

- Bloque I
 - Átomos polieletrónicos
 - Esféricas
 - Unidades atómicas
 - Consideraciones
 - Campo central. Aspecto típico de los niveles de energía.
 - Spin
 - Momento Angular
 - Coeficientes de Clebsch-Gordan
 - Efectos relativistas
 - Teoría de perturbaciones
 - I Caso no degenerado
 - II Caso degenerado
 - Estructura fina
 - Espectro del Hidrogeno
 - Rayos X
 - Función de onda antisimétrica
 - Determinante de Slater
 - Observaciones

Bloque I

Átomos polieletrónicos

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{R_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{R_{ij}} + (efectosrelativistas/spinorbita/nucleares)$$

- Primer sumatorio por Aproximación de Orden 0, campo central:Cada electrón ve un potencial promedio debido al resto de electrones y al núcleo.
- Resto de términos por teoría de perturbaciones.

Solución: Suma para cada electrón $H = \sum H_i$

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(R_1, \dots, R_N) = \psi_1(R_1) \dots \psi_N(R_N) \\ E = E_1 + \dots + E_N \end{array} \right\}$$

Esféricas

$$L^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta} [(\sin\theta\partial_\theta)^2 + \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}]$$

$$\psi(r) = R(r)\Omega(\theta, \phi)$$

$$\left[\frac{P_z^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] R(r)\Omega(r) = \mathcal{E} R(r)\Omega(r)$$

$$L^2\Omega = c\Omega(r) \rightarrow c = \hbar^2 l(l+1)$$

$$L_z Y_{lm}(r) = c Y_{lm}(r) \rightarrow c = \hbar m$$

$$R(r) = \frac{1}{r} P(r)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} P_l(r) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] P_l(r) = \mathcal{E} P_l(r)$$

$$P_l'' + \left[2E + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_l = 0$$

$$R_{r \rightarrow 0} \approx r^l, \quad R_{r \rightarrow \infty} \approx e^{-\sqrt{-2E}r}$$

Unidades atómicas

$$\hbar \rightarrow 1, \quad m \rightarrow 1, \quad e \rightarrow 1$$

Comportamiento asintótico

Consideraciones

$$\psi_{n,l,m_l,s,m_s}(r) = \frac{1}{r} P_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \chi_{s,m_s}$$

$$\mathcal{E}_{nl} = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

Degeneración accidental $g = 2n^2$

Número de ceros $= n - l$

Campo central. Aspecto típico de los niveles de energía.

{	Continuo de energía	$E = p^2/2m$
	Límite de ionización	
	Niveles excitados	Aproximación de Rydberg: $\mathcal{E}_{nl} \approx -R \frac{(Z-N+1)^2}{(n-\delta_l)^2}$
	Niveles ocupados	Aproximación hidrogenoide: $\mathcal{E}_{nl} \approx -R \frac{(Z-\sigma_{nl})^2}{n^2} + \text{Corr Relativista}$

Entre los niveles excitados y ocupados nos basamos en cálculo numérico o datos experimentales.

Spin

$$\chi_{s,m_s}(\dots) \text{ ó } |s\ m_s\rangle$$

Momento Angular

$$J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$$

$$[J_i, J_j] = i\epsilon_{ijk} J_k \quad [J^2, J_i] = 0$$

$$J_{\pm}|j\ m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}|j\ m\pm 1\rangle$$

Combinación lineal de dos momentos angulares independientes $J = J_1 + J_2$

$$|j_1\ j_2\ j\ m\rangle = \sum \langle j_1\ m_1\ j_2\ m_2 | j_1 j_2 j m | j_1\ m_1\ j_2\ m_2 \rangle$$

Coeficientes de Clebsch-Gorban

Efectos relativistas

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$$

$$H \approx \frac{P^2}{2m} + V(z) + H_m + H_0 + H_{SO}$$

$$H_m = -\frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2}$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \nabla V \cdot \nabla = -\frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r}$$

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dM}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

$$E_{SO} = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

$$\mu = -g_s \frac{|e|\hbar}{2mc} \frac{\mathbf{s}}{\hbar}$$

$$\mathbf{B} = \frac{1}{mecr} \frac{dV}{dr} \mathbf{l}$$

Teoría de perturbaciones

I Caso no degenerado

$$\begin{aligned}\langle \psi_0 | \Delta H | \psi_0 \rangle &= \Delta E \\ E &= E_0 + \Delta E \\ H_0 | \psi_0 \rangle &= E_0 | \psi_0 \rangle\end{aligned}$$

II Caso degenerado

$$\left\{ \begin{array}{l} H = H_0 + \Delta H \\ | \psi \rangle = \sum \alpha_i | \psi_{0i} \rangle + | \Delta \psi \rangle \end{array} \right\}$$

$$\Delta H_{ij} = \langle \psi_{0i} | \Delta H | \psi_{0j} \rangle$$

$$\begin{pmatrix} \Delta H_{11} & \cdots & \Delta H_{1g} \\ \vdots & & \vdots \\ \Delta H_{g1} & \cdots & \Delta H_{gg} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_g \end{pmatrix} = \Delta \mathcal{E} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_g \end{pmatrix}$$

Los autovectores son nuevos autoestados.

Los autovalores son las correcciones de la energía.

Estructura fina

$$H_m \propto p^4 \quad H_D \propto \frac{1}{Z^2} \frac{d^2}{dr^2} \quad H_{SO} = \frac{1}{r^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

$$\mathcal{E}_{nj} = -\frac{Z^2}{2\pi^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right\}$$

Espectro del Hidrogeno

$$\Delta E = Z^2 R (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$R = 109737.3 \text{ cm}^{-1} \quad \lambda(\text{cm}) = 1/\Delta E(\text{cm}^{-1}) \quad 13.6 \text{ eV} = 109737.2 \text{ cm}^{-1}$$

Reglas de selección:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad 0 \nrightarrow 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Átomos alcalinos

$$[\text{gas noble}] + 1e^-$$

$$J = 0 \quad L \ S \ J$$

$$E_{nl} \approx -\frac{R}{(n-\delta_l)^2}$$

Átomos alcalinotérreos

$$^{2s+1}L_J, \quad J = |L - 1/2| \dots |L + 1/2|$$

$$\begin{cases} n^o J = 1 \rightarrow \text{Singlete} \\ n^o J = 2 \rightarrow \text{Doblete} \\ n^o J = 3 \rightarrow \text{Triplete} \end{cases}$$

$$E_{nl} = -R \frac{Z_{ej}^2}{(n-\delta_l)^2} \quad Z_{ef} = 2$$

Rayos X

Emisión por caída interna de electrones

El espectro de emisión depende del material no de V.

Líneas K, L, M (observables con bajo V)

$$T = R \frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} \quad \begin{pmatrix} \sigma_K \approx 2 \\ \sigma_L \approx 8 \\ \sigma_M \approx 20 \end{pmatrix}$$

	n	l	j
K_I	1	0	1/2
L_I	2	0	1/2
L_{II}	2	1	1/2
L_{III}	2	1	3/2
M_I	3	0	1/2
M_{II}	3	1	1/2
M_{III}	3	1	3/2
M_{IV}	3	2	3/2
M_V	3	2	5/2

Función de onda antisimétrica

Los electrones son indistinguibles \rightarrow Principio de exclusión de Pauli \rightarrow no puede haber más de un electrón con el mismo estado energético \rightarrow Pueden estar en el mismo lugar pero con espín diferente

Simetría $\rightarrow \psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = \pm\psi(r_2\sigma_2, r_1\sigma_1)$

- $+$ \rightarrow Simétrico (Bosones, spin entero)
- $-$ \rightarrow Antisimétrico (Fermiones, spin semientero)

Paridad $\rightarrow \psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = \pm\psi(-r_1\sigma_1, -r_2\sigma_2)$

- $+$ \rightarrow Par
- $-$ \rightarrow Impar

Determinante de Slater

$$\psi(x_1 \dots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

$$\psi_i = R_{nl} Y_{lm} \chi_{ms}$$

Observaciones

Para un electrón n, l :

- $g = 2(2l + 1)$ posibles $m_l m_s$

Para ν electrones n, l :

- $g = \binom{2(2l + 1)}{\nu}$ posibles Slater

Varios electrones $n_1 l_1^{\nu_1} n_2 l_2^{\nu_2} \dots$:

$$\bullet \hspace{0.2cm} g = \binom{2(2l_1+1)}{\nu_1} \binom{2(2l_2+1)}{\nu_2} \cdots$$

$$\binom{n}{k}=\frac{n!}{k!(n-k)!}$$

$$(m_{l_1}^{m_s} \, m_{l_2}^{m_s} \, \ldots)$$

$$1s^22s \quad g=\binom{2}{2}\binom{2}{1}=2$$

$$(0^+0^-0^+)(0^+0^-0^-)$$

$$\psi(r_1\sigma_1,r_2\sigma_2,r_3\sigma_3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}\left|\begin{array}{ccc}R_{10}(r_1)Y_0^0\chi_+ & R_{10}(r_2)Y_0^0\chi_+ & R_{10}(r_3)Y_0^0\chi_{ms}\\ R_{10}(r_1)Y_0^0\chi_- & R_{10}(r_2)_0^0\chi_- & R_{10}(r_3)Y_0^0\chi_{ms}\\ R_{10}(r_1)Y_0^0\chi_{\pm} & R_{10}(r_2)Y_0^0\chi_{\pm} & R_{10}(r_2)Y_0^0\chi_{ms}\end{array}\right|$$