrödinger (29) vale en todas las representaciones. En el espacio de coordenadas $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, y la ecuación adquiere la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t) + U(\vec{r},t)\,\psi(\vec{r},t) = i\hbar\,\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}\,. \tag{30}$$

5.2.5. Estados estacionarios

- Si el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo[2], se plantea

$$|\psi(t)\rangle = |\varphi\rangle\, e^{-iEt/\hbar}, \tag{31}$$

con $|\varphi\rangle$ independiente de t, para obtener la forma estacionaria de la ecuación Schrödinger,

$$H\,|\varphi\rangle = E\,|\varphi\rangle\ . \tag{32}$$

- La función $|\varphi\rangle$ describe un *estado estacionario* del sistema.
- En general existe una familia de estados estacionarios, $H\,|\varphi_n\rangle = E_n\,|\varphi_n\rangle$.
- Estas soluciones de (32) forman una base de $\mathcal{E}$: cualquier $|\psi\rangle$ se puede escribir,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n\ |\varphi_n\rangle\, e^{-iE_n t/\hbar} \quad \Rightarrow \quad \psi(\vec{r},t) = \sum_n c_n\, \varphi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}\,, \tag{33}$$

con coeficientes independientes del tiempo: $c_k = \langle\varphi_k|\psi(t=0)\rangle$.

- Normalización: $|\psi|^2 = 1 \ \Rightarrow\ \sum |c_n|^2 = 1$; energía: $\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum |c_n|^2 E_n$.

[2] en particular si $U \neq U(t)$.

5.2.6. Sistemas cuánticos

1. Partícula libre ($\vec{r}$, $\vec{p}$).

\+ Se podría incluir el efecto túnel...

2. Oscilador armónico: 1D, 3D (+ operadores de ascenso y descenso).

\+ En 3D: momento angular y espín...

3. Potencial central.

5.2.6. Sistemas cuánticos - partícula libre, representación $\vec{r}$

- La ecuación de Schrödinger para una partícula libre ($U = 0$) es,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}\,. \tag{34}$$

- Para estados estacionarios (32) se obtiene una ecuación de onda, de donde,

$$\psi(\vec{r},t) = \left(Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + Be^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\right)e^{-iEt/\hbar} \quad\Longrightarrow\quad E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}\,, \tag{35}$$

  las constantes A y B requieren (dos) condiciones iniciales.
- Las funciones no son normalizables. La solución estacionaria más general es,

$$\varphi(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2}\int A(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}d^3k\,, \tag{36}$$

  donde el factor $(2\pi)^{-3/2}$ asegura que $\varphi(\vec{r})$ y $A(\vec{k})$ tengan misma norma.

5.2.6. Sistemas cuánticos - partícula libre, representación $\vec{p}$

- La ecuación de Schrödinger de la partícula libre en la representación de momentos,

$$\left[\frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}\right] |\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \ . \tag{37}$$

- Esta ecuación tiene soluciones de la forma,

$$\psi(\vec{p}, t) = \varphi(\vec{p})\, e^{-ip^2 t/2m\hbar} \,,$$

  con $\varphi(\vec{p})$ *alguna* función normalizada de $\vec{p} \ \rightarrow \ |\varphi(\vec{p})|^2 = 1$.
- El valor medio de la energía es $\langle H \rangle = p^2/2m$. El valor medio de posición cumple,

$$\langle \vec{r} \rangle = \vec{r}_0 + \langle \vec{p}/m \rangle \, t \,.$$

- Las incertidumbres en posiciones y momentos limitan el seguimiento de la partícula con el tiempo.

5.2.6. Sistemas cuánticos - oscilador armónico

- El desarrollo de un potencial arbitrario alrededor de un punto de equilibrio, x_0,

$$U(x) = U(x_0) + \left(\frac{dU}{dx}\right)_0 (x - x_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_0 (x - x_0)^2 + \dots \tag{38}$$

  El mínimo $(dU/dx)_0 = 0$ da lugar a una aproximación de oscilador armónico.
- El potencial del oscilador armónico es cuadrático y expresado comúnmente como

$$U = kx^2/2 \to m\omega^2 x^2/2, \quad \text{dado } \omega = \sqrt{k/m}.$$

- Ec. de Schrödinger para estados estacionarios del oscilador armónico,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \varphi(x) = E\,\varphi(x)\,. \tag{39}$$

- El Hamiltoniano tiene misma dependencia en p que en x $\Rightarrow$ Las soluciones están formadas por la misma familia de funciones en ambas representaciones.

5.2.6. Sistemas cuánticos - oscilador armónico

- Siendo que la transformada de Fourier de una Gaussiana es otra Gaussiana, se propone como primera solución

$$\varphi_0(x) = A_0 \exp(-\alpha\, x^2/2).$$

  Esta satisface (32) para $\alpha = m\omega/\hbar$, $E_0 = \hbar\omega/2$; $|\varphi_0|^2 = 1 \Rightarrow A_0 = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4}$.
- Las funciones de onda son el producto de polinomios con la Gaussiana,

$$\langle x|n\rangle = \varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \tag{40}$$

  donde H_n es el polinomio de Hermite de grado n,

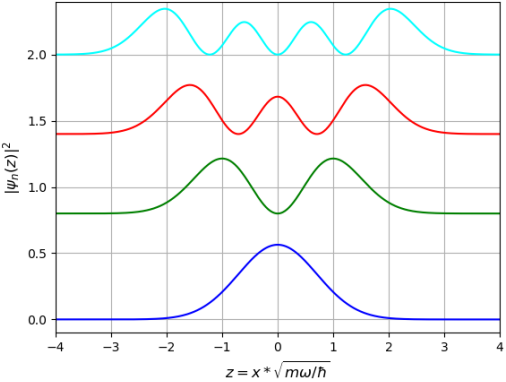
$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n(e^{-z^2})}{dz^n}; \quad H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x). \tag{41}$$

- $H_0(z) = 1,\ H_1(z) = 2z,\ H_2(z) = 4z^2 - 2,\ H_3(z) = 8z^3 - 12z, \ldots$

5.2.6. Sistemas cuánticos - oscilador armónico

- Las soluciones del oscilador armónico unidimensional forman un conjunto infinito numerable,

$$H\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle \quad \text{con} \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega. \tag{42}$$



Primeras soluciones del oscilador armónico: $n = 0$, en azul; $n = 1$, en verde; $n = 2$ en rojo; $n = 3$ en azul claro. Las gráficas tienen misma escala, pero con un desplazamiento vertical para mostrarlas juntas.

5.2.6. Sistemas cuánticos - oscilador armónico 3D

- El oscilador armónico isotrópico, $U = U(r) = kr^2/2$, es superposición de tres osciladores,

$$H\left|n_x, n_y, n_z\right\rangle = E_{n_x,n_y,n_z}\left|n_x, n_y, n_z\right\rangle, \quad E_{n_x,n_y,n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \tag{43}$$

  con $\left|n_x, n_y, n_z\right\rangle = \left|n_x\right\rangle\left|n_y\right\rangle\left|n_z\right\rangle$.
- El número $n \equiv n_x + n_y + n_z$ representa la energía del sistema.
- El sistema tiene degeneración $g_n = (n+1)(n+2)/2$.
  - Estados equivalentes (rotación): $\left|1,1,0\right\rangle = \left|1,0,1\right\rangle = \left|0,1,1\right\rangle$.
  - Estados distintos con misma energía: $\left|1,1,0\right\rangle \Leftrightarrow \left|2,0,0\right\rangle$.
- El oscilador armónico isotrópico es un potencial central y puede ser representado en términos de armónicos esféricos.

5.2.6. Sistemas cuánticos - potencial central

- Un potencial central describe una interacción entre dos cuerpos dependiente exclusivamente de la distancia entre estos.
- Al igual que el caso clásico, el potencial central se describe más convenientemente en coordenadas esféricas, $\{r, \theta, \phi\} \rightarrow p_j = \partial E_{cin}/\partial \dot{q}_j$, donde,

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2 \sin^2\theta} + U(r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r)\,. \tag{47}$$

con el momento angular dado por,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -\hat{\phi}\, p_\theta + \hat{\theta}\, p_\phi / \sin\theta\,. \tag{48}$$

- El Hamiltoniano central conmuta con el momento angular y su cuadrado,

$$[H, \vec{L}] = 0,\ [H, L^2] = 0,$$

indicando que $\vec{L}$ y L^2 son constantes de movimiento.

5.2.6. Sistemas cuánticos - potencial central, momento angular

- El momento angular, $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, tiene propiedades importantes.
- Sus componentes,

$$L_x = y\, p_z - z\, p_y, \quad L_y = z\, p_x - x\, p_z, \quad L_z = x\, p_y - y\, p_x\,, \tag{49}$$

no conmutan entre sí,

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y\,. \tag{50}$$

- En consecuencia, no es posible la determinación conjunta de las tres.
- L^2 conmuta con sus tres componentes:
- en particular $[L^2, L_z] = 0 \Rightarrow$ lo que permite elegir L^2 y L_z para la descripción de un sistema cuántico.

5.2.6. Sistemas cuánticos - potencial central - soluciones

- La ecuación de Schrödinger para los estados estacionarios del potencial central es,

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r)\right] |\varphi\rangle = E\,|\varphi\rangle\ . \tag{54}$$

- Para $\varphi(r,\theta,\phi) = \langle \vec{r}|\varphi\rangle$, queda como,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\varphi) - \frac{\hbar^2}{2mr^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\varphi}{\partial\phi^2}\right\} + U(r)\varphi = E\,\varphi\,, \tag{55}$$

- Puede resolverse mediante el método de separación de variables.
- Las soluciones son funciones propias de H, L^2 y L_z, descritas con armónicos esféricos, $Y_\ell^m(\theta,\phi)$, y dadas por tres números cuánticos, $|\varphi\rangle = |n\,\ell\,m\rangle$,

$$\langle \vec{r}|n\ell m\rangle = \varphi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r)\,Y_\ell^m(\theta,\phi)\,. \tag{56}$$

5.2.6. Sistemas cuánticos - potencial central, armónicos esféricos

- Los *armónicos esféricos*, $Y_\ell^m(\theta,\phi)$, satisfacen las ecuaciones de valores propios

$$L^2\, Y_\ell^m(\theta,\phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\, Y_\ell^m(\theta,\phi)\,, \quad L_z\, Y_\ell^m(\theta,\phi) = m\hbar\, Y_\ell^m(\theta,\phi)\,, \tag{57}$$

  con $\ell = 0, 1, \ldots, n-1$; $m = -\ell, \ldots, 0, \ldots, +\ell$.
- Son funciones normalizadas sobre ángulo sólido dadas por,

$$\begin{aligned} Y_\ell^m(\theta,\phi) &= \quad (-1)^m \sqrt{\tfrac{(2\ell+1)}{4\pi}\tfrac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\, P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad \text{si} \quad (m \geq 0)\,, \\ Y_\ell^m(\theta,\phi) &= \quad \sqrt{\tfrac{(2\ell+1)}{4\pi}\tfrac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}}\, P_\ell^{-m}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad \text{si} \quad (m < 0)\,, \end{aligned} \tag{58}$$

  con P_ℓ^m funciones asociadas de Legrendre.
- Se muestran los primeros armónicos esféricos en la tabla 1.

5.2.6. Sistemas cuánticos - potencial central

$Y_\ell^m(\theta,\phi)$	$\ell=0$	$\ell=1$	$\ell=2$	$\ell=3$
$m=0$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\cos\theta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,\left(3\cos^2\theta-1\right)$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}}\,\left(5\cos^3-3\cos\theta\right)$
$m=\pm1$		$\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\sin\theta\,e^{\pm i\phi}$	$\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\,e^{\pm i\phi}$	$\mp\sqrt{\frac{21}{32\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\,e^{\pm i\phi}$
$m=\pm2$			$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\,e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\,e^{\pm 2i\phi}$
$m=\pm3$				$\mp\sqrt{\frac{105}{192\pi}}\sin^3\theta\,e^{\pm 3i\phi}$

Cuadro 1: Armónicos esféricos para $\ell=0,1,2,3$.

5.2.6. Sistemas cuánticos - potencial central hidrogenoide

- Conocida la parte angular y dado el potencial $U(r)$, se puede resolver la ecuación para la función radial $R_{n\ell}(r)$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{n\ell}}{dr}\right)+\left\{\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}+U(r)\right\}R_{n\ell}=E_{n\ell}\,R_{n\ell}\,, \tag{59}$$

  con soluciones para n natural[3] y $0 \leq \ell < n$.
- En general los valores propios de la energía dependen de los dos números cuánticos $\{n,\ell\}$: $E = E_{n\ell}$.
- El ejemplo más relevante es el potencial hidrogenoide,

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{60}$$

- Junto con la función $|n\,\ell\,m\rangle$ se debe considerar el **espín** del sistema.

[3] distinto de cero.

5.2.7. Espín. . .

- Experimento de Stern-Gerlach $\rightarrow$ momento magnético permanente.
- Grado de libertad adicional en las funciones de onda.
- Existe un operador de espín; tiene mismas propiedades de conmutación que el momento angular.
- Aparece de manera natural al considerar la ecuación de Dirac.

5.3. Estructura de átomos y moléculas

5.3.1. Sistemas hidrogenoides.
5.3.2. Métodos aproximados para la ecuación de Schrödinger.
5.3.3. Estructura fina e hiperfina.
5.3.4. Átomos con varios electrones.
5.3.5. Moléculas diatómicas.

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - función radial

- El potencial en los sistema hidrogenoides corresponde a la atracción Coulombiana entre un núcleo de carga $q_1 = Ze$ y un electrón de carga $q_2 = -e$:

$$U(r) = \frac{q_1\, q_2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} = -\frac{Ze^2}{r}\,. \tag{61}$$

- El potencial es central, por lo que la función de onda es de la forma,

$$\varphi_{n\ell m m_s}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r)\, Y_\ell^m(\theta,\phi)\, \chi_{m_s}\,, \tag{62}$$

  incluyendo el término de espín, χ_{m_s}.
- La función radial, $R_{n\ell}(r)$, debe satisfacer,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{n\ell}}{dr}\right) + \left\{\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}\right\} R_{n\ell} = E_{n\ell}\, R_{n\ell}\,. \tag{63}$$

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - función radial

- La función de onda radial es,

$$R_{n\ell}(r) = \left(\frac{2}{na_z}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} \left(\frac{2r}{na_z}\right)^{\ell} e^{-r/na_z} L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(2r/na_z)\,, \tag{64}$$

  con $L^n_k(x)$ polinomios generalizados de Laguerre.

- El valor propio de la energía depende sólo del número cuántico principal n y viene dado por,

$$E_n = -\frac{1}{2}\left(\frac{me^4}{\hbar^2}\right)\frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Ze^2}{2a_z}\frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2\frac{Z^2}{n^2}\,, \tag{65}$$

  con $me^4/2\hbar^2 = -13.6\,\mathrm{eV}$, $a_0 = \hbar^2/me^2$ el radio de Bohr[4], $a_z = a_0/Z$, y $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$ la constante de estructura fina.

[4] $a_0 \simeq 5.292 \times 10^{-9}\,\mathrm{cm} \simeq 0.53\,\text{Å}$.

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - función radial

- Los polinomios generalizados de Laguerre se calculan a través de los polinomios ordinarios de Laguerre, $L_n(x)$, con las expresiones[5],

$$L_n(x) = \frac{e^x}{n!}\frac{d^n}{dx^n}\left(x^n e^{-x}\right), \quad L_k^n(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k}\left[L_{n+k}(x)\right]. \tag{66}$$

- También se pueden calcular directamente,

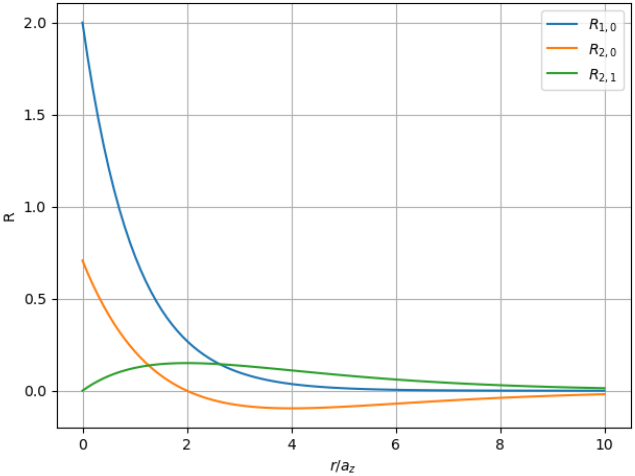
$$L_k^n(x) = \sum_{m=0}^{n} \frac{(n+k)!(-x)^m}{(n-m)!(k+m)!m!}, \quad k > -1. \tag{67}$$

- Las funciones de onda radiales de los primeros niveles son,

$$\begin{aligned} R_{1,0} &= 2a_z^{-3/2} e^{-r/a_z}, \\ R_{2,0} &= 2(2a_z)^{-3/2}\left(1 - \frac{r}{2a_z}\right) e^{-r/2a_z}, \quad R_{2,1} = \frac{2}{\sqrt{3}}(2a_z)^{-3/2}\left(\frac{r}{2a_z}\right) e^{-r/2a_z}. \end{aligned}$$

[5] Expresiones de Arfken & Weber, 5ª edición, p. 830-835.

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - funciones radiales



$$R_{1,0} = 2a_z^{-3/2} e^{-r/a_z} \,,$$

$$R_{2,0} = 2(2a_z)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_z}\right) e^{-r/2a_z} \,,$$

$$R_{2,1} = \frac{2}{\sqrt{3}} (2a_z)^{-3/2} \left(\frac{r}{2a_z}\right) e^{-r/2a_z} \,.$$

Funciones y gráfica a revisar...

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - estados estacionarios

Los estados estacionarios $|\varphi\rangle = |n, \ell, m, m_s\rangle$ tienen las siguientes propiedades:

- número cuántico principal, n, indica la energía del sistema,

$$H\,|n, \ell, m, m_s\rangle = E_n\,|n, \ell, m, m_s\rangle\,, \quad E_n = -\frac{Ze^2}{2a_z}\frac{1}{n^2}\,.$$

  Su valor es un número natural: $n = 1, 2, \ldots$
- número cuántico de momento angular, ℓ, entero $0 \leq \ell < n$. La relación de valores propios es,

$$L^2\,|n, \ell, m, m_s\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2\,|n, \ell, m, m_s\rangle\,.$$

- número cuántico magnético, entero $|m| \leq \ell$, representa una componente de $\vec{L}$,

$$L_z\,|n, \ell, m, m_s\rangle = m\hbar\,|n, \ell, m, m_s\rangle\,.$$

- número cuántico de espín, incluido ad-hoc, $m_s = \pm 1/2$.
- Los niveles de energía pueden corresponder a distintos estados de momento angular y espín $\{\ell, m, m_s\}$. La degeneración de los niveles de energía es $g_n = 2n^2$.

5.3.1. Sistemas hidrogenoides

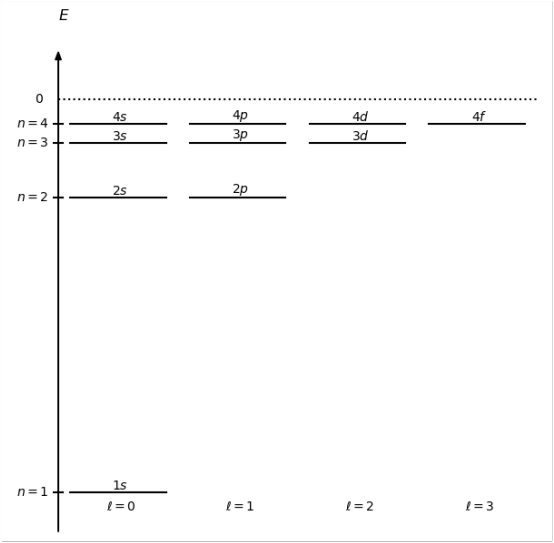


Figura 4: Niveles de energía de un sistema hidrogenoide. Dependen a primer orden del número cuántico principal, $E_n = E_1/n^2$. La dependencia con los números cuánticos $\{\ell, m, m_s\}$ aparece al considerar la estructura fina. Estados energéticos con distinto momento angular se distinguen con la secuencia de letras "s, p, d, f".

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - escala; Rydberg

- Los niveles de energía se escalan con la constante de Rydberg,

$$R_\infty = \frac{1}{hc}\left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\right) \simeq 1.097\,373\,156\,852\,5(73) \times 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}. \tag{68}$$

- Las escalas de energía y longitud de onda correspondientes son,

$$R_\infty hc \simeq 13.605\,691\,72\,\mathrm{eV}\,, \quad {R_\infty}^{-1} \simeq 911.267\,050\,550\,\text{Å}\,. \tag{69}$$

- En sistemas con carga nuclear Z y masa atómica M, las líneas se sitúan en,

$$\lambda_{n_1 \to n_2} = \left(\frac{1 + m_e/M}{Z^2 R_\infty}\right)\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)^{-1}. \tag{70}$$

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - el hidrógeno

El hidrógeno: $Z = 1$, $m/m_e = 1/(1 + m_e/m_p) \simeq 1 + 1/1836$.

- Estado base:

$$E_1 = -\frac{R_\infty hc}{1 + m_p/m_e} \simeq -13.598\,296\,\mathrm{eV} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{1\to\infty} \simeq 911.763\,342\,\text{Å}.$$

  Las series espectroscópicas, dadas por transiciones a niveles determinados:
- **Serie de Lyman:** $n_1 \to n_2 = 1$.
  Las transiciones se distinguen con letras griegas: Lyα $(2 \to 1)$ @$\lambda = 1215.7$Å; Lyβ $(3 \to 1)$, Lyγ $(4 \to 1)$, etc... Estas transiciones caen en el ultravioleta y son observables sólo desde el espacio.
- **Serie de Balmer:** $n_1 \to n_2 = 2$.
  Transiciones Hα $(3\to2)$ @$\lambda = 6564$Å; Hβ $(4\to2)$ @$\lambda = 4863$Å; Hγ $(5\to2)$. Líneas en el visible y ultravioleta cercano, observables desde la Tierra.
- Series de Paschen $(n_1 \to 3)$, Brackett $(n_1 \to 4)$, Pfund $(n_1 \to 5)$: IR cercano.
- **Líneas de recombinación:** transiciones entre niveles con $n \gg 1$. Por ejemplo, $110 \to 109$, denominada 109α, a una frecuencia de 5.009 GHz.

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - otros sistemas hidrogenoides

- **Deuterio**
  Isótopo de H con $Z = 1, A = 2 \Rightarrow M = 2.013\,553\,\mathrm{uma} = 3,670.482\,955\,m_e$. Estado base en $-13.609\,340\,\mathrm{eV} \Rightarrow \lambda_{1\to\infty} \simeq 911.515\,320\,\mathrm{Å}$. Líneas desplazadas hacia el azul con respecto al H; la diferencia en Hα es 1.78 Å.
- **Helio ionizado (HeII)**: con $Z = 2, A = 4$, con masa $7294.3\,m_e$. Estado base $E_1 \simeq -54.415\,\mathrm{eV}$, $\lambda_{1\to\infty} \simeq 227.848\,\mathrm{Å}$. Tres de sus series producen líneas en el óptico, algunas cercanas a las de hidrógeno.
- **FeXXVI**: relevante en rayos X, con la serie de Lyman en $\Delta E_{21} \simeq 6.38\ \mathrm{keV}$. Para núcleos altamente ionizados con carga efectiva Z_e, el déficit en el número de electrones, el estado base está a una energía $E_1 \sim 13.6\,Z_e^2\,\mathrm{eV}$.
- **Positronio**: sistema de corta vida formado por un electrón y un positrón. $Z = 1, m = m_e/2 \Rightarrow$ líneas en el doble de longitud de onda del hidrógeno. Línea de aniquilación a 0.511 MeV junto con un continuo a energías menores observados en el plano Galáctico. Se han hecho búsquedas de líneas espectroscópicas.

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - series espectrocópicas del H

Cuadro 2: Series espectroscópicas del hidrógeno

Lyman	Lyα (2$\rightarrow$1)	Lyβ (3$\rightarrow$1)	Lyγ (4$\rightarrow$1)	Lyδ (5$\rightarrow$1)	Lyϵ (6$\rightarrow$1)
λ (Å)	1215.684	1025.734	972.548	949.753	937.814
Balmer	Hα (3$\rightarrow$2)	Hβ (4$\rightarrow$2)	Hγ (5$\rightarrow$2)	Hδ (6$\rightarrow$2)	Hϵ (7$\rightarrow$2)
λ (Å)	6564.696	4862.738	4341.730	4102.935	3971.236
Deuterio	6562.910	4861.415	4340.549	4101.819	3970.156
Paschen (μm)	Paα (4$\rightarrow$3)	Paβ (5$\rightarrow$3)	Paγ (6$\rightarrow$3)	Paδ (7$\rightarrow$3)	
λ (μm)	1.8756	1.2821	1.0941	1.0052	
Brackett	α (5$\rightarrow$4)	β (6$\rightarrow$4)	γ (7$\rightarrow$4)	δ (8$\rightarrow$4)	
λ (μm)	4.0522	2.6258	2.1661	1.9450	1.8179
Pfund	6$\rightarrow$ 5	7$\rightarrow$ 5	8$\rightarrow$ 5	9$\rightarrow$ 5	
λ (μm)	7.4598	4.6537	3.7405	3.2970	

5.3.1. Sistemas hidrogenoides - series espectroscópicas

Cuadro 3: Series espectroscópicas de algunos sistemas hidrogenoides ($\lambda/\mathrm{\AA}$)

Transición	2→1	3→1	4→1	5→1	6→1
He^+	303.8	256.3	243.0	237.3	234.4
Li^{++}	135.0	113.9	108.0	105.479	104.187
Transición	3→2	4→2	5→2	6→2	7→2
Positronio	13122.2	9720.2	8678.7	8201.4	7938.1
He^+	1640.5	1215.2	1085.0	1025.3	992.4
Li^{++}	729.1	540.1	482.2	455.7	441.0
Transición	4→3	5→3	6→3	7→3	8 → 3
He^+		3204.	2734.	2512.	
Transición	5→4	6→4	7→4	8→4	9 → 4
He^+		6562	5413	4860	4542

5.3.2. Métodos aproximados para la ecuación de Schrödinger

- Los sistemas hidrogenoides son los únicos sistemas atómicos solubles de manera exacta.
- El estudio de sistemas más estructurados requiere de métodos de aproximaciones para estimar funciones de onda y niveles energéticos, como el del estado base.
- Métodos comunes:
  - El método de perturbaciones (independiente del tiempo). Se aplica al estudio de la estructura fina e hiperfina (§5.3.3).
  - El método variacional. Se aplica posteriormente a la determinación del estado base del átomo de helio (§5.3.4).
  - El método de perturbaciones dependiente del tiempo se emplea para el cálculo de transiciones radiativas (§5.4).

5.3.2. Métodos aproximados para la ecuación de Schrödinger

Método de perturbaciones independiente del tiempo

- El método de perturbaciones permite calcular correcciones a energías y funciones de onda en Hamiltonianos que pueden separarse en una parte soluble, $\mathcal{H}^{(0)}$, y un término perturbativo, $\mathcal{H}^{(1)}$, tales que $E^{(1)} \ll E^{(0)}$. Suponemos conocidas las soluciones
$$\mathcal{H}^{(0)} \left|k^{(0)}\right\rangle = E^{(0)} \left|k^{(0)}\right\rangle. \tag{71}$$
- Sea $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}$ con funciones propias $|k\rangle = \left|k^{(0)}\right\rangle + \left|k^{(1)}\right\rangle$ y valores propios $E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)}$.
- Se desarrolla $\mathcal{H}\,|k\rangle = E\,|k\rangle$, eliminando (71) para obtener
$$\mathcal{H}^{(0)} \left|k^{(1)}\right\rangle + \mathcal{H}^{(1)} \left|k^{(0)}\right\rangle + \mathcal{H}^{(1)} \left|k^{(1)}\right\rangle = E_k^{(0)} \left|k^{(1)}\right\rangle + E_k^{(1)} \left|k^{(0)}\right\rangle + E_k^{(1)} \left|k^{(1)}\right\rangle. \tag{72}$$
- Al aplicar $\left\langle k^{(0)}\right|$ se obtiene la correción en la energía debida a la perturbación,
$$E_k^{(1)} \simeq \left\langle k^{(0)} \middle| \mathcal{H}^{(1)} \middle| k^{(0)} \right\rangle. \tag{73}$$

5.3.2. Métodos aproximados para la ecuación de Schrödinger

Método de perturbaciones independiente del tiempo

- Las funciones perturbativas se desarrollan en términos de funciones base,

$$\left|k^{(1)}\right\rangle = \sum_{\ell} c_{k\ell} \left|\ell^{(0)}\right\rangle , \quad \text{con} \quad |c_{k\ell}| \ll 1 . \tag{74}$$

- Al multiplicar (72) por $\left\langle \jmath^{(0)}\right|$, con $\jmath \neq k$, e integrar, se obtienen los coeficientes de la parte perturbativa de la función de onda,

$$c_{k\jmath} \simeq \frac{\left\langle \jmath^{(0)} \left|\mathcal{H}^{(1)}\right| k^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_\jmath^{(0)}} , \quad c_{kk} = \left\langle k^{(0)} | k^{(1)} \right\rangle \simeq 0 . \tag{75}$$

- Este método permite estudiar la estructura fina de sistemas cuánticos, como correcciones relativistas al Hamiltoniano clásico y los efectos de espín.

5.3.3. Estructura fina e hiperfina

- La descripción de la estructura atómica mediante la ecuación de Schrödinger es incompleta.
- Al desarrollar la ecuación de Dirac se obtienen correcciones a la función de onda y niveles energéticos, que se pueden cuantificar mediante el método de perturbaciones.

Correcciones

1. Término relativista de segundo orden (α^2).
2. Acoplamiento espín-órbita (α^2); efecto Zeeman.
3. El desplazamiento de Lamb (α^3).
4. Estructura hiperfina ($\alpha^2\, m/m_p$).

5.3.3. Estructura fina e hiperfina - corrección relativista

- La corrección relativista a la energía resulta del desarrollo del término cinético,

$$E_{\rm cin} = (\gamma - 1)mc^2 \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{3p^4}{8m^3c^2} + \dots . \tag{76}$$

- La primera corrección es de orden $(p/mc)^2 \sim \alpha^2 Z \simeq Z/137^2 \ll 1$.
- El cálculo de perturbaciones da

$$\Delta E_{\rm rel} = \left\langle n\ell m m_s \left| -\frac{3p^4}{8m^3c^2} \right| n\ell m m_s \right\rangle = E_n \left(\frac{Z^2\alpha^2}{n^2} \right) \left(\frac{n}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4} \right) , \tag{77}$$

con $E_n = -(e^2/2a_0)\,(Z^2/n^2)$, la energía del nivel n a orden cero bajo una carga central $+Ze$.

5.3.3. Estructura fina e hiperfina - espín

- El espín es una propiedad de las partículas elementales que se manifiesta como momentos angulares y magnéticos intrínsecos.
- El espín aparece de forma natural en la ecuación de Dirac. En una descripción no relativista se añade el número cuántico correspondiente, m_s, al espacio de estados.
- El espín, $\vec{S}$, tiene dos estados con $|\vec{S}| = \hbar/2$ y números cuánticos $m_s = \pm 1/2$.
- El momento dipolar magnético asociado al espín es,

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc}\,\vec{S}\,. \tag{78}$$

- El espín contribuye al Hamiltoniano mediante los acoplamientos espín-órbita y entre espines.
- En presencia de campos magnéticos externos, el espín electrónico origina una contribución al Hamiltoniano, $\Delta H = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$, conocida como efecto Zeeman.

5.3.3. Estructura fina e hiperfina - acoplamiento espín-órbita

- El electrón percibe un campo magnético por el campo de Coulomb en movimiento relativo,

$$\vec{B}' = -\frac{e\vec{L}}{mcr^3}\,. \tag{79}$$

- El espín se acopla con este campo magnético, según $\Delta H_{eo} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}'$.
- La contribución a los niveles de energía incluye un factor (1/2) al realizar la expansión de la ecuación de Dirac, es decir,

$$\Delta E_{\rm eo} = \left\langle n\ell m m_s \left| \frac{e^2\,\vec{L}\cdot\vec{S}}{2m^2c^2r^3} \right| n\ell m m_s \right\rangle = E_n \left(\frac{Z^2\alpha^2}{2n}\right) \left\{ \frac{j(j+1)-\ell(\ell+1)-3/4}{\ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \right\}\,. \tag{80}$$

- Momento angular total, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$: número cuántico $j = \ell + m_s = \ell \pm 1/2$, con el signo determinado por la orientación entre $\vec{L}$ y $\vec{S}$.

5.3.3. Estructura fina e hiperfina - relativista + espín-órbita

- Momento angular total, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$: número cuántico $j = \ell + m_s = \ell \pm 1/2$, con el signo determinado por la orientación entre $\vec{L}$ y $\vec{S}$.
- Se obtiene una expresión análoga a (77),

$$\Delta E_{\rm rel} + \Delta E_{eo} = E_n \left(\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \right) \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) . \tag{81}$$

- Existen degeneraciones de j con m_s. Por ejemplo, los estados

$$2s_{1/2} : |n = 2, \ell = 0, m_s = +1/2\rangle \, , \quad 2p_{1/2} : |n = 2, \ell = 1, m_s = -1/2\rangle \, ,$$

  tienen ambos $j = 1/2$ y por tanto misma energía.
- La corrección total para $n = 1, j = 1/2$, es $\Delta E/E = \alpha^2/4 \simeq 1.3 \times 10^{-5}$.

5.3.3. Estructura fina e hiperfina: efecto Zeeman

- El efecto Zeeman se da en presencia de campos magnéticos externos.
- La contribución del momento magnético del átomo, orbital más espín, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, es $\Delta\mathcal{H}_z = e\vec{B} \cdot \vec{J}/2mc$.
- Los niveles se desdoblan proporcionalmente al campo magnético,

$$\Delta E_z = m_j \left\{ 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \right\} \frac{e\hbar B}{2mc} \,. \tag{82}$$

- Un nivel (ℓ, j) se desdobla en tres, generando transiciones $\Delta m_j = 0, \pm 1$, respecto a la frecuencia de referencia $\omega_0 \rightarrow \omega_\pm = \omega_0 \pm eB/2mc$.
- La observación del desdoblamiento se complica por la dependencia en j, ℓ y s de ΔE_z, dando lugar al *efecto Zeeman anómalo*.
- A principios del siglo XX, Hale aprovechó el efecto Zeeman para medir campos magnéticos de miles de Gauss en manchas solares. Las estructuras hiperfinas del HI (21 cm) y del OH (18 cm) permiten estimar campos magnéticos en nubes interestelares.

5.3.3. Estructura fina e hiperfina - desplazamiento de Lamb

- El desplazamiento de Lamb es una corrección radiativa debida a la *polarización del vacío*, efecto de la cuantización del campo electromagnético en un conjunto de fotones virtuales que pueden crear pares $e^{\pm}$ y provocar una distribución espacial de "carga virtual".
- La corrección es,

$$\Delta E_{\rm lamb} = \alpha^3 \, \frac{E_{1z}}{2n^3} \left\{ K(n,\ell) \pm \frac{1-\delta_{\ell=0}}{\pi(j+1/2)(\ell+1/2)} \right\} , \tag{83}$$

con $K(n,0)$ función creciente de n, que va de $K(1,0) \approx 12.7$ a $K(\infty,0) \approx 13.7$, con $K(n,\ell \neq 0) \sim 0.05$. Para el estado base es $\Delta E/E_1 \simeq 6\,\alpha^3 \simeq 2 \times 10^{-6}$.

5.3.3. Estructura fina e hiperfina - estructura hiperfina: espín nuclear

- El protón posee un momento magnético asociado al espín $\vec{S}_p$,

$$\vec{\mu}_p = \gamma_p \frac{e\vec{S}_p}{m_p c}\,, \tag{84}$$

  con el factor $\gamma_p \approx 2.7928$ indicando la estructura interna del protón.
- Se dan dos tipos de acoplamientos.
  (1) espín - órbita, $\Delta H_{no} = -\vec{\mu}_p \cdot e\vec{L}/mcr^3$;
  (2) espín núcleo - electrón, $\Delta H_{ne} = -\vec{\mu}_p \cdot \vec{\mu}_e/r^3$.
- Se describen juntos con el momento angular total, $\vec{F} = \vec{J} + \vec{S}_p = \vec{L} + \vec{S}_e + \vec{S}_p$, de número cuántico $f = \ell + m_s + m_{sp} = \ell \pm 1/2 \pm 1/2$.
- Para $\ell = 0$, la corrección a niveles de energía es,

$$\Delta E_{nf} = E_n\, 2\alpha^2 \left(\frac{m}{m_p}\right)\left(\frac{4\gamma_p}{3n^3}\right)\left(f(f+1) - \frac{3}{2}\right)\,. \tag{85}$$

5.3.3. Estructura fina e hiperfina - estructura hiperfina: 21 cm

- Para el estado base del hidrógeno se tiene:

$$\Delta E_{n=1,f=1\to 0} = 16\gamma_p \alpha^2 E_1 \left(\frac{m}{3m_p}\right) \Rightarrow \Delta E_{n=1,f=1\to 0}/h \simeq 1420.406\,\mathrm{MHz},$$

  es decir $\lambda = hc/\Delta E_{n=1,f=1\to 0} \simeq 21.106\ \mathrm{cm}$.
- La detección de la línea de 21 cm en radio es una herramienta fundamental en astronomía, permitiendo la observación directa de hidrógeno neutro.

5.3.2. Métodos aproximados para la ecuación de Schrödinger

Método variacional

- El método variacional permite aproximar la energía del estado base cuando no se conoce la función de onda.
- Dado un Hamiltoniano, sus soluciones

$$\mathcal{H}\left|\varphi_\jmath\right\rangle = E_\jmath\left|\varphi_\jmath\right\rangle \ , \quad \jmath = 0, \ldots \tag{86}$$

  son linealmente independientes y forman una base.
- Cualquier función $|\Phi\rangle$ puede escribirse como una combinación lineal de ellas,

$$|\Phi\rangle = \sum_{\jmath=0}^{\infty} c_\jmath \left|\varphi_\jmath\right\rangle \ , \tag{87}$$

  con los coeficientes unívocamente determinados; $\sum |c_\jmath|^2 = 1$ para Φ normalizada.

5.3.2. Métodos aproximados para la ecuación de Schrödinger

Método variacional

- El método variacional consiste en calcular

$$\langle\Phi|\mathcal{H}|\Phi\rangle = \sum_{j,k} c_j^* \langle\varphi_j|\mathcal{H}|\varphi_k\rangle c_k = \sum_{j,k} c_j^* c_k E_k \langle\varphi_j|\varphi_k\rangle = \sum_j |c_j^2| E_j . \tag{88}$$

- Al ser cualquier promedio de valores de E_j mayor o igual al valor mínimo, se cumple necesariamente $\langle\Phi|\mathcal{H}|\Phi\rangle \geq E_0$,
- Qué tan buena aproximación es $\langle\Phi|\mathcal{H}|\Phi\rangle$ de E_0 depende de la selección de la funcion Φ, que determina que tan cercano está $|c_0|^2$ de 1.
- Una estrategia común consiste en seleccionar una función $\Phi(\alpha)$, con α un parámetro libre, y minimizar $\langle\Phi(\alpha)|\mathcal{H}|\Phi(\alpha)\rangle$. La precisión de la aproximación recae en seleccionar adecuadamente la forma funcional de Φ.

5.3.4. Átomos con varios electrones - el átomo de helio

- El helio no puede ser descrito de manera exacta, debido al término de interacción electrónica. Siendo el primer átomo con varios electrones, su estudio es ilustrativo.
- La energía medida para el estado base[6] es $E = -79.02\,\mathrm{eV} \simeq 5.807\,\mathcal{E}_{\mathcal{H}}$, con $\mathcal{E}_{\mathcal{H}} = -e^2/2a_0 = -13.6\,\mathrm{eV}$.
- El Hamiltoniano es,

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{r_{12}}, \tag{89}$$

  con $H_i = p_i^2/2m - Ze^2/r_i$, carga nuclear $Z = 2$ y $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ la separación entre los electrones.
- Cada término H_i contribuye en $Z^2\mathcal{E}_{\mathcal{H}}$, con $Z = 2$. Debido a la interacción entre electrones se tiene $E > 8\,\mathcal{E}_{\mathcal{H}} = -108.8\,\mathrm{eV}$.

[6] Experimentalmente se mide el primer potencial de ionización del helio, igual a $24.59\,\mathrm{eV}$. Si agregamos el potencial de ionización del HeII obtenemos $79.02\,\mathrm{eV}$.

5.3.4. Átomos con varios electrones - el átomo de helio

- El método variacional permite estimar la energía del estado base[7].
- Se propone,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\,, \tag{90}$$

  con $\psi_{1s}(\vec{r}_i) = \pi^{-1/2} a_z^{-3/2} e^{-r/a_z}$ función del estado base (1s) hidrogenoide.
- Se reemplaza (90) por $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pi^{-1} a_z^{-3} e^{-\alpha(r_1+r_2)/a_0}$, con α parámetro de optimización asociado a la carga efectiva percibida por los electrones.
- El valor óptimo de α se obtiene minimizando,

$$E(\alpha) = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle + \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle \longrightarrow E(\alpha_{opt}) = 2\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \mathcal{E}_{\mathcal{H}}. \tag{91}$$

- La diferencia entre $\alpha_{opt}^2 = (Z - 5/16)^2 \simeq 5.696$ y el valor experimental (5.807) es 2 %.

[7] http://www.umich.edu/~chem461/QMChap8.pdf

5.3.4. Átomos con varios electrones - el átomo de helio - espines

- El helio da un primer ejemplo del papel que juegan los espines electrónicos.
- La función de onda se puede separar en la parte orbital (ψ) y la de espín (σ), lo que no es posible para átomos con más de dos electrones.
- Así el estado base se puede escribir como,

$$\Psi_{1s1s}(1,2) = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\,\sigma_{0,0}(1,2).$$

- Los sub-índices en σ indican que el estado corresponde con $S = 0, m_s = 0$. La función de espín es superposición anti-simétrica[8] de las componentes individuales, $\chi_{\pm}(\imath)$.

$$\sigma_{0,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)\right].$$

[8] como corresponde a fermiones.

5.3.4. Átomos con varios electrones - el átomo de helio - espines

- El primer estado excitado es superposición de estados indistinguibles,

$$\Psi^{+}_{1s2s}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)\right]\sigma_{0,0}(1,2).$$

- El estado 1s2s puede tener también una configuración de triplete $S = 1$,

$$\Psi^{-}_{1s2s}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)\right]\begin{cases} \sigma_{1,+1}(1,2) = \chi_{+}(1)\chi_{+}(2) \\ \sigma_{1,0}(1,2) \\ \sigma_{1,-1}(1,2) = \chi_{-}(1)\chi_{-}(2) \end{cases},$$

  con

$$\sigma_{1,0}(1,2) = \left[\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) + \chi_{+}(1)\chi_{-}(2)\right]/\sqrt{2},$$

  siendo Ψ anti-simétrica.

- La energía del siguiente estado, $1s2p$, es mayor que la de $1s2s$, ya que la función de onda penetra menos el potencial. La energía ya no depende sólo de los números cuánticos principales.

5.3.4. Átomos con varios electrones - aproximación de campo central

- El Hamiltoniano de un átomo con carga Z está dado por la energía cinética de Z electrones, la atracción del núcleo de carga $+Ze$, y ($\sim Z^2$) términos de repulsión entre electrones,

$$H = \sum_{j=1}^{Z} \left[\frac{p_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_j} \right] + \sum_{j=1}^{Z-1} \sum_{i=j+1}^{Z} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \,. \tag{92}$$

- **Ignorando el término repulsivo**, el Hamiltoniano es suma de Z hidrogenoides, la función de onda el producto de Z funciones y la energía la suma de las energías individuales,

$$\varphi = \prod_{j=1}^{Z} R_{n_j \ell_j} Y_{\ell_j}^{m_j} \chi_{m_{s,j}} \,, \quad E = \sum_{j=1}^{Z} E_{n_j,\ell_j} = \sum_{j}^{Z} \frac{E_{1z}}{n_j^2} \,, \tag{93}$$

  con $\chi_{m_{s,j}}$ el espín del electrón j.
- El estado quedaría determinado con los $4Z$ números cuánticos,

$$\{|n_j, \ell_j, m_j, m_{s,j}\rangle \,,\ j = 1, \ldots, Z\}.$$

5.3.4. Átomos con varios electrones - aproximación de campo central

- En sistemas atómicos con muchos electrones el término de repulsión contiene una doble sumatoria y no puede ser despreciado[9],

$$\left(\sum\sum e^2/r_{ij}\right) / \left(\sum Ze^2/r_i\right) \simeq Z(Z-1)/2Z^2 \to 1/2 \quad \text{para} \quad Z \gg 1\,. \tag{94}$$

- El método de perturbaciones sólo aporta una descripción cualitativa para átomos con varios electrones.
- Por otro lado, es posible retener la función de onda (93) bajo la aproximación de campo central.
- Se considera que cada electrón siente un "potencial central", $V_c(r_j)$, con un término residual que puede tratarse como perturbación,

$$H = \sum_j^Z \left[\frac{p_j^2}{2m} + V_c(r_j)\right] + W\,. \tag{95}$$

[9] abreviamos $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

5.3.4. Átomos con varios electrones - aproximación de campo central

- La dificultad reside en elegir adecuadamente V_c, de forma a minimizar

$$W = -\sum_{j=1}^{Z} \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_{j=1}^{Z-1} \sum_{i=j+1}^{Z} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^{Z} V_c(r_j)\,. \tag{96}$$

- Se pueden inferir las principales propiedades de V_c. En partícular

$$V_c(r) \approx \begin{cases} -Ze^2/r & \text{para} \quad r \to 0, \\ -e^2/r & \text{para} \quad r \to \infty. \end{cases} \tag{97}$$

- El potencial central debe tener una forma similar a la ilustrada en la figura 6: para un electrón está cerca del núcleo, el potencial de los demás electrones puede ser despreciado, de manera que $V_c(r) \approx -Ze^2/r$;
para un electrón a mayor distancia, la carga nuclear es *apantallada* por los demás $Z-1$ electrones, resultando en una carga neta $\simeq +e \Rightarrow V_c(r) \approx -e^2/r$.

5.3.4. Átomos con varios electrones

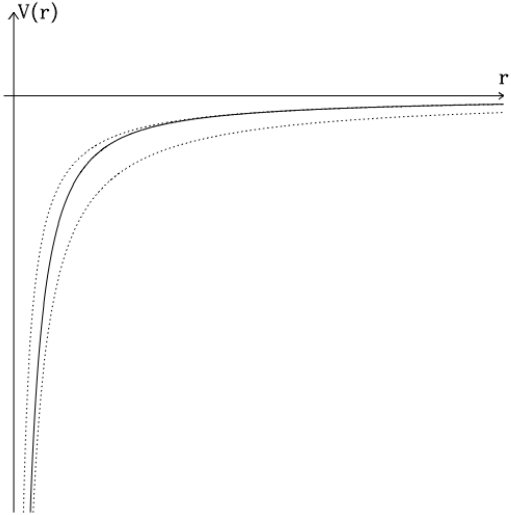


Figura 6: Potencial central que cumple con los límites asintóticos, indicados por las líneas punteadas: $V_c \to -1/r$ para $r \ll 1, V_c \to -Z/r$ para $r \gg 1$.

5.3.4. Átomos con varios electrones - aproximación de campo central

- La aproximación de campo central permite describir la función de onda como un producto de Z funciones centrales,

$$\varphi = \prod_{\jmath=1}^{Z} \varphi_{n_\jmath \ell_\jmath m_\jmath m_{s,\jmath}} = \prod_{\jmath=1}^{Z} R_{n_\jmath \ell_\jmath}(r_\jmath) Y_{\ell_\jmath}^{m_\jmath}(\theta_\jmath, \phi_\jmath) \chi_{m_{s,\jmath}}, \tag{98}$$

  con la parte angular dada por armónicos esféricos con $|m_\jmath| \leq \ell_\jmath < n_\jmath$.
- El potencial no es Coulombiano, por lo que la parte radial no corresponde con un sistema hidrogenoide, Los niveles de energía dependen del momento angular, $E_{n\ell}$, manteniendo la degeneración en m.
- La jerarquía de los niveles de energía con n se mantiene, junto con una relación similar con el momento angular,

$$E_{n\ell} > E_{n'\ell} \quad \text{para} \quad n > n', \quad E_{n\ell} > E_{n\ell'} \quad \text{para} \quad \ell > \ell'. \tag{99}$$

- La secuencia de estados base:

  1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.

5.3.4. Átomos con varios electrones

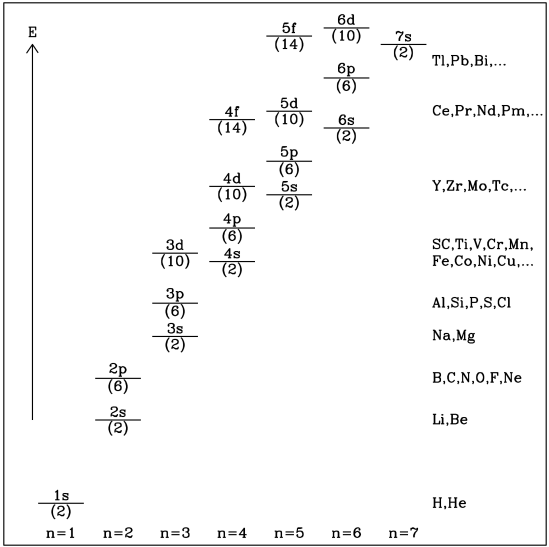


Figura 7: Esquema de niveles energéticos de distintos átomos de acuerdo a un modelo de potencial central. Entre paréntesis se indica la degeneración de cada nivel, $g_\ell = 2(2\ell + 1)$. La posición relativa de los niveles superiores puede variar entre diferentes átomos. Basada en Cohen-Tannoudji, §XIV.

Tabla periódica de los elementos

grupo 1 … 18; periodo 1 … 7

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.00794 1312.0 2.20 Hidrógeno																	2 He 4.002602 2372.3 Helio
2	3 Li 6.941 520.2 0.98 Litio	4 Be 9.012182 899.5 1.57 Berilio											5 B 10.811 800.6 2.04 Boro	6 C 12.0107 1086.5 2.55 Carbono	7 N 14.0067 1402.3 3.04 Nitrógeno	8 O 15.9994 1313.9 3.44 Oxígeno	9 F 18.9984032 1681.0 3.96 Flúor	10 Ne 20.1797 2080.7 Neón
3	11 Na 22.98976 495.8 0.93 Sodio	12 Mg 24.3050 737.7 1.31 Magnesio											13 Al 26.98153 577.5 1.61 Aluminio	14 Si 28.0855 786.5 1.90 Silicio	15 P 30.97696 1011.8 2.19 Fósforo	16 S 32.065 999.6 2.58 Azufre	17 Cl 35.453 1251.2 3.16 Cloro	18 Ar 39.948 1520.6 Argón
4	19 K 39.0983 418.8 0.82 Potasio	20 Ca 40.078 589.8 1.00 Calcio	21 Sc 44.95591 633.1 1.36 Escandio	22 Ti 47.867 658.8 1.54 Titanio	23 V 50.9415 650.9 1.63 Vanadio	24 Cr 51.9962 652.9 1.66 Cromo	25 Mn 54.93804 717.3 1.55 Manganeso	26 Fe 55.845 762.5 1.83 Hierro	27 Co 58.93319 760.4 1.91 Cobalto	28 Ni 58.6934 737.1 1.88 Níquel	29 Cu 63.546 745.5 1.90 Cobre	30 Zn 65.38 906.4 1.65 Zinc	31 Ga 69.723 578.8 1.81 Galio	32 Ge 72.64 762.5 2.01 Germanio	33 As 74.92160 947.0 2.18 Arsénico	34 Se 78.96 941.0 2.55 Selenio	35 Br 79.904 1139.9 2.96 Bromo	36 Kr 83.798 1350.8 3.00 Kriptón
5	37 Rb 85.4678 403.0 0.82 Rubidio	38 Sr 87.62 549.5 0.95 Estroncio	39 Y 88.90585 600.0 1.22 Itrio	40 Zr 91.224 640.1 1.33 Zirconio	41 Nb 92.90638 652.1 1.60 Niobio	42 Mo 95.96 684.3 2.16 Molibdeno	43 Tc (98) 702.0 1.90 Tecnecio	44 Ru 101.07 710.2 2.20 Rutenio	45 Rh 102.9055 719.7 2.28 Rodio	46 Pd 106.42 804.4 2.20 Paladio	47 Ag 107.8682 731.0 1.93 Plata	48 Cd 112.441 867.8 1.69 Cadmio	49 In 114.818 558.3 1.78 Indio	50 Sn 118.710 708.6 1.96 Estaño	51 Sb 121.760 833.7 2.05 Antimonio	52 Te 127.60 869.3 2.10 Teluro	53 I 126.90447 1008.4 2.66 Yodo	54 Xe 131.293 1170.4 2.60 Xenón
6	55 Cs 132.9054 375.7 0.79 Cesio	56 Ba 137.327 502.9 0.89 Bario	57 La 138.9068 541.5 1.27 Lantano	72 Hf 178.49 658.5 1.30 Hafnio	73 Ta 180.9478 761.0 1.50 Tantalio	74 W 183.84 770.0 2.36 Wolframio	75 Re 186.207 760.0 1.90 Renio	76 Os 190.23 840.0 2.20 Osmio	77 Ir 192.217 880.0 2.20 Iridio	78 Pt 195.084 870.0 2.28 Platino	79 Au 196.9665 890.1 2.54 Oro	80 Hg 200.59 1007.1 2.00 Mercurio	81 Tl 204.3833 589.4 1.62 Talio	82 Pb 207.2 715.4 2.33 Plomo	83 Bi 208.9804 703.0 2.02 Bismuto	84 Po (210) 812.1 2.00 Polonio	85 At (210) 899.0 2.20 Astato	86 Rn (220) 1037.0 Radón
7	87 Fr (223) 380.0 0.70 Francio	88 Ra (226) 509.3 0.90 Radio	103 Lr (262) 470.0 Laurencio	104 Rf (261) 580.0 Rutherfordio	105 Db (262) Dubnio	106 Sg (266) Seaborgio	107 Bh (264) Bohrio	108 Hs (277) Hassio	109 Mt (268) Meitnerio	110 Ds (271) Darmstatio	111 Rg (272) Roentgenio	112 Cn (285) Copernicio	113 Nh (284) Nihonio	114 Fl (289) Flerovio	115 Mc (288) Moscovio	116 Lv (292) Livermorio	117 Ts (294) Teneso	118 Og (294) Oganesón

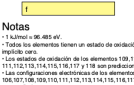
masa atómica
o número másico del isótopo más estable
1.* energía de ionización
en kJ/mol
símbolo químico
nombre
configuración electrónica

55.845 | 26 | 762.5 | 1.83
Fe
Hierro
[Ar] 3d⁶ 4s²

número atómico
electronegatividad
estados de oxidación
más comunes están en negrita
+6 +5 +4 +3 +2 +1 0 −1 −2

- metales alcalinos
- alcalinotérreos
- otros metales
- metales de transición
- lantánidos
- actinidos
- metaloides
- no metales
- halógenos
- gases nobles
- elementos desconocidos
- masas de elementos radiactivos entre paréntesis

Bloques de configuración electrónica



57 La 138.9054 538.1 1.10 Lantano [Xe] 6d¹ 5s²	58 Ce 140.116 534.4 1.12 Cerio [Xe] 4f¹ 5d¹ 6s²	59 Pr 140.9076 527.0 1.13 Praseodimio [Xe] 4f³ 6s²	60 Nd 144.242 533.1 1.14 Neodimio [Xe] 4f⁴ 6s²	61 Pm (145) 540.0 Prometio [Xe] 4f⁵ 6s²	62 Sm 150.36 544.5 1.17 Samario [Xe] 4f⁶ 6s²	63 Eu 151.964 547.1 Europio [Xe] 4f⁷ 6s²	64 Gd 157.25 593.4 1.20 Gadolinio [Xe] 4f⁷ 5d¹ 6s²	65 Tb 158.9253 565.8 Terbio [Xe] 4f⁹ 6s²	66 Dy 162.500 573.0 1.22 Disprosio [Xe] 4f¹⁰ 6s²	67 Ho 164.9303 581.0 1.23 Holmio [Xe] 4f¹¹ 6s²	68 Er 167.259 589.3 1.24 Erbio [Xe] 4f¹² 6s²	69 Tm 168.9342 596.7 1.25 Tulio [Xe] 4f¹³ 6s²	70 Yb 173.054 603.4 Iterbio [Xe] 4f¹⁴ 6s²	
89 Ac (227) 499.0 1.10 Actinio [Rn] 6d¹ 7s²	90 Th 232.0380 587.0 1.30 Torio [Rn] 6d² 7s²	91 Pa 231.0358 568.0 1.50 Protactinio [Rn] 5f² 6d¹ 7s²	92 U 238.0289 597.6 1.38 Uranio [Rn] 5f³ 6d¹ 7s²	93 Np (237) 604.5 1.36 Neptunio [Rn] 5f⁴ 6d¹ 7s²	94 Pu (244) 584.7 1.28 Plutonio [Rn] 5f⁶ 7s²	95 Am (243) 578.8 1.30 Americio [Rn] 5f⁷ 7s²	96 Cm (247) 581.0 1.30 Curio [Rn] 5f⁷ 6d¹ 7s²	97 Bk (247) 601.0 1.30 Berkelio [Rn] 5f⁹ 7s²	98 Cf (251) 608.0 1.30 Californio [Rn] 5f¹⁰ 7s²	99 Es (252) 619.0 1.30 Einsteinio [Rn] 5f¹¹ 7s²	100 Fm 257.0 627.0 1.30 Fermio [Rn] 5f¹² 7s²	101 Md (258) 635.0 1.30 Mendelevio [Rn] 5f¹³ 7s²	102 No (259) 642.0 1.30 Nobelio [Rn] 5f¹⁴ 7s²	

Notas

- 1 kJ/mol = 96.485 eV.
- Todos los elementos tienen un estado de oxidación implícito cero.
- Los estados de oxidación de los elementos 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117 y 118 son predicciones.
- Las configuraciones electrónicas de los elementos 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117 y 118 son predicciones.

Original file: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodic_table_large-es.svg

5.3.4. **Átomos con varios electrones** - configuración electrónica

- La configuración base de un átomo se especifica con la ocupación de estados escrita como $n\ell^x$, donde x electrones ocupan el estado definido por $\{n, \ell\}$, con x menor o igual a $2(2\ell + 1)$, la degeneración del estado de momento angular ℓ.
- Las configuraciones de los estados base de los primeros elementos se muestran en la tabla 5 y en la figura 7, transcrita de *Cohen-Tannoudji*. El llenado de las capas superiores pierde la secuencia con n a partir de $n \geq 3$.
- En general el nivel 4s se ocupa antes que el 3d.
- El potencial de primera ionización se muestra también en la tabla 5: un potencial de ionización bajo se relaciona con la presencia de líneas espectrales en el visible; por ejemplo Na y Mg.

Cohen-Tannoudji §XIV; Shu §27; Rybicki §9.3.

5.3.4. Átomos con varios electrones

	Z	χ (eV)	n	ℓ	Configuración
H	1	13.6	1	0	1s
He	2	24.6	1	0	$1s^2$
Li	3	5.39	2	0	[He] 2s
Be	4	9.32	2	0	[He] $2s^2$
B	5	8.30	2	1	[He] $2s^2$ 2p
C	6	11.3	2	1	[He] $2s^2$ $2p^2$
N	7	14.5	2	1	[He] $2s^2$ $2p^3$
O	8	13.6	2	1	[He] $2s^2$ $2p^4$
F	9	17.4	2	1	[He] $2s^2$ $2p^5$
Ne	10	21.6	2	1	[He] $2s^2$ $2p^6$

	Z	χ (eV)	n	ℓ	Configuración
Na	11	5.14	3	0	[Ne] 3s
Mg	12	7.64	3	0	[Ne] $3s^2$
Al	13	5.98	3	1	[Ne] $3s^2$ 3p
Si	14	8.15	3	1	[Ne] $3s^2$ $3p^2$
P	15	10.6	3	1	[Ne] $3s^2$ $3p^3$
S	16	10.4	3	1	[Ne] $3s^2$ $3p^4$
Cl	17	13.0	3	1	[Ne] $3s^2$ $3p^5$
Ar	18	15.8	3	1	[Ne] $3s^2$ $3p^6$
K	19	4.34	4	0	[Ar] 4s
Ca	20	6.11	4	0	[Ar] $4s^2$

Cuadro 5: Configuración base y primer potencial de ionización (χ) de los primeros 20 elementos: χ decrece con n, tiende a crecer con ℓ, tiende a aumentar al ir de un elemento Z impar a par. La capa 4s empieza a ser ocupada antes que la 3d.

5.3.5. Moléculas diatómicas

- En las moléculas diatómicas, formadas por dos núcleos y varios electrones, los niveles de energía se separan en tres componentes de forma jerárquica:

(i) **niveles electrónicos**: los electrones dan cohesión a la molécula, que tiende al estado de mínima energía. La escala está dictada el radio de Bohr, $a = \hbar^2/me^2$,

$$E_{\rm el} \sim e^2/a \sim 10\,{\rm eV}\,.$$

(ii) **los niveles vibracionales**: la distancia de equilibrio entre los núcleos determina el modo vibracional de la molécula,

$$Ma^2\omega^2 \sim e^2/a \;\Rightarrow\; \omega \sim \left(e^2/Ma^3\right)^{1/2} \;\Rightarrow\; E_{\rm vib} = \hbar\omega \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_{\rm el} \sim 0.1\,{\rm eV}\,.$$

(iii) **los niveles rotacionales**: la rotación de la molécula da lugar a sub-niveles energéticos dentro de la estructura vibracional,

$$E_{\rm rot} \sim \hbar^2/I \sim \hbar^2/Ma^2 \sim (m/M)\,E_{\rm el} \sim 0.001\,{\rm eV}\,.$$

- Las transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales caen alrededor del óptico-UV, infrarrojo y milimétrico, respectivamente.

5.3.5. Moléculas diatómicas

- La molécula de H_2 está formada por dos núcleos A y B, separados por una distancia $R = |\vec{x}_A - \vec{x}_B|$, y dos electrones, 1 y 2.
- Otras moléculas diatómicas de interés (CO, OH, ...) tienen estructura similar.

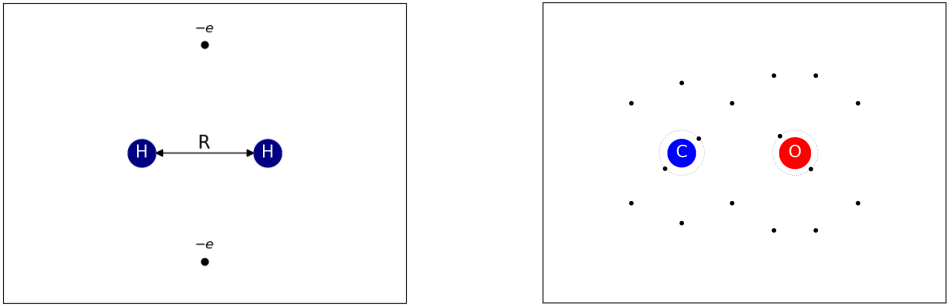


Figura 8: Esquema de moléculas de H_2 y CO.

5.3.5. Moléculas diatómicas - hidrógeno molecular H_2

- El Hamiltoniano del H_2 puede separarse en dos partes, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{AB} + \mathcal{H}_{el}$, donde

$$\mathcal{H}_{AB} = \frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B}\,, \tag{102}$$

  describe la componente cinética de los núcleos de la molécula,

  - $\mathcal{H}_{AB}$ contiene el movimiento del centro de masa de la molécula, la rotación como cuerpo rígido y las vibraciones moleculares.

- $\mathcal{H}_{el}$ incluye la energía cinética de los electrones y los términos electrostáticos,

$$\mathcal{H}_{el} = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{Z_A e^2}{r_{1A}} - \frac{Z_B e^2}{r_{1B}} - \frac{Z_A e^2}{r_{2A}} - \frac{Z_B e^2}{r_{2B}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}}\,, \tag{103}$$

  siendo $r_{iA} = |\vec{x}_i - \vec{x}_A|$ la separación entre electrones y núcleos, $r_{12} = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$ la distancia entre electrones.

  - $\mathcal{H}_{el}$ representa la configuración electrónica de la molécula.

5.3.5. **Moléculas diatómicas** - Aproximación de Born-Oppenheimer

- La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en separar la función de onda en configuraciones nuclear y electrónica,

$$\varphi \approx \varphi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, R)\, \varphi_{AB}(\vec{x}_A, \vec{x}_B)\,. \tag{104}$$

- La función (104) permite separar el problema en dos partes, una de configuración nuclear y otra de configuración electrónica,

$$\mathcal{H}\varphi = E\varphi \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \mathcal{H}_{AB}\, \varphi_{AB} + E_{el}(R)\varphi_{AB} = E_{nuc}\, \varphi_{AB}, \\ \\ \mathcal{H}_{el}\, \varphi_{el} = E_{el}(R)\, \varphi_{el}. \end{cases} \tag{105}$$

- Ambas configuraciones se relacionan mediante la distancia internuclear, R, que varía en escalas de tiempo largas comparadas con el movimiento de los electrones.

5.3.5. Moléculas diatómicas - configuración nuclear

- La **configuración nuclear** se separa en términos de centro de masa y masa total, distancia relativa y masa reducida (nuclear), con definiciones estándar,

$$\begin{aligned} M_{tot} &= M_A + M_B,\ \vec{X}_{cm} = (M_A\vec{x}_A + M_B\vec{x}_B)/M_{tot}, \\ M^{-1} &= M_A^{-1} + M_B^{-1},\ \vec{R} = \vec{x}_A - \vec{x}_B, \end{aligned} \quad \Rightarrow \mathcal{H}_{AB} = \frac{P_{cm}^2}{2M_{tot}} + \frac{P_R^2}{2M}. \tag{106}$$

- La configuración nuclear se separa en centro de masa y parte interna,

$$\varphi_{AB} = \varphi_{cm}(\vec{X}_{cm})\,\varphi_{int}(\vec{R}) \ \rightarrow\ E_{nuc} = E_{cm} + E_{int}\,.$$

- La parte traslacional obedece una ecuación de partícula libre.
- La estructura interna contiene un término central que queda en términos de armónicos esféricos,

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\,\varphi_{int} + E_{el}(R)\,\varphi_{int} = E_{int}\,\varphi_{int} \ \Rightarrow\ \varphi_{int}(\vec{R}) = \frac{1}{R}Z_{int}(R)\,Y_j^m(\theta,\phi)\,. \tag{107}$$

5.3.5. Moléculas diatómicas - estados rotacionales

- La función de onda interna se separa en componentes radial y esférica,

$$\varphi_{int} = \frac{1}{R} Z_{int}(R) Y_{\jmath}^{m}(\theta, \phi)\,,$$

con

$$L^2 Y_{\jmath}^{m} = \jmath(\jmath+1)\hbar^2\, Y_{\jmath}^{m}, \quad L_z Y_{\jmath}^{m} = m\hbar\, Y_{\jmath}^{m}.$$

- La rotación de la molécula queda descrita por los armónicos esféricos y niveles de energía correspondientes,

$$E_{\rm rot}(\jmath) = \jmath(\jmath+1)\frac{\hbar^2}{2MR^2}\,. \tag{108}$$

- La estructura interna nuclear se separa posteriormente en rotacional y vibracional,

$$E_{int} = E_{rot}(\jmath) + E_{vib}. \tag{109}$$

La parte vibracional proveniente del desarrollo de $E_{el}(R)$ alrededor de un equilibrio.

5.3.5. Moléculas diatómicas - estados vibracionales

- La ecuación de Schrödinger para la función radial interna,

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2Z}{dR^2} + E_{el}(R)Z(R) = E_{vib}Z(R)\,, \tag{110}$$

con $E_{vib} = E_{int} - E_{rot}(\jmath)$, se desarrolla alrededor de un mínimo de $E_{el}(R)$.

$$E_{el}(R) = E_{el}(R_0) + \frac{1}{2}M\omega_0^2(R-R_0)^2 + \ldots \tag{111}$$

- Se obtiene una ecuación de oscilador armónico para $\rho = R - R_0$,

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2Z(\rho)}{d\rho^2} + \frac{1}{2}M\omega_0^2\rho^2\,Z(\rho) = E_{vib}Z(\rho)\,. \tag{112}$$

donde $M\omega_0^2 = (d^2E_{el}/dR^2)_0$.

- La configuración de energía queda como,

$$E_{int} = E_{rot}(\jmath) + E_{vib}(v) + E_{el}(R_0) \quad \text{con} \quad E_{vib}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0,\ v = 0, 1, 2, \ldots \tag{113}$$

5.3.5. Moléculas diatómicas - estructura nuclear: recapitulación

- La estructura de la molécula se separa en una parte electrónica y una parte nuclear gracias a la aproximación de Born - Oppenheimer.
- La parte nuclear se separa en traslacional, correspondiente al centro de masa como partícula libre, e interna, $E_{nuc} = E_{cm} + E_{int}$.
- La parte nuclear interna es vibracional y rotacional, $E_{int} = E_{vib} + E_{rot}$.
- La estructura rotacional está dada por los armónicos esféricos con niveles de energía de la forma $E_{rot}(\jmath) = \jmath(\jmath + 1)(\hbar^2/2MR_0)$.
- La estructura vibracional surge al considerar oscilaciones armónicas alrededor de un estado de equilibrio de la estructura electrónica, con $E_{vib}(v) = (v + 1/2)\hbar\omega_0$.
- Las estructuras vibracional y rotacional de la molécula dependen finalmente de los parámetros R_0 y d^2E_{el}/dR_0^2, determinados por la estructura electrónica, $E_{el}(R)$.

5.3.5. Moléculas diatómicas - estructura electrónica (H_2)

- Incluso bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, la estructura electrónica de una molécula diatómica no tiene solución analítica.
- Un caso tratable es el hidrógeno molecular, con $\varphi_{el} = \varphi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, R)$ en (102,105).
- Siguiendo a Shu §29, normalizamos la ecuación al radio de Bohr y proponemos,

$$\varphi_{el} = c_1\, u(r_{1A})u(r_{2B}) + c_2\, u(r_{1B})u(r_{2A})\,, \tag{114}$$

con $u(r) = \pi^{-1/2}e^{-r}$ estado base del H (1s) y coeficientes $\{c_1, c_2\}$ a determinar.
- Dos soluciones: $c_1 = 1/\sqrt{2}$, $c_2 = \pm 1/\sqrt{2}$ $\Rightarrow$ simétrica o antisimétrica, que representan en dos átomos H ($-e^2/a_0$), más una energía de enlace, $E^{\pm}_{mol}$ (fig. 9),

$$E^{\pm}_{el}(R) = -\left(\frac{e^2}{a_0}\right) + E^{\pm}_{mol} = \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\left\{-1 + 2\left(\frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm \Delta}\right) - \frac{1}{R}\right\}\,, \tag{115}$$

con α, β y Δ funciones de R:

$$\alpha = e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right), \quad \beta = \frac{\Delta}{R} - e^{-R}(1+R)\,, \quad \Delta = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right).$$

5.3.5. Moléculas diatómicas

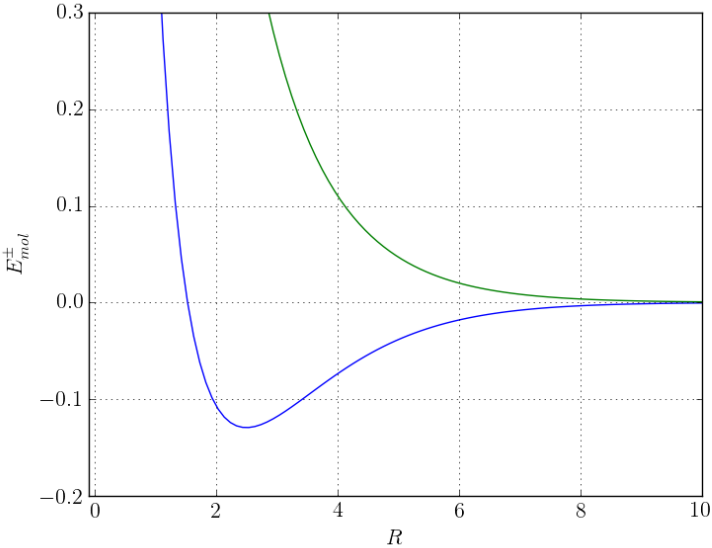


Figura 9: Energía de enlace en el modelo de la molécula H_2. Las dos curvas corresponden a $E^{\pm}_{mol}$, una de ellas representando un sistema no ligado, el otro un enlace molecular con equilibrio en $R \simeq \ldots a_0$. (Gráfica pendiente de revisión...)

5.4. Transiciones radiativas

5.4.1. Método de perturbaciones dependientes del tiempo.
5.4.2. Hamiltoniano con campo electromagnético.
5.4.3. Aproximación dipolar.
5.4.4. Coeficientes de Einstein.
5.4.5. Reglas de selección.
5.4.6. Transiciones híbridas

5.4. Transiciones radiativas

- Un sistema cuántico puede modificarse por la absorción o emisión de radiación.
- Las transiciones radiativas se describen incorporando el campo electromagnético al Hamiltoniano, para calcular la evolución del sistema.
- El desarrollo de perturbaciones con dependencia temporal permite estudiar la evolución de sistemas cuánticos ante campos de radiación.
- Se separa el Hamiltoniano en una parte soluble estacionaria y un término perturbativo,
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)},$$
donde se conocen los estados estacionarios, soluciones de $\mathcal{H}^{(0)} |k\rangle = E_k |k\rangle$.
- Los estados estacionarios constituyen una base que permite desarrollar cualquier función de onda dependiente del tiempo,
$$|\psi(t)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) |k\rangle e^{-iE_k t/\hbar}, \tag{116}$$
donde los coeficientes c_k tienen dependencia temporal.

5.4.1. Método de perturbaciones dependientes del tiempo

- Se desarrolla (116) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, eliminando la parte en $\mathcal{H}^{(0)}$ con sus valores propios,

$$\left[\mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}\right] |\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \;\Rightarrow\; \sum_k c_k \, \mathcal{H}^{(1)} |k\rangle \, e^{-iE_k t/\hbar} = i\hbar \sum_k \dot{c}_k \, |k\rangle \, e^{-iE_k t/\hbar}, \tag{117}$$

y al hacer el producto con $\langle f| \, e^{+iE_f t/\hbar}$,

$$i\hbar \, \dot{c}_f(t) = \sum_k c_k \left\langle f \left| \mathcal{H}^{(1)} \right| k \right\rangle e^{i(E_f - E_k)t/\hbar}. \tag{118}$$

- Si se considera un estado estacionario inicial[10] $|\imath\rangle$, se obtiene

$$c_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left\langle f \left| \mathcal{H}^{(1)} \right| \imath \right\rangle e^{i\omega_{f\imath} t'} \, dt', \tag{119}$$

donde $\omega_{f\imath} = (E_f - E_\imath)/\hbar$ es la frecuencia del fotón emitido o absorbido.

[10] es decir $c_k(t=0) = \delta_{\imath k}$.

5.4.1. Método de perturbaciones dependientes del tiempo

- El término $\mathcal{H}^{(1)}$ representa la perturbación al estado inicial $|\imath\rangle$, modificándolo a $\mathcal{H}^{(1)}|\imath\rangle$.
- La probabilidad de que $\mathcal{H}^{(1)}|\imath\rangle$ corresponda con $|f\rangle$ es proporcional a $|\dot{c}_f|^2$.
- La probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra la transición $\imath \to f$ es,

$$\chi_{f\imath} = \frac{1}{T}\left|\frac{1}{\hbar}\int_0^T \langle f|\,\mathcal{H}^{(1)}\,|\imath\rangle\, e^{i\omega_{f\imath}t'}\,dt'\right|^2. \tag{120}$$

- Esta es la tasa de transición y se calcula conociendo $\mathcal{H}^{(1)}$.
- Para describir transiciones radiativas, el operador $\mathcal{H}^{(1)}$ debe representar un campo electromagnético.

5.4.2. Hamiltoniano con campo electromagnético

- El campo electromagnético se incorpora al Hamiltoniano con los potenciales electromagnéticos, $(\vec{A}, \phi)$, de forma que las ecuaciones de Hamilton contengan la fuerza de Lorentz,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left|\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}(\vec{x}, t)\right|^2 + q\phi(\vec{x}, t)\,, \tag{121}$$

- Distinguimos dos componentes del Hamiltoniano, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{est} + \mathcal{H}_{int}$:

(i) la parte estática representa al sistema en estado estacionario,

$$\mathcal{H}_{est} = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} - e\phi(\vec{x})\,. \tag{122}$$

(ii) la parte interactiva del campo electromagnético con el sistema,

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{e}{2mc}\left(\vec{p}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{p}\right) + \frac{e^2}{2mc^2}\left(\vec{A}\cdot\vec{A}\right), \tag{123}$$

notando que los operadores $\vec{A}$ y $\vec{p}$ no necesariamente conmutan.

5.4.2. Hamiltoniano con campo electromagnético

- La interacción del campo electromagnético con el sistema contiene dos partes,

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{e}{2mc}\left(\vec{p}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{p}\right)+\frac{e^2}{2mc^2}\left(\vec{A}\cdot\vec{A}\right).$$

  - El término $(\vec{p}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{p})$ representa la interacción del sistema con un fotón. Usando la norma de Coulomb: $\nabla\cdot\vec{A}=0 \;\Rightarrow\; \vec{p}\cdot\vec{A}=0$.
  - El término $(\vec{A}\cdot\vec{A})$ describe la emisión o absorción de dos fotones. Normalmente se desprecia este término en entornos astrofísicos.
- La relación entre los términos radiativos, $\mathcal{H}_{int}$, y estructural, $\mathcal{H}_{est}$, se deduce de $|\vec{A}|\sim|\vec{B}|/k\sim|\vec{E}|/k$, con $e|\vec{E}|/k\sim\hbar\omega\Rightarrow e|\vec{A}|\sim\hbar\omega\sim\alpha^2mc^2$.
  - Al ser el momento de los electrones $p\sim\alpha mc$, se tiene,

$$\frac{\mathcal{H}_{int}}{\mathcal{H}_{est}}\sim\frac{|(e/2mc)\,\vec{A}\cdot\vec{p}|}{|p^2/2m|}\sim\frac{|(e^2/2mc^2)(\vec{A}\cdot\vec{A})|}{|(e/2mc)\,\vec{A}\cdot\vec{p}\,|}\sim\frac{eA}{pc}\sim\frac{\hbar\omega}{\alpha mc^2}\sim\alpha\ll 1\,.$$

5.4.2. Hamiltoniano con campo electromagnético

- Para calcular el efecto del término principal en $\mathcal{H}_{int}$,

$$\mathcal{H}_{int}^{(1)} = \frac{e}{2mc}\vec{A}\cdot\vec{p}\,, \tag{124}$$

expresamos el potencial $\vec{A}(\vec{x},t) = A(t)e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\,\hat{e}_\alpha$, con $\hat{e}_\alpha$ vector de polarización.

- De donde la integral en (120),

$$c_f(\omega) \equiv -\frac{i}{\hbar}\int_0^T \left\langle f \left| \frac{e}{2mc}\vec{A}\cdot\vec{p} \right| \imath \right\rangle e^{i\omega_{f\imath}t'}\,dt' = -i\frac{2\pi}{\hbar}A(\omega_{f\imath})\left(\frac{e}{2mc}\right)\left\langle f \left| e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\hat{e}_\alpha\cdot\vec{p} \right| \imath \right\rangle, \tag{125}$$

con $A(\omega)$ la transformada de Fourier de $A(t)$.

- Las probabilidades de transición están dadas por la matriz

$$\left\langle f \left| e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\,\hat{e}_\alpha\cdot\vec{p} \right| \imath \right\rangle,$$

que se calcula con desarrollo multipolar. A primer orden $\rightarrow$ aproximación dipolar.

5.4.3. Aproximación dipolar

- La aproximación dipolar considera sólo el primer término en la expansión,

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{x} - \dots \quad \text{con} \quad kx \sim (2\pi/\lambda)x \sim a_0/\lambda \ll 1\,,$$

  siendo primer término en (125): $\langle f\,|\hat{e}_\alpha\cdot\vec{p}\,|\,\imath\rangle = \hat{e}_\alpha\cdot\langle f\,|\vec{p}\,|\,\imath\rangle$.
- Escribimos (Shu §23),

$$\vec{p} = i\frac{m}{\hbar}(\mathcal{H}_0\,\vec{x} - \vec{x}\,\mathcal{H}_0) \quad \Rightarrow \quad \langle f\,|-e\vec{p}\,|\,\imath\rangle = im\,\omega_{f\imath}\,\vec{d}_{f\imath}\,, \tag{126}$$

  con $\vec{d}_{f\imath} \equiv \left\langle f\left|\vec{d}\right|\imath\right\rangle$ la matriz de dipolo eléctrico, $\vec{d} = -e\vec{x}$.
- Para radiación no polarizada se promedia sobre las posibles orientaciones de $\hat{e}_\alpha$,

$$\left|\hat{e}_\alpha\cdot\left\langle f\left|\vec{d}\right|\imath\right\rangle\right|^2 = \frac{1}{3}|\vec{d}_{f\imath}|^2.$$

- La tasa de transición, probabilidad de transición por unidad de tiempo, es,

$$\chi_{f\imath} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2c^2\,T}\,\omega_{f\imath}^2\,|A(\omega_{f\imath})|^2\left|\left\langle f\left|\vec{d}\right|\imath\right\rangle\right|^2. \tag{127}$$

5.4.4. Los coeficientes de Einstein

- Los coeficientes de Einstein se relacionan directamente con las tasas de transición.
- Para absorción o emisión estimulada tenemos,

$$\langle \chi_{fi} \rangle = B_{fi}\, J_\nu \,, \tag{128}$$

con B_{fi} el coeficiente de Einstein respectivo y J_ν la intensidad media del campo.

- En términos del potencial vectorial:

$$J_\nu = \frac{\omega^2 |\vec{A}(\omega)|^2}{2\,cT} \,. \tag{129}$$

- Coeficientes de Einstein para transiciones dipolares eléctricas entre estados definidos,

$$B_{fi} = \frac{8\pi^2}{3\hbar^2 c} \left| \vec{d}_{fi} \right|^2 = B_{if}, \qquad A_{fi} = \frac{4\omega_{fi}^3}{3\hbar c^3} \left| \vec{d}_{fi} \right|^2 \,. \tag{130}$$

- En el caso general se debe sumar sobre estados degenerados.

(*Rybicki* §*10.3*).

5.4.5. Reglas de selección

- Al evaluar los coeficientes (125) mediante una expansión multipolar se obtienen las **reglas de selección**, las cuales indican qué transiciones pueden existir.
- En muchos casos los coeficientes son nulos y las transiciones son prohibidas.
- Hay reglas de selección particulares para
  - transiciones dipolares eléctricas,
  - transiciones cuadrupolares eléctricas,
  - transiciones dipolares magnéticas.
- Existen también transiciones estrictamente prohibidas.

5.4.5. Reglas de selección - transiciones dipolares eléctricas

- Las transiciones dipolares eléctricas consideran la interacción de un dipolo, $\vec{d}$, con ondas electromagnéticas de polarización $\hat{e}_\alpha$, evaluando $\langle f|\hat{e}_\alpha \cdot \vec{x}|\imath\rangle$.
- Se distinguen las ondas con:
  - polarización lineal, $\langle f|z|\imath\rangle$, con $z = r\cos\theta$,
  - polarización circular, $\langle f\,|x \pm iy|\,\imath\rangle$, con $x \pm iy = r\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$.
- Se aprovecha la descripción de átomos o moléculas con armónicos esféricos,

$$\begin{aligned} \langle f|z|\imath\rangle &= \left\langle n'\ell'm'|r\cos\theta|n\ell m\right\rangle , \\ &\propto \left[\int_0^\infty r\, R_{n'\ell'}(r) R_{n\ell}(r)\, r^2 dr\right]\left[\int_0^{2\pi}\int_0^\pi \cos\theta\, Y_{\ell' m'}\, Y_{\ell m}\, d\Omega\right] . \end{aligned} \tag{131}$$

- La integral sobre armónicos esféricos es distinta a cero para $\Delta\ell = \ell' - \ell = \pm 1$:
  - polarización lineal: $\Delta\ell = \pm 1, \Delta m = 0$;
  - polarización circular: $\left\langle f\left|r\sin\theta\, e^{\pm i\phi}\right|\, i\right\rangle \neq 0 \;\Rightarrow\; \Delta\ell = \pm 1,\ \Delta m = \pm 1$.

5.4.5. Reglas de selección - órdenes superiores

- **Transiciones cuadrupolares eléctricas**:
  - Importantes cuando las transiciones dipolares no son posibles.
  - Se evalúan los términos cuadrupolares, $\langle f\,|Q_{\alpha\beta}|\,\imath\rangle$, con $Q_{\alpha\beta} = -e(3x_\alpha x_\beta - r^2\delta_{\alpha\beta})$.
  - Permitidas entre estados con $\Delta\ell = 0$; y $\Delta\ell = \pm 2$, $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$.
- **Transiciones dipolares magnéticas**:
  - Relacionadas con la distribución de corrientes: $\longrightarrow \langle f\,|\vec{x}\vec{p}|\,\imath\rangle$.
  - Permitidas para $\Delta\ell = 0$, $\Delta m = 0, \pm 1$.
- **Transiciones estrictamente prohibidas**:
  - Aquellas en las que $\left\langle f \,\middle|\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\,\hat{e}_\alpha(\vec{k})\cdot\vec{p} \,\middle|\, \imath \right\rangle = 0$.
  - Puede intervenir en (123) el termino de dos fotones, $(e^2/2mc^2)\vec{A}\cdot\vec{A}$.
  - Ejemplo notable es la transición Lyα $2s \to 1s$ del hidrógeno. El coeficiente para emisión espontánea es mucho menor que el de la transición $2p \to 1s$ por un fotón:

$$A_{2s\to 1s} = 8.2\,\mathrm{s}^{-1} \ll A_{2p\to 1s} = 6.2\times 10^8\,\mathrm{s}^{-1}.$$

5.4.6. Transiciones híbridas

- Transiciones entre estados libres y ligados, foto-ionización y recombinación: un fotón libera un electrón, descrito como un estado en el continuo[11].
- Para un átomo hidrogenoide en estado base y un electrón de energía cinética $E_f = \hbar\omega_{fi} - Ze^2/2a_z$,

$$\varphi_i = \pi^{-1/2} a_z^{-3/2} e^{-r/a_z} \quad \longrightarrow \quad \varphi_f = V^{-1/2} e^{-i\vec{k}_e\cdot\vec{x}}\,, \tag{132}$$

  con $k_e = \sqrt{2m_e E_f}/\hbar$.
- Del cálculo $\left\langle f | e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \hat{e}_\alpha \cdot \vec{p} | i \right\rangle$ se obtiene la sección eficaz de fotoionización,

$$\sigma_{bf}(\omega) \simeq \frac{8\pi}{3\sqrt{3}} \frac{m_e e^{10}}{c\hbar^3} \frac{Z^4}{n^5} \frac{1}{(\hbar\omega)^3} g_{bf}(\omega)\,. \tag{133}$$

- La función de *Gaunt*, $g_{bf}(\omega)$ contiene discontinuidades por *bordes de ionización*.
- Entre bordes $\sigma(\omega) \propto \omega^{-3}$, lo que permite estimar la densidad de columna en la línea de visión.

[11] Aproximación de Born.

5.4.6. Transiciones híbridas

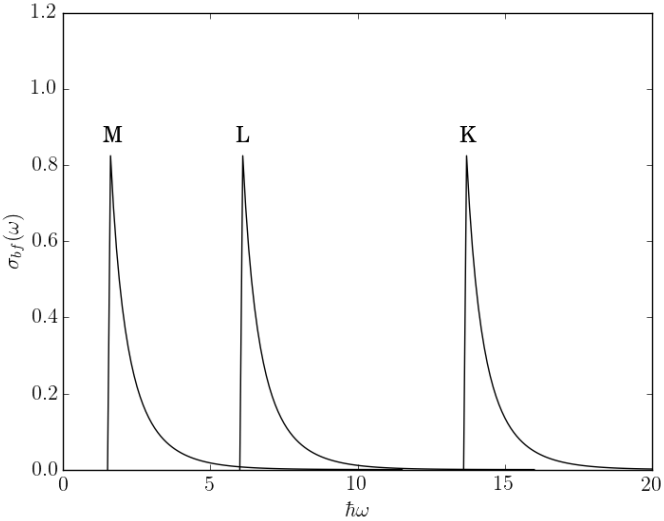


Figura 10: Sección eficaz para transiciones entre estados ligados y libres - expresión (133). Los máximos en $\sigma(\omega)$ corresponden al acceso a las distintas capas de la configuración electrónica, K, L, M, en un átomo.