

Tarea/examen 1: Física Atómica y Materia Condensada

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

April 24, 2022

Ejercicio 1

Considerar el estado $3s$ en hidrógeno atómico. ¿A qué estados puede decaer mediante una transición dipolar eléctrica?

El estado $3s$ tiene números atómicos con valores $n = 3, l = 0$ y por lo tanto $m = 0$. Las reglas de selección nos dicen que el cambio en los números atómicos pueden ser $\Delta l = \pm 1$ y $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Como Δl tiene que ser ± 1 , entonces el estado final necesariamente tiene que tener $l = 1$ (porque la l no puede ser negativa). Por lo tanto, el valor final de n no puede ser 1 (porque l tiene que ser menor que n) y además, para este valor de l , la m puede que valer $-1, 0, 1$ (y los tres son válidos según la regla $\Delta m_l = 0, \pm 1$). Por lo tanto, los posibles estados finales son:

- $n = 2, l = 1, m = 0$, que se escribe como $2p_{m_l=0}$.
- $n = 2, l = 1, m = 1$, que se escribe como $2p_{m_l=1}$
- $n = 2, l = 1, m = -1$, que se escribe como $2p_{m_l=-1}$

Emplear las funciones de onda de cada uno de esos estados y del estado $3s$ para calcular los elementos de matriz del operador dipolar $-e\vec{r} = -e(x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k})$.

El elemento de matriz del operador $-e\vec{r}$ entre los estados ψ_1, ψ_2 se calcula por definición como:

$$-e\vec{r}_{12} = \int \psi_1^*(-e\vec{r})\psi_2 d^3\vec{r}$$

El estado inicial es el $3s$, por lo que ψ_2 será ψ_{3s} . Por otro lado, el estado final será $\psi_1 = \psi_{2p_{m_l=0}}, \psi_{2p_{m_l=-1}}, \psi_{2p_{m_l=1}}$ dependiendo del caso. Calculemos entonces el vector para cada uno de los estados finales por separado:

- Para el estado final $2p_{m_l=0}$:

La función de onda del estado inicial según las notas es:

$$\psi_{3s} = R_{30}Y_{00} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right] e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

Además, la función de onda final es:

$$\psi_{2p_{m_l=0}} = R_{21}Y_{10} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

Por lo tanto, el elemento de matriz del operador $-e\vec{r}$ es, según su definición:

$$\begin{aligned}
-e\vec{r}_{2p_{m_l=0}3s} &= -e \int \psi_{2p_{m_l=0}}^* \vec{r} \psi_{3s} d^3\vec{r} \\
&= -e \int \left[\left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right]^* \vec{r} \left[\left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right] dV \\
&= -\frac{e}{12\sqrt{6}\pi a_0^4} \int r \cos \theta e^{-\frac{5r}{6a_0}} \vec{r} \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV
\end{aligned}$$

Sustituimos ahora \vec{r} por su expresión en coordenadas esféricas, que es $\vec{r} = r \sin \theta \cos \phi \hat{x} + r \sin \theta \sin \phi \hat{y} + r \cos \theta \hat{z}$, con lo que llegamos a:

$$-e\vec{r}_{2p_{m_l=0}3s} = -\frac{e}{12\sqrt{6}\pi a_0^4} \int r \cos \theta e^{-\frac{5r}{6a_0}} [r \sin \theta \cos \phi \hat{x} + r \sin \theta \sin \phi \hat{y} + r \cos \theta \hat{z}] \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV \quad (1)$$

Esta integral se divide en las tres componentes $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, que calcularemos por separado (omitiendo la constante que está por delante de la integral, que retomaremos después).

La componente \hat{x} es:

$$\begin{aligned}
&\int r \cos \theta e^{-\frac{5r}{6a_0}} r \sin \theta \cos \phi \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV \\
&\text{Sustituimos } dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= \int r \cos \theta e^{-\frac{5r}{6a_0}} r \sin \theta \cos \phi \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi
\end{aligned}$$

Vemos inmediatamente que la integral respecto a ϕ es 0, pues es solamente $\int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi$, e integrar un periodo completo del coseno da 0. Por lo tanto, la integral completa de esta componente es $\boxed{0}$.

La componente \hat{y} es:

$$\begin{aligned}
&\int r \cos \theta e^{-\frac{5r}{6a_0}} r \sin \theta \sin \phi \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV \\
&\text{Sustituimos } dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= \int r \cos \theta e^{-\frac{5r}{6a_0}} r \sin \theta \sin \phi \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi
\end{aligned}$$

Vemos inmediatamente que la integral respecto a ϕ es 0, pues es solamente $\int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi$, e integrar un periodo completo del seno da 0. Por lo tanto, la integral completa de esta componente es $\boxed{0}$.

La componente \hat{z} es:

$$\begin{aligned}
&\int r \cos \theta e^{-\frac{5r}{6a_0}} r \cos \theta \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV \\
&\text{Sustituimos } dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= \int r \cos \theta e^{-\frac{5r}{6a_0}} r \cos \theta \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= \int r^4 \cos^2 \theta \sin \theta \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{5r}{6a_0}} dr d\theta d\phi \\
&= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^4 \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{5r}{6a_0}} dr
\end{aligned}$$

Las integrales respecto a ϕ y θ son bastante sencillas y dan como resultado $\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$, $\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\frac{\cos^3 \theta}{3} \Big|_0^\pi = -\frac{\cos^3 \pi}{3} + \frac{\cos^3 0}{3} = -\frac{(-1)^3}{3} + \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$. Entonces, la componente \hat{z} queda como:

$$\begin{aligned} &= 2\pi \frac{2}{3} \int_0^\infty r^4 \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{5r}{6a_0}} dr \\ &= \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty r^4 \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{5r}{6a_0}} dr \end{aligned}$$

Esta integral ya es algo laboriosa y se puede resolver expandiendo el producto de los elementos del corchete por la exponencial. Luego, cada integral de una potencia por la exponencial se resuelve usando varias veces integración por partes o bien haciendo un cambio de variable e identificando que aparece la función Gamma evaluada en cierto valor. Por simplicidad, haré la integral en Mathematica, para lo cual simplemente escribo la función de r del integrando y uso el comando Integrate para la variable r entre 0 e infinito. El resultado se muestra en la siguiente imagen:

In[2]= `Integrate[r^4 * (1 - 2 * Z * r / (3 * a0) + 2 / 27 * (Z * r / a0)^2) *
Exp[-5 * Z * r / (6 * a0)], {r, 0, Infinity}]`

Out[2]= $\frac{186624 a_0^5}{15625 Z^5} \text{ if } \text{Re}\left[\frac{Z}{a_0}\right] > 0$

Por lo tanto, la componente \hat{z} es:

$$\begin{aligned} &= \frac{4\pi}{3} \frac{186624 \pi a_0^5}{15625} \\ &= \frac{248832 \pi a_0^5}{15625} \end{aligned}$$

Entonces, según la expresión (1), el elemento de matriz del operador $-e\vec{r}$ entre los estados $3s$ y $2p_{m_l=0}$ es:

$$\begin{aligned} -e\vec{r}_{2p_{m_l=0}3s} &= -\frac{e}{12\sqrt{6}\pi a_0^4} \left[0\hat{x} + 0\hat{y} + \frac{248832\pi a_0^5}{15625} \hat{z} \right] \\ &= \boxed{-\frac{20736ea_0}{15625\sqrt{6}} \hat{z}} \end{aligned}$$

- Lo hacemos ahora para los estados finales $2p_{m_l=1}$ y $2p_{m_l=-1}$ simultáneamente.

La función de onda del estado inicial según las notas es:

$$\psi_{3s} = R_{30} Y_{00} = \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

Además, la función de onda de los estados finales de acuerdo a las notas son:

$$\psi_{2p_{m_l=\pm 1}} = R_{21} Y_{1,\pm 1} = \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \right)$$

Esto porque $Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$ y $Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$, lo que nos permite considerar los dos estados $m = \pm 1$ a la vez.

Por lo tanto, el elemento de matriz del operador $-e\vec{r}$ es, según su definición:

$$\begin{aligned}
-e\vec{r}_{2p_{m_l}=\pm 1 3s} &= -e \int \psi_{2p_{m_l}=\pm 1}^* \vec{r} \psi_{3s} dV \\
&= -e \int \left[\left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \right) \right]^* \vec{r} \left[\left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right] dV \\
&= \pm \frac{e}{24\sqrt{3}\pi a_0^4} \int \left[r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \right]^* \vec{r} \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{r}{3a_0}} dV \\
&= \pm \frac{e}{24\sqrt{3}\pi a_0^4} \int r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{\mp i\phi} \vec{r} \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{r}{3a_0}} dV \\
&= \pm \frac{e}{24\sqrt{3}\pi a_0^4} \int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i\phi} \vec{r} \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV
\end{aligned}$$

Sustituimos ahora \vec{r} por su expresión en coordenadas esféricas, que es $\vec{r} = r \sin \theta \cos \phi \hat{x} + r \sin \theta \sin \phi \hat{y} + r \cos \theta \hat{z}$, con lo que llegamos a:

$$-e\vec{r}_{2p_{m_l}=\pm 1 3s} = \pm \frac{e}{24\sqrt{3}\pi a_0^4} \int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i\phi} [r \sin \theta \cos \phi \hat{x} + r \sin \theta \sin \phi \hat{y} + r \cos \theta \hat{z}] \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV \quad (2)$$

Esta integral se divide en las tres componentes $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, que calcularemos por separado (omitiedo la constante que está por delante de la integral, que retomaremos después).

La componente \hat{z} es:

$$\begin{aligned}
&\int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i\phi} r \cos \theta \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV \\
&\text{Sustituimos } dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= \int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i\phi} r \cos \theta \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi
\end{aligned}$$

La integral azimutal de esta expresión es simplemente $\int_0^{2\pi} e^{\mp i\phi} d\phi$. Pero esta integral tiene como resultado 0, ya que sin importar el signo de \mp que se tome, la integral se realiza sobre un periodo completo de la función oscilante $e^{\mp i\phi}$, que es igual a $\cos \phi \mp i \sin \phi$. Pero integrar coseno o seno sobre un periodo completo da como resultado $\boxed{0}$.

La componente \hat{x} es:

$$\begin{aligned}
&\int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i\phi} r \sin \theta \cos \phi \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV \\
&\text{Sustituimos } dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= \int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i\phi} r \sin \theta \cos \phi \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= \int_0^\infty r^4 \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{5r}{6a_0}} dr \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{\mp i\phi} \cos \phi d\phi
\end{aligned}$$

La integral radial de esta expresión es la misma que para el estado con $m_l = 0$ que resolvimos antes en Mathematica y sabemos que su resultado es $\frac{186624a_0^5}{15625}$. Las integrales polar y azimutal las haré también en Mathematica utilizando el comando Integrate al igual que antes:

```
In[12]:= Integrate[Sin[th]^3, {th, 0, Pi}]
```

```
Out[12]= 4/3
```

```
In[17]:= Integrate[Exp[I * phi] * Cos[phi], {phi, 0, 2 * Pi}]
```

```
Out[17]= Pi
```

```
In[18]:= Integrate[Exp[-I * phi] * Cos[phi], {phi, 0, 2 * Pi}]
```

```
Out[18]= Pi
```

Es importante notar que hice las dos integrales azimutales dependiendo del signo que se tome en el \mp de la exponencial y el resultado en ambas es igual a π . Por lo tanto, esta componente queda como:

$$= \frac{186624a_0^5}{15625} \frac{4}{3} \pi = \frac{248832\pi a_0^5}{15625}$$

La componente \hat{y} es:

$$\int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i \phi} r \sin \theta \sin \phi \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV$$

$$\text{Sustituimos } dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$= \int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i \phi} r \sin \theta \sin \phi \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$= \int_0^\infty r^4 \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{5r}{6a_0}} dr \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{\mp i \phi} \sin \phi d\phi$$

La integral radial de esta expresión es la misma que para el estado con $m_l = 0$ que resolvimos antes en Mathematica y sabemos que su resultado es $\frac{186624a_0^5}{15625}$. Las integrales polar y azimutal las haré también en Mathematica utilizando el comando Integrate al igual que antes:

```
In[12]:= Integrate[Sin[th]^3, {th, 0, Pi}]
```

```
Out[12]= 4/3
```

```
In[20]:= Integrate[Exp[I * phi] * Sin[phi], {phi, 0, 2 * Pi}]
```

```
Out[20]= i Pi
```

```
In[19]:= Integrate[Exp[-I * phi] * Sin[phi], {phi, 0, 2 * Pi}]
```

```
Out[19]= -i Pi
```

Es importante notar que hice las dos integrales azimutales dependiendo del signo que se tome en el \mp de la exponencial y el resultado cuando se toma $-$ en la exponencial es $-i\pi$ y cuando se toma $+$ es $i\pi$. Entonces,

esta integral es $\mp i\pi$. Por lo tanto, esta componente queda como:

$$= \frac{186624a_0^5}{15625} \frac{4}{3} (\mp i\pi) = \mp \frac{248832i\pi a_0^5}{15625}$$

Luego, sustituimos estos resultados en la expresión (2) y nos queda:

$$\begin{aligned} -e\vec{r}_{2p_{m_l}=\pm 1 3s} &= \pm \frac{e}{24\sqrt{3}\pi a_0^4} \int r e^{-\frac{5r}{6a_0}} \sin \theta e^{\mp i\phi} [r \sin \theta \cos \phi \hat{x} + r \sin \theta \sin \phi \hat{y} + r \cos \theta \hat{z}] \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] dV \quad (2) \\ &= \pm \frac{e}{24\sqrt{3}\pi a_0^4} \left[\frac{248832\pi a_0^5}{15625} \hat{x} \mp \frac{248832i\pi a_0^5}{15625} \hat{y} + 0\hat{z} \right] \\ &= \pm \frac{10368a_0e}{15625\sqrt{3}} \hat{x} - \frac{10368a_0ei}{15625\sqrt{3}} \hat{y} \end{aligned}$$

Entonces, separando ahora sí los casos $m_l = \pm 1$, tenemos que los elementos de matriz son:

$$\begin{aligned} \cdot \quad & \boxed{-e\vec{r}_{2p_{m_l}=1 3s} = \frac{10368a_0e}{15625\sqrt{3}} \hat{x} - \frac{10368a_0ei}{15625\sqrt{3}} \hat{y}} \\ \cdot \quad & \boxed{-e\vec{r}_{2p_{m_l}=-1 3s} = -\frac{10368a_0e}{15625\sqrt{3}} \hat{x} - \frac{10368a_0ei}{15625\sqrt{3}} \hat{y}} \end{aligned}$$

Con estos valores calcular la vida media del estado 3s del hidrógeno.

Según vimos en las notas, la vida media para el decaimiento desde 3s hasta $2p_{m_l}$ se calcula como $\tau_{2p_{m_l} 3s} = 1/A_{2p_{m_l} 3s}$, donde $A_{2p_{m_l} 3s}$ se define como:

$$\begin{aligned} A_{2p_{m_l} 3s} &= \frac{\omega_{2p_{m_l} 3s}^3 |e\vec{r}_{2p_{m_l} 3s}|^2}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} \\ \Rightarrow \tau_{2p_{m_l} 3s} &= \frac{1}{A_{2p_{m_l} 3s}} = \frac{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar}{\omega_{2p_{m_l} 3s}^3 |e\vec{r}_{2p_{m_l} 3s}|^2} \end{aligned}$$

donde $\omega_{2p_{m_l} 3s} := \frac{E_{3s} - E_{2p}}{\hbar}$. Además, necesitamos sustituir la norma cuadrada $|e\vec{r}_{2p_{m_l} 3s}|^2$ de los vectores encontrados antes. Veremos primero que esta norma cuadrada es la misma sin importar el valor de m_l del estado $2p$ usando los resultados de antes:

$$\begin{aligned} \bullet \quad |e\vec{r}_{2p_{m_l}=0 3s}|^2 &= \left| \frac{20736ea_0}{15625\sqrt{6}} \right|^2 = \frac{71663616e^2a_0^2}{244140625} \\ \bullet \quad |e\vec{r}_{2p_{m_l}=-1 3s}|^2 &= \left| \frac{10368a_0e}{15625\sqrt{3}} \right|^2 + \left| \frac{10368a_0ei}{15625\sqrt{3}} \right|^2 = \frac{71663616e^2a_0^2}{244140625} \\ \bullet \quad |e\vec{r}_{2p_{m_l}=1 3s}|^2 &= \left| -\frac{10368a_0e}{15625\sqrt{3}} \right|^2 + \left| \frac{10368a_0ei}{15625\sqrt{3}} \right|^2 = \frac{71663616e^2a_0^2}{244140625} \end{aligned}$$

Por lo tanto, vemos que el resultado de esta norma cuadrada es siempre el mismo y por lo tanto $\tau_{2p_{m_l} 3s}$ vale siempre lo mismo sin importar el valor de m_l . Luego, el estado 3s puede decaer a cualquiera de los tres estados $2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$, por lo tanto, para calcular el tiempo de vida media del estado 3s, hay que considerar estos tres decaimientos y tomar en cuenta la ecuación 6.58 de las notas, que dice que entonces el tiempo de vida del estado 3s es:

$$\frac{1}{\tau_{3s}} = \sum \frac{1}{\tau_{2p_{m_l} 3s}},$$

donde la suma se hace sobre los tres estados finales posibles. Pero como vimos que $\tau_{2p_{m_l}3s}$ vale siempre lo mismo sin importar el valor de m_l , podemos escribir:

$$\frac{1}{\tau_{3s}} = \frac{3}{\tau_{2p_{m_l}3s}}$$

$$\Rightarrow \tau_{3s} = \frac{\tau_{2p_{m_l}3s}}{3}$$

Luego, substituyendo la expresión de $\tau_{2p_{m_l}}$ y también $\omega_{2p3s} = (E_{3s} - E_{2p})\hbar^{-1}$, obtenemos:

$$\tau_{3s} = \frac{\tau_{2p_{m_l}}}{3} = \frac{\pi\epsilon_0 c^3 \hbar}{\omega_{2p3s}^3 |e\vec{r}_{2p3s}|^2}$$

$$= \frac{\pi\epsilon_0 c^3 \hbar}{\left(\frac{E_{3s} - E_{2p}}{\hbar}\right)^3 \frac{71663616e^2 a_0^2}{244140625}}$$

$$= \frac{244140625\pi\epsilon_0 c^3 \hbar^4}{71663616(E_{3s} - E_{2p})^3 e^2 a_0^2}$$

Las energías del átomo de hidrógeno dependen solamente de n y son $E_{3s} = \frac{-13.6eV}{3^2}$ y $E_{2p} = \frac{-13.6eV}{2^2}$. Por lo tanto, ya sólo sustituimos todos los datos y conseguimos así τ . En la siguiente imagen se ve cómo hice esas cuentas en Mathematica usando los valores de las constantes.

```
In[134]:= e = 1.602176 * 10^(-19);
hbar = 1.0545718 * 10^(-34);
c = 2.99 * 10^8;
eps0 = 8.854187817 * 10^(-12);
a0 = 5.291772109 * 10^(-11);
conv = 1.60218 * 10^(-19);

In[140]:= 244140625 * Pi * eps0 * c^3 *
hbar^4 /
(71663616 * (-13.6 / 9 * conv + 13.6 / 4 * conv)^3 * e^2 * a0^2)

Out[140]:= 1.57247 * 10^-7
```

Es decir, el resultado es:

$$\tau = 1.57247 \times 10^{-7} s$$

En clase obtuvimos el estado $3s$ del hidrógeno como un estado estacionario. Sin hacer cálculos, ¿cuál es el tiempo de vida de un estado estacionario?

El tiempo de vida debería de ser infinito, ya que los estados estacionarios no cambian con el tiempo.

Esto se debe a que un estado estacionario por definición es una eigenfunción del Hamiltoniano del sistema, es decir, es un estado $|\psi_0\rangle$ tal que $H|\psi_0\rangle = E|\psi_0\rangle$ con E una constante. Para ver que un estado que cumple esto no debería de cambiar con el tiempo, necesitamos usar la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo $H|\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle$.

Sabemos que la solución general para la ecuación de Schrodinger es de la forma:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle, \quad (1)$$

donde $|\psi_n\rangle$ son las eigenfunciones de H . Por lo tanto, si un estado inicia en una eigenfunción de H , por ejemplo, inicia en $|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle$, entonces los coeficientes tienen que ser $c_0 = 1$ y $0 = c_1 = c_2 = \dots$. Por lo tanto, la función de onda dependiente del tiempo según (1) será sencillamente

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_0t/\hbar}|\psi_0\rangle.$$

Con esto concluimos que un estado que inicia en una eigenfunción de H no cambia con el tiempo (más que con una fase global).

¿Esto entra en contradicción con lo calculado anteriormente? ¿Cómo podríamos explicar esta aparente paradoja? Sugerencia: ¿Cuál es el origen de los procesos de decaimiento espontáneo?

Parece entrar en contradicción, ya que lo calculado anteriormente nos dice que el estado $3s$ decae espontáneamente y pasa al $2p$ en un tiempo finito, a pesar de que $3s$ es eigenfunción del hamiltoniano para el átomo de hidrógeno.

La única forma de corregir esta aparente paradoja es darse cuenta que el estado $3s$ (y todos los otros eigenestados del átomo de hidrógeno) en realidad no son estados estacionarios debido a la interacción entre el electrón y el campo electromagnético.

Los estados estacionarios que calculamos son solamente eigenfunciones del hamiltoniano del hidrógeno. Sin embargo, éste no es el hamiltoniano completo que experimenta el átomo. Esto debido a que incluso en el vacío hay fluctuaciones del campo electromagnético, y la energía del vacío fluctúa y no es 0. Entonces, el hamiltoniano verdadero no es simplemente el del átomo de hidrógeno y por más que un estado como el $3s$ sea eigenfunción del hidrógeno, no lo es cuando consideramos las fluctuaciones del vacío y por lo tanto no es verdaderamente un estado estacionario.

Ejercicio 2

En clase escribimos una función de onda para el estado base del átomo de helio como

$$\psi(1, 2) = u_{1s}(\vec{r}_1)u_{1s}(\vec{r}_2)\chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$$

También podemos escribir funciones de onda para estados de la configuración excitada $1s2p$ de la siguiente manera:

$$\phi_T(1, 2) = \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{2p}(\vec{r}_2) - u_{1s}(\vec{r}_2)u_{2p}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}\chi_T(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$$

para el triplete y

$$\phi_S(1, 2) = \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{2p}(\vec{r}_2) + u_{1s}(\vec{r}_2)u_{2p}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}\chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$$

para el singlete. Las funciones de onda de espín son

$$\chi_T(\vec{s}_1, \vec{s}_2) = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (M_S = 1) \\ \frac{\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} & (M_S = 0) \\ \beta(1)\beta(2) & (M_S = -1) \end{cases}$$

para el triplete y

$$\chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2) = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$

para el singlete. Considerar una transición dipolar eléctrica entre el estado base y uno de estos dos estados excitados. Para dos electrones el operador de transición dipolar eléctrica está dado por

$$\vec{D} = -e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$$

Inciso 2.1

2.1. Sin necesidad de hacer ninguna integral, ¿Cuánto vale el elemento de matriz dipolar eléctrica entre el estado base (1) y el triplete (2)? Justificar la respuesta.

Dado el operador de transición dipolar eléctrica \vec{D} que nos da el enunciado, su elemento entre el estado base $\psi(1, 2)$ y el estado excitado $\phi_T(1, 2)$ se define como:

$$\vec{D}_{base,T} = \int \int \psi^*(1, 2)\vec{D}\phi_T(1, 2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

sustituimos ahora las expresiones de $\psi(1, 2)$ y $\phi_T(1, 2)$ y del operador \vec{D} en esta doble integral:

$$\begin{aligned} \vec{D}_{base,T} &= \int \int [u_{1s}(\vec{r}_1)u_{1s}(\vec{r}_2)\chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2)]^* [-e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)] \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{2p}(\vec{r}_2) - u_{1s}(\vec{r}_2)u_{2p}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}\chi_T(\vec{s}_1, \vec{s}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \\ &= -\frac{e}{\sqrt{2}} \int \int u_{1s}^*(\vec{r}_1)u_{1s}^*(\vec{r}_2)\chi_S^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2)(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)[u_{1s}(\vec{r}_1)u_{2p}(\vec{r}_2) - u_{1s}(\vec{r}_2)u_{2p}(\vec{r}_1)]\chi_T(\vec{s}_1, \vec{s}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Podemos ver fácilmente que esta integral es 0. Esto se debe a que tenemos el espín $\chi_S^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ multiplicando al espín $\chi_T(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ dentro de la integral (considerando que el operador \vec{D} no afecta a los espines, por lo que podemos pasar $\chi_T(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ a la izquierda del operador).

Luego, podemos usar que el singlete $\chi_S^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ es ortogonal a cualquiera de las funciones de espín del triplete $\chi_T(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ (simplemente porque sabemos que todas juntas forman una base ortonormal). Por lo tanto, al integrar este producto, el resultado es 0. Con ello concluimos que la integral completa es igual a 0.

Inciso 2.2

Demostrar que el elemento de matriz dipolar eléctrica entre el estado base (1) y el singlete (3) se puede escribir como

$$\int \int \psi^*(1, 2) \vec{D} \phi_S(1, 2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 = -e\sqrt{2} \int u_{1s}^*(\vec{r}) \vec{r} u_{2p}(\vec{r}) d^3 \vec{r} = -e\vec{r}_{1s, 2p}$$

Este resultado dice que basta con calcular el elemento de matriz \vec{r} entre los orbitales que difieren en las dos configuraciones

Simplemente partimos de la definición del elemento de matriz dipolar eléctrico entre estos estados, que es $\int \int \psi^*(1, 2) \vec{D} \phi_S(1, 2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2$ y sustituimos las expresiones de las funciones de onda y del operador:

$$\begin{aligned} \vec{D}_{Base, S} &= \int \int \psi^*(1, 2) \vec{D} \phi_S(1, 2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\ &= \int \int [u_{1s}(\vec{r}_1) u_{1s}(\vec{r}_2) \chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2)]^* (-e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)) \left[\frac{u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2p}(\vec{r}_2) + u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2p}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \right] \chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\ &= -\frac{e}{\sqrt{2}} \int \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{1s}^*(\vec{r}_2) \chi_S^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2) (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) [u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2p}(\vec{r}_2) + u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2p}(\vec{r}_1)] \chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \end{aligned}$$

Notamos que tenemos el singlete de espín $\chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ y su conjugado $\chi_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2)^*$ dentro de la integral y el operador $(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$ no afecta el espín. Entonces, como tenemos el espín χ_S y su conjugado, estos se juntan y el resultado es 1. Por lo tanto, nos queda solamente que:

$$\begin{aligned} \vec{D}_{Base, S} &= -\frac{e}{\sqrt{2}} \int \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{1s}^*(\vec{r}_2) (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) [u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2p}(\vec{r}_2) + u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2p}(\vec{r}_1)] d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\ &= -\frac{e}{\sqrt{2}} \int \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_1 u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2p}(\vec{r}_2) + u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_2 u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2p}(\vec{r}_2) \\ &\quad + u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_1 u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2p}(\vec{r}_1) + u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_2 u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2p}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\ &= -\frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) \vec{r}_1 u_{1s}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 \int u_{1s}^*(\vec{r}_2) u_{2p}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 - \frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{1s}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 \int u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_2 u_{2p}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 \\ &\quad - \frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) \vec{r}_1 u_{2p}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 \int u_{1s}^*(\vec{r}_2) u_{1s}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 - \frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{2p}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 \int u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_2 u_{1s}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 \end{aligned}$$

Identificamos ahora que aparecen integrales del tipo $\int u_{1s}^* u_{2p} dV$ (ya sea evaluadas en \vec{r}_1 o \vec{r}_2). Estas integrales valen 0, ya que son el producto interno entre dos estados ortonormales 1s y 2p.

Por otro lado, identificamos las integrales de la forma $\int u_{1s}^* u_{1s} dV$, que son la norma cuadrada de u_{1s} , que como es un estado normalizado, deben de dar como resultado 1. Por lo tanto, sustituyendo esto nos queda:

$$\begin{aligned} \vec{D}_{Base, S} &= -\frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) \vec{r}_1 u_{1s}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1(0) - \frac{e}{\sqrt{2}} (1) \int u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_2 u_{2p}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 \\ &\quad - \frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) \vec{r}_1 u_{2p}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1(1) - \frac{e}{\sqrt{2}} (0) \int u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_2 u_{1s}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 \\ &= -\frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}_2) \vec{r}_2 u_{1s}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 - \frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}_1) \vec{r}_1 u_{2p}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 \end{aligned}$$

Podemos cambiar el nombre de la variable de integración en cada integral, pues a final de cuentas es una

variable muda. Por lo tanto, en vez de escribir las integrales con \vec{r}_1 o \vec{r}_2 , las escribimos con la variable \vec{r} :

$$\begin{aligned}
\vec{D}_{Base,S} &= -\frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}) \vec{r} u_{1s}(\vec{r}) d^3\vec{r} - \frac{e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}) \vec{r} u_{2p}(\vec{r}) d^3\vec{r} \\
&= -\frac{2e}{\sqrt{2}} \int u_{1s}^*(\vec{r}) \vec{r} u_{1s}(\vec{r}) d^3\vec{r} \\
&= -e\sqrt{2} \int u_{1s}^*(\vec{r}) \vec{r} u_{2p}(\vec{r}) d^3\vec{r} \\
&= \boxed{-e\sqrt{2} \vec{r}_{1s,2p}}
\end{aligned}$$

Inciso 2.3

Por medio Punto Extra: Sin entrar a muchos detalles, indicar cómo se puede extender este resultado para calcular el elemento de matriz dipolar eléctrico para un átomo multielectrónico

$$\vec{D} = -e \sum_i \vec{r}_i$$

entre un determinante de Slater para el estado base y un determinante de Slater para el estado excitado que difiere del estado base en un solo orbital.

Digamos que se tienen N electrones y entonces el estado base se puede construir como un determinante de Slater de la forma:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

donde $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ son las funciones de onda de un electrón de menor a mayor energía hasta el último estado al que se tenga que llegar siguiendo el principio de exclusión de Pauli. Además, $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ son las coordenadas del primer, segundo, \dots , N -ésimo electrón.

Por otro lado, consideramos ahora el estado excitado, en el cual uno de los orbitales (digamos el ψ_N) se cambia por otro orbital ψ_M accesible. Por lo tanto, el estado final es el determinante de Slater:

$$\Psi_M(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_M(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_M(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_M(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Entonces, el elemento de matriz dipolar multielectrónico se calcularía como:

$$\vec{D}_{Base,M} = \int \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \vec{D} \Psi_M(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N$$

El integrando aquí se puede separar en una suma de muchos términos de forma similar a lo que hicimos en el inciso pasado. La función de onda Ψ es una suma de $N!$ términos (al ser un determinante de una matriz de $N \times N$) y también la función de onda Ψ_M tiene $N!$ elementos. Además, el operador $\vec{D} = -e \sum_i \vec{r}_i$ tiene N términos. Por lo tanto, al hacer el producto de estas tres cantidades, tendremos un total de $N!^2 \cdot N$ términos por integrar.

Un sumando arbitrario del determinante que define a Ψ va a tener la forma

$\frac{1}{\sqrt{N!}} \psi_{\sigma(1)}^*(\vec{r}_1) \psi_{\sigma(2)}^*(\vec{r}_2) \cdots \psi_{\sigma(N)}^*(\vec{r}_N)$, donde σ es una permutación de $\{1, \dots, N\}$. Esto por cómo se calcula el determinante de una matriz.

Similarmente, un elemento arbitrario del determinante que define a Ψ_M va a tener la forma

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \psi_{\rho(1)}(\vec{r}_1) \psi_{\rho(2)}(\vec{r}_2) \cdots \psi_{\rho(M)}(\vec{r}_N), \text{ con } \rho \text{ una permutación de } \{1, 2, \dots, N-1, M\}.$$

Entonces, un elemento arbitrario del integrando $\Psi^* \vec{D} \Psi_M$ será de la forma

$$-\frac{e}{N!} \psi_{\sigma(1)}^*(\vec{r}_1) \psi_{\sigma(2)}^*(\vec{r}_2) \cdots \psi_{\sigma(N)}^*(\vec{r}_N) \cdot \vec{r}_i \cdot \psi_{\rho(1)}(\vec{r}_1) \psi_{\rho(2)}(\vec{r}_2) \cdots \psi_{\rho(M)}(\vec{r}_N) \quad (1)$$

donde $i \in \{1, \dots, N\}$ y \vec{r}_i surge de ser uno de los términos de la suma $\vec{D} = -e \sum_i \vec{r}_i$.

Sin embargo, al integrar sobre estos $N!^2 \cdot N$ términos, muchas de las integrales serán 0, en particular, notamos lo siguiente:

- Al integral el sumando que tiene la forma general (1) y separar las integrales, el resultado será:

$$-\frac{e}{N!} \int \psi_{\sigma(1)}^*(\vec{r}_1) \psi_{\rho(1)}(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 \int \psi_{\sigma(2)}^*(\vec{r}_2) \psi_{\rho(2)}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 \cdots \int \psi_{\sigma(i)}^*(\vec{r}_i) \vec{r}_i \psi_{\rho(i)}(\vec{r}_i) d^3 \vec{r}_i \cdots \int \psi_{\sigma(N)}^*(\vec{r}_N) \psi_{\rho(M)}(\vec{r}_N) d^3 \vec{r}_N$$

Todas las integrales excepto la i -ésima (la que tiene el término \vec{r}_i) serán 0 a menos que la función de onda conjugada y la sin conjugar sean la misma, en cuyo caso la integral será 1. Esto se debe a que estas integrales son el producto interno de una función de onda con otra, pero los estados son ortonormales.

- Por lo tanto, para que la integral completa no tenga como resultado 0, las permutaciones deben de ser iguales, excepto a lo sumo en el punto i , donde se puede cumplir que $\sigma(i) \neq \rho(i)$ sin que necesariamente la integral dé 0.
- Sin embargo, notamos que las dos permutaciones siempre difieren por lo menos en un valor, ya que σ actúa en el conjunto $\{1, \dots, N\}$ y ρ en el conjunto $\{1, \dots, N-1, M\}$, que es distinto en un elemento. Por lo tanto, para que la integral no sea 0, esa diferencia entre las permutaciones debe suceder solamente en el punto i , es decir, se debe de tener que $\sigma(i) = N$ y $\rho(i) = M$. Y todos los demás valores de las permutaciones sí deben de coincidir, para evitar obtener 0 como resultado de la integral.
- Entonces, cuando se cumplen estas condiciones, todas las integrales excepto la i -ésima dan como resultado 1 y la i -ésima queda como $\int \psi_N^*(\vec{r}_i) \vec{r}_i \psi_M(\vec{r}_i) d^3 \vec{r}_i$, lo cual es igual al elemento de matriz de \vec{r} entre los orbitales N y M (que son los únicos orbitales que difieren), es decir $\vec{r}_{N,M}$.
- Por lo tanto, para cada uno de los términos que no sean 0 al integrarlos, el resultado será

$$-\frac{e}{N!} \vec{r}_{N,M}$$

- Finalmente, para obtener el resultado final hay que contar cuántos de los términos (1) cumplen con las condiciones mencionadas para que al integrar el resultado no sea 0 y sea en cambio $-\frac{e}{N!} \vec{r}_{N,M}$

Como dijimos, para cualquier índice i (de los cuales hay N opciones), los términos cuya integral no es 0 son aquéllos en los que las permutaciones cumplen que $\sigma(i) = N$, $\rho(i) = M$ y que todos los demás valores de las permutaciones coinciden.

Por ejemplo, la permutación σ tiene ya un valor fijo $\sigma(i) = N$, pero la permutación sobre los otros $N-1$ elementos puede actuar como sea, por lo que nos da $(N-1)!$ opciones para escoger la permutación σ . Una vez escogida σ , la permutación ρ está totalmente definida, pues está obligada a cumplir $\rho(i) = M$ y a ser igual a σ para todas las otras entradas.

Por lo tanto, concluimos que hay N formas de escoger la i y luego $(N-1)!$ formas de escoger la permutación, para un total de $N(N-1)! = N!$ formas de escoger un término de la forma (1) tal que su integral no sea 0.

Por lo tanto, como hay $N!$ términos en el integrando que no son 0, y sabemos que al integrar estos términos el resultado es $-\frac{e}{N!}\vec{r}_{N,M}$, entonces el resultado total es:

$$\vec{D}_{Base,M} = \left(-\frac{e}{N!}\vec{r}_{N,M}\right) N! = \boxed{-e\vec{r}_{N,M}}$$

Ejercicio 3

Considerar el átomo de potasio $K(Z = 19)$

Inciso 3.1

¿Cuál es la configuración electrónica de su estado base? ¿Qué términos (L, S) se tienen para esta configuración? ¿Qué estados (J) se obtienen para estos términos?

La configuración base es sencilla de obtener llenando las órbitas una a una como vimos en clase. El potasio tiene 19 electrones, los primeros 2 ocupan la capa $1s$, los siguientes 2 ocupan la capa $2s$, y los siguientes 6 la capa $2p$. Luego, 2 electrones ocupan la capa $3s$, y 6 electrones la capa $3p$. En este punto llevamos 18 electrones, por lo que nos falta un electrón que ocupa la capa siguiente, que es la $4s$.

Por lo tanto, la configuración electrónica del estado base del potasio es:

$$3p^6 4s$$

Entonces, la única capa abierta es la $4s$ y tiene ocupado solamente uno de los dos lugares libres. Esta capa tiene $l = 0$ y por lo tanto la proyección de momento angular orbital que puede tener un electrón en esta capa es $m_l = 0$. Además, las posibles proyecciones de spin son $m_s = \pm 1/2$.

Para encontrar los posibles términos, necesitamos enumerar todos los posibles microestados de esta configuración. En este caso es muy fácil, pues tenemos solamente un electrón, que puede tener los microestados:

$$(0^+) \quad , \quad (0^-)$$

De estos microestados, el que tiene máximo espín es (0^+) , que tiene una proyección total de espín de $M_S = 1/2$ y de momento orbital de $M_L = 0$. Como es el microestado con máximo espín y máximo momento orbital, significa que debe de existir un término con $S = 1/2$ y con $L = 0$, es decir, un término 2S .

Este término 2S tiene en total $(2S + 1)(2L + 1) = (2)(1) = 2$ estados degenerados. Por lo tanto, ambos microestados (0^+) y (0^-) son proyecciones de este término. Concluimos entonces que solamente hay un término para esta configuración y que es el $\boxed{^2S}$.

Finalmente, para esta configuración, los posibles valores de J van desde $|L - S| = |0 - 1/2| = 1/2$ hasta $L + S = 0 + 1/2 = 1/2$. Es decir, el único valor de J es $J = 1/2$. Por lo tanto, el único estado de esta configuración es $\boxed{^2S_{1/2}}$.

Inciso 3.2

Si se excita un electrón de la capa de valencia al primer estado disponible ¿cuál es la configuración de la capa excitada? ¿Qué términos y estados se obtienen para esta configuración?

El electrón de la capa de valencia es el $4s$. La siguiente capa libre a la que puede pasar este electrón es la $4p$, creando la configuración $3p^6 4p$. Podemos comprobar que efectivamente ésta es la primera configuración excitada revisando la tabla de NIST, cuyos primeros renglones se colocan a continuación:

Configuration	Term	J	Level (eV)	Uncertainty (eV)	Landé-g	Reference
$3p^64s$	2S	$1/2$	0.00000000	0.00000006	2.002295	L7185
$3p^64p$	$^2P^o$	$1/2$	1.60995784350	0.0000000025		L8995
		$3/2$	1.6171130092	0.000000005		L8995
$3p^65s$	2S	$1/2$	2.6069601	0.0000006		L1792
$3p^63d$	2D	$5/2$	2.6699600	0.0000006		L1792
		$3/2$	2.6702462	0.0000006		L1792
$3p^65p$	$^2P^o$	$1/2$	3.0625810	0.0000006	0.665	L1792
		$3/2$	3.0649066	0.0000006		L1792
$3p^64d$	2D	$5/2$	3.3968046	0.0000006		L1792
		$3/2$	3.3969373	0.0000006		L1792
$3p^66s$	2S	$1/2$	3.4034543	0.0000004		L5770

Ahora encontraremos los términos y estados para esta configuración. Al igual que antes, hay que considerar los posibles microestados de los electrones en capas abiertas. En este caso, tenemos solamente un electrón en capa abierta, que es el $4p$. Este electrón puede tener las proyecciones $m_l = -1, 0, 1$ y $m_s = -1/2, 1/2$. Por lo tanto, siguiendo la notación vista en clase, los posibles microestados de este electrón son:

$$(-1^+) , (-1^-) , (0^+) , (0^-) , (1^+) , (1^-)$$

De estos microestados, el que tiene mayor proyección de espín y mayor proyección de momento angular es el (1^+) , que tiene $M_S = 1/2$ y $M_L = 1$. Por lo tanto, debe de existir un término con $S = 1/2$ y $L = 1$. Es decir, el término 2P . Este término tiene $(2S + 1)(2L + 1) = (2)(3) = 6$ proyecciones, por lo que engloba todos los microestados que enlistamos antes.

Entonces tenemos un único término 2P . Para obtener sus posibles valores de J , consideramos que la J puede variar desde $|S - L| = |1/2 - 1| = 1/2$ hasta $S + L = 1/2 + 1 = 3/2$, por lo que hay dos posibles valores de J . En conclusión, tenemos los dos estados $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$.

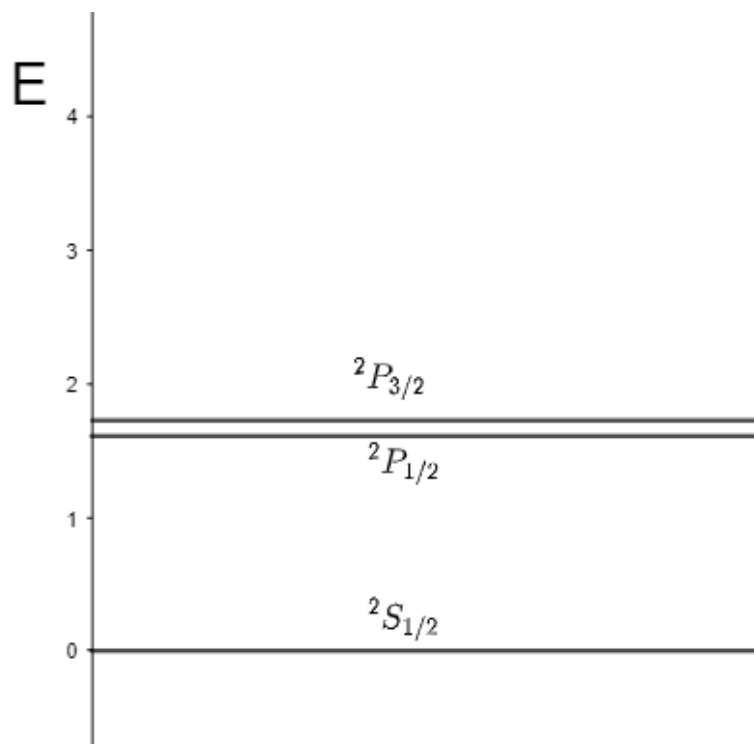
Inciso 3.3

Obtener en la página de NIST los valores de las energías de estos estados excitados. Hacer un diagrama de niveles de energía que incluya al estado base y estos estados excitados.

Ya obtuve la tabla de NIST en el inciso anterior y se puede ver que las energías son:

- $^2S_{1/2}$, con una energía de $0eV$
- $^2P_{1/2}$, con una energía de $1.6099578435eV$
- $^2P_{3/2}$, con una energía de $1.6171130092eV$.

Entonces, podemos hacer un diagrama de niveles de energía muy sencillo con estos tres niveles.



En la imagen la separación entre los niveles $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$ se exageró para que fuera notable. La gráfica la realicé usando Geogebra para hacer las líneas y textos.

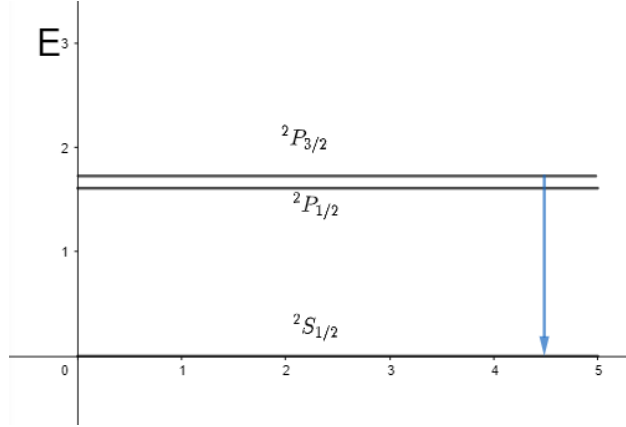
Inciso 3.4

Suponer ahora que el átomo de potasio está en alguno de los niveles (M_J) excitados, con el mayor valor posible de momento angular electrónico total J . Describir gráficamente, empleando los niveles de energía el espectro de emisión esperado.

Como el enunciado dice que iniciamos en el estado excitado con mayor J , eso quiere decir que iniciamos en $^2P_{3/2}$. Sin importar el valor de M_J correspondiente al nivel particular en el que iniciamos, la energía de este estado es la misma 1.6171130092eV como vimos en el inciso pasado (ya que no hay un campo magnético externo como para que se desdoblen las energías respecto a M_J).

Luego, al decaer este estado, no puede pasar al $^2P_{1/2}$, ya que ambos tienen la misma paridad por tener la misma configuración electrónica. Entonces, sólo puede pasar al estado base $^2S_{1/2}$. Es válida esta transición porque para empezar sus configuraciones tienen paridad opuesta, ya que la de $3p^64s$ claramente tiene paridad par y la de $3p^64p$ es impar. Además, el cambio en J entre estos estados es $\Delta J = -1$, lo cual cumple con las reglas de selección.

Luego, al realizar esta transición, el átomo pasa de tener una energía de 1.6171130092eV (según el inciso anterior) a tener una energía de 0eV . Por lo tanto, en esta transición se libera una energía de 1.6171130092eV . Entonces, el espectro de energía liberada se vería simplemente como una línea en $E = 1.6171130092\text{eV}$. En la imagen siguiente se ve marca con una flecha el salto desde el estado $^2P_{3/2}$ hasta el $^2S_{1/2}$.



Además, usando la relación entre energía y longitud de onda $E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E}$ y usando que la energía liberada es $1.6171130092eV$, se puede calcular que el fotón emitido tendría una longitud de onda de $\simeq 7.6467 \times 10^{-7}m = 764.67nm$, que corresponde con luz dentro del espectro visible y de color rojo.

Inciso 3.5

¿Cómo se modifica el espectro si se aplica un campo magnético débil, $\vec{B} = B_0\hat{z}$, y el átomo decae a alguno de los niveles del estado base?

En este caso, tanto el estado inicial $^2P_{3/2}$ como el final $^2S_{1/2}$ se desdoblan en varios subniveles dependiendo del valor de M_j . El estado inicial $^2P_{3/2}$ tiene $J = 3/2$, por lo que sus posibles proyecciones son $M_J = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. El estado final tiene $J = 1/2$, por lo que sus posibles proyecciones son $M_J = -1/2, 1/2$. Por lo tanto, los niveles posibles son:

$$^2P_{3/2} \begin{cases} M_J = -3/2 \\ M_J = -1/2 \\ M_J = 1/2 \\ M_J = 3/2 \end{cases}$$

$$^2S_{1/2} \begin{cases} M_J = -1/2 \\ M_J = 1/2 \end{cases}$$

Luego, para calcular las energías de cada uno de estos estados, es necesario considerar que debido al efecto Zeeman, hay que agregar una energía de

$$E_Z(M_J) = -g_J\mu_B M_J B_0$$

debida al campo magnético.

Antes que nada, para usar esta fórmula hay que calcular los factores de Landé para $^2P_{3/2}$ y para $^2S_{1/2}$. Como vimos en clase, el factor de Landé se define como:

$$g_J = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) + 2[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]}{2J(J+1)},$$

donde tomamos la razón giromagnética $g_s \simeq 2$. Entonces, para $^2S_{1/2}$, el factor de Landé es:

$$g_J = \frac{1/2(1/2+1) + 0(0+1) - 1/2(1/2+1) + 2[1/2(1/2+1) - 0(0+1) + 1/2(1/2+1)]}{2(1/2)(1/2+1)} = 2$$

Por otro lado, para $^2P_{3/2}$, que tiene $S = 1/2, L = 1, J = 3/2$, el factor de Landé es:

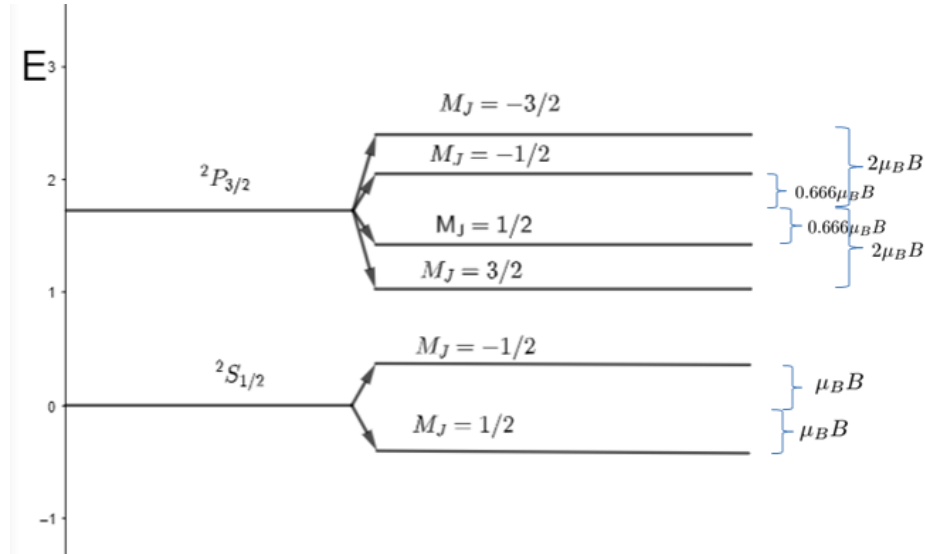
$$g_{j\ P} = \frac{3/2(3/2 + 1) + 1(1 + 1) - 1/2(1/2 + 1) + 2[3/2(3/2 + 1) - 1(1 + 1) + 1/2(1/2 + 1)]}{2(3/2)(3/2 + 1)} = 1.333$$

Luego, las energías desdobladas, que se consiguen agregando la energía debida al efecto Zeeman a las energías que teníamos antes, son:

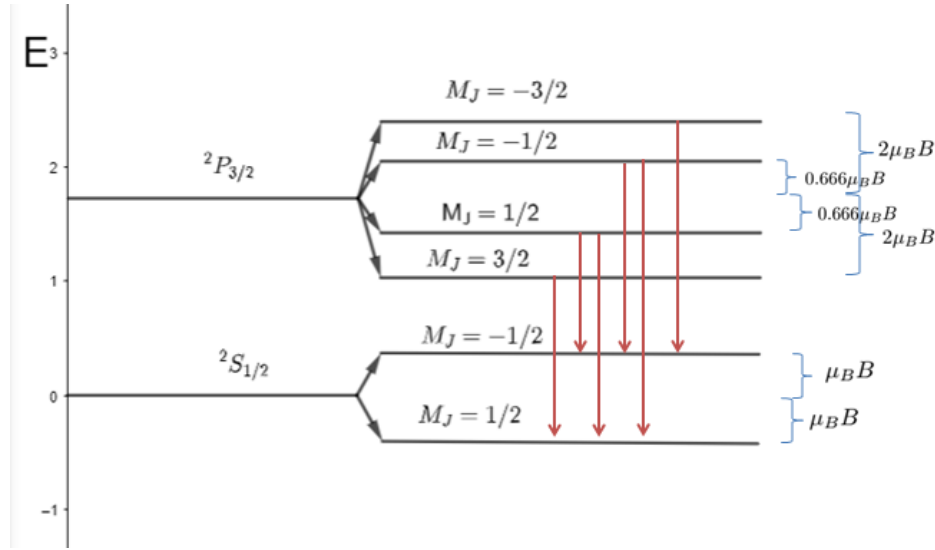
$$^2P_{3/2} \begin{cases} M_J = -3/2, & \text{energía: } 1.617113eV - (1.333)(\mu_B)(-3/2)B_0 = 1.617113eV + 2\mu_B B_0 \\ M_J = -1/2, & \text{energía: } 1.617113eV - (1.333)(\mu_B)(-1/2)B_0 = 1.617113eV + 0.666\mu_B B_0 \\ M_J = 1/2, & \text{energía: } 1.617113eV - (1.333)(\mu_B)(1/2)B_0 = 1.617113eV - 0.666\mu_B B_0 \\ M_J = 3/2, & \text{energía: } 1.617113eV - (1.333)(\mu_B)(3/2)B_0 = 1.617113eV - 2\mu_B B_0 \end{cases}$$

$$^2S_{1/2} \begin{cases} M_J = -1/2, & \text{energía: } 1.617113eV - (2)(\mu_B)(-1/2)B_0 = 1.617113eV + \mu_B B_0 \\ M_J = 1/2, & \text{energía: } 1.617113eV - (2)(\mu_B)(1/2)B_0 = 1.617113eV - \mu_B B_0 \end{cases}$$

Por lo tanto, ahora cada una de las proyecciones tiene una energía adicional, que depende de B_0 . Entonces, para un cierto valor de B_0 , los niveles de energía ahora se ven como:



Ahora bien, para las transiciones hay que tomar en cuenta que la regla de selección para transiciones entre valores de M_J es que $\Delta M_J = \pm 1, 0$. Por lo tanto, las transiciones son las que se muestran en la siguiente figura:



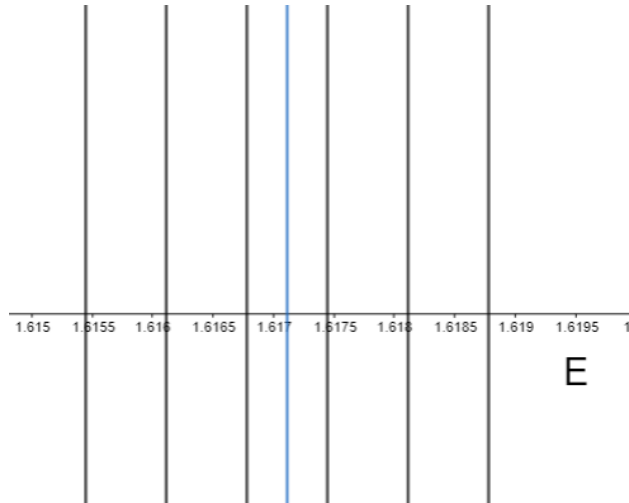
Al igual que antes, hice la imagen en Geogebra.

Entonces, vemos que hay un total de 6 transiciones distintas y las energías de las transiciones se pueden obtener sencillamente calculando las diferencias:

- Desde ${}^2P_{3/2}, M_J = -3/2$ hasta ${}^2S_{1/2}, M_J = -1/2$: La diferencia de energía es $1.617113eV + \mu_B B_0$
- Desde ${}^2P_{3/2}, M_J = -1/2$ hasta ${}^2S_{1/2}, M_J = -1/2$: La diferencia de energía es $1.617113eV - 0.333\mu_B B_0$
- Desde ${}^2P_{3/2}, M_J = -1/2$ hasta ${}^2S_{1/2}, M_J = 1/2$: La diferencia de energía es $1.617113eV + 1.666\mu_B B_0$
- Desde ${}^2P_{3/2}, M_J = 1/2$ hasta ${}^2S_{1/2}, M_J = -1/2$: La diferencia de energía es $1.617113eV - 1.666\mu_B B_0$
- Desde ${}^2P_{3/2}, M_J = 1/2$ hasta ${}^2S_{1/2}, M_J = 1/2$: La diferencia de energía es $1.617113eV + 0.333\mu_B B_0$
- Desde ${}^2P_{3/2}, M_J = 3/2$ hasta ${}^2S_{1/2}, M_J = 1/2$: La diferencia de energía es $1.617113eV - \mu_B B_0$

Entonces, antes el espectro de emisión era de solamente una energía $1.617113eV$, pero ahora se desdobra en 6 energías de emisión. En particular, se desdobra en energías centradas en $1.617133eV$ pero a las que se les añade una cantidad $\pm\mu_B B_0, \pm 1/3 \mu_B B_0$ y $\pm 5/3 \mu_B B_0$.

En la siguiente imagen se muestran las energías de emisión para el caso particular en el que $\mu_B B = 0.001eV$. La línea azul corresponde a la energía de transición antes de considerar el efecto Zeeman y tiene un valor de $1.617113eV$. Las 6 líneas negras corresponden a las energías de transición en las que se desdobra la línea original cuando consideramos el efecto Zeeman.



Ejercicio 4

La tabla que se muestra a continuación tiene datos tomados de NIST con tres configuraciones del átomo de gadolinio ($Gd, Z = 64$) con sus correspondientes términos y estados, y los factores g_J de Landé, pero falta alguna información.

Configuración	Término	J	Energía/hc (cm^{-1})	g_J
$4f^7 5d 6s^2$	a	b	0.000	2.6514
		b	215.124	c
		b	532.977	1.8392
		b	999.121	1.720
		b	1719.087	c
$4f^8 6s^2$	d	e	10947.210	f
		e	12519.997	f
		e	13506.051	1.50
		e	14253.948	1.51
		e	14777.975	1.51
		e	15121.220	f
		e	15289.035	
		e	15289.035	
$4f^7 6s^2 6p$	g	h	13433.851	i
		h	13926.311	1.89
		h	15665.424	i

Inciso 4.1

¿Cuál es la paridad de cada una de estas configuraciones?

En clase vimos que la paridad de una capa cerrada es siempre par y por lo tanto solamente hace falta fijarnos en las capas abiertas de cada configuración. Por lo tanto, para cada configuración obtenemos la paridad realizando la suma $\sum_i l_i$ sobre todos los electrones en capas abiertas.

- $4f^7 5d 6s^2$: En este caso tenemos 7 electrones en una capa f (que tiene $l = 3$), 1 electrón en una capa d (que tiene $l = 2$) y dos electrones en una capa s (que tiene $l = 0$). Por lo tanto, tenemos que $\sum_i l_i = 7(3) + 1(2) + 2(0) = 23$. Por lo tanto, es **impar**.
- $4f^8 6s^2$: En este caso tenemos 8 electrones en una capa f (que tiene $l = 3$), y dos electrones en una capa s (que tiene $l = 0$). Por lo tanto, tenemos que $\sum_i l_i = 8(3) + 2(0) = 24$. Por lo tanto, es **par**.
- $4f^7 6s^2 6p$: En este caso tenemos 7 electrones en una capa f (que tiene $l = 3$), 1 electrón en una capa p (que tiene $l = 1$) y dos electrones en una capa s (que tiene $l = 0$). Por lo tanto, tenemos que $\sum_i l_i = 7(3) + 1(1) + 2(0) = 22$. Por lo tanto, es **par**.

Inciso 4.2

Suponer que para cada una de las configuraciones se trata del término de energía más baja. ¿Qué términos (L, S) se deben de poner en a, d, g en la tabla? Justificar.

Encontraremos el término para cada una de las configuraciones usando la primera y segunda regla de Hund.

- $4f^7 5d 6s^2$: En este caso tenemos dos capas abiertas, la capa $4f$ con 7 electrones y la capa $5d$ con 1 electrón.

La primera regla de Hund nos dice que el término de energía más baja para esta configuración es el que maximiza el espín. Y la segunda regla dice que si hay más de un valor de L para una misma proyección de espín, entonces la que minimiza la energía es la de mayor valor de L .

Por lo tanto, buscamos los microestados de 7 electrones de $4f$ y un electrón de $5d$ tal que se tenga una máxima proyección de espín y de entre ellos, el que tenga máxima proyección de momento angular orbital.

Los electrones en $4f$ pueden tener proyecciones de momento angular $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ y de espín $m_s = -1/2, 1/2$. Como tenemos 7 electrones y queremos maximizar la proyección de espín, podemos escogerlos de tal forma que todos tengan $m_s = 1/2$ y que ocupen todas las proyecciones de m_l . Es decir, usando la notación de la clase, el microestado de estos 7 electrones que maximiza la proyección de espín es $(-3^+, -2^+, -1^+, 0^+, 1^+, 2^+, 3^+)$. Y no hay otro microestado de estos 7 electrones que maximice la proyección de espín, ya que éste es el único con todos los espines arriba.

Luego, para el electrón en $5d$, tenemos proyecciones posibles de momento angular $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ y de espín $m_s = -1/2, 1/2$. Queremos nuevamente escoger el microestado que maximiza al espín y que maximiza la proyección de momento angular. Como tenemos un solo electrón, claramente esto se consigue si lo ponemos en el microestado (2^+) .

Por lo tanto, la proyección total de espín (que se consigue como la suma de las proyecciones de espín de los electrones en capas abiertas) es de $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 4$. Mientras que la proyección total de momento angular (que también se consigue sumando sobre todos los electrones) es $M_L = -3 - 2 - 1 + 0 + 1 + 2 + 3 + 2 = 2$.

Finalmente, como $M_S = 4$ es la máxima proyección de espín, se debe de tener que el valor de S es $S = 4$. Luego, como $M_L = 2$ es la máxima proyección de momento angular total para este valor de S , se debe de tener que $L = 2$.

Por lo tanto, el término base de esta configuración es $^{2S+1}D = \boxed{{}^9D}$

- $4f^8 6s^2$: En este caso tenemos una capa abierta, la capa $4f$ con 8 electrones.

La primera regla de Hund nos dice que el término de energía más baja para esta configuración es el que maximiza el espín. Y la segunda regla dice que si hay más de un valor de L para una misma proyección de espín, entonces la que minimiza la energía es la de mayor valor de L .

Por lo tanto, buscamos los microestados de 8 electrones de $4f$ tal que se tenga una máxima proyección de espín y de entre ellos, el que tenga máxima proyección de momento angular orbital.

Los electrones en $4f$ pueden tener proyecciones de momento angular $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ y de espín $m_s = -1/2, 1/2$. Como tenemos 8 electrones y queremos maximizar la proyección de espín, podemos escogerlos de tal forma que 7 de ellos tengan $m_s = 1/2$ y el último tenga $m_s = -1/2$. Además, como queremos luego maximizar M_L , nos conviene que el electrón con $m_s = -1/2$ tenga $m_l = 3$. Por lo tanto, el microestado de estos 8 electrones que maximiza la proyección de espín y luego de momento angular orbital es $(-3^+, -2^+, -1^+, 0^+, 1^+, 2^+, 3^+, 3^-)$.

Por lo tanto, la proyección total de espín es de $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 - 1/2 = 3$. Mientras que la proyección total de momento angular orbital es $M_L = -3 - 2 - 1 + 0 + 1 + 2 + 3 + 3 = 3$.

Finalmente, como $M_S = 3$ es la máxima proyección de espín, se debe de tener que el valor de S es $S = 3$. Luego, como $M_L = 3$ es la máxima proyección de momento angular total para este valor de S , se debe de tener que $L = 3$.

Por lo tanto, el término base de esta configuración es $^{2S+1}F = \boxed{^7F}$

- $4f^7 6s^2 6p$: En este caso tenemos dos capas abiertas, la capa $4f$ con 7 electrones y la capa $6p$ con 1 electrón.

La primera regla de Hund nos dice que el término de energía más baja para esta configuración es el que maximiza el espín. Y la segunda regla dice que si hay más de un valor de L para una misma proyección de espín, entonces la que minimiza la energía es la de mayor valor de L .

Por lo tanto, buscamos los microestados de 7 electrones de $4f$ y un electrón de $6p$ tal que se tenga una máxima proyección de espín y de entre ellos, el que tenga máxima proyección de momento angular orbital.

Los electrones en $4f$ pueden tener proyecciones de momento angular $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ y de espín $m_s = -1/2, 1/2$. Como tenemos 7 electrones y queremos maximizar la proyección de espín, podemos escogerlos de tal forma que todos tengan $m_s = 1/2$ y que ocupen todas las proyecciones de m_l . Es decir, usando la notación de la clase, el microestado de estos 7 electrones que maximiza la proyección de espín es $(-3^+, -2^+, -1^+, 0^+, 1^+, 2^+, 3^+)$. Y no hay otro microestado de estos 7 electrones que maximice la proyección de espín, ya que éste es el único con todos los espines arriba.

Luego, para el electrón en $6p$, tenemos proyecciones posibles de momento angular $m_l = -1, 0, 1$ y de espín $m_s = -1/2, 1/2$. Queremos nuevamente escoger el microestado que maximiza al espín y que maximiza la proyección de momento angular. Como tenemos un solo electrón, claramente esto se consigue si lo ponemos en el microestado (1^+) .

Por lo tanto, la proyección total de espín es de $M_S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 4$. Mientras que la proyección total de momento angular es $M_L = -3 - 2 - 1 + 0 + 1 + 2 + 3 + 1 = 1$.

Finalmente, como $M_S = 4$ es la máxima proyección de espín, se debe de tener que el valor de S es $S = 4$. Luego, como $M_L = 1$ es la máxima proyección de momento angular total para este valor de S , se debe de tener que $L = 1$.

Por lo tanto, el término base de esta configuración es $^{2S+1}P = \boxed{^9P}$

Inciso 4.3

Utilizar la tercera regla de Hund para determinar el orden de los valores de J en b, e, h . Notar que en la configuración base se tiene la capa $4f$ a medio llenar, pero también se tiene la capa $5d$ sin llenar. En este caso aplicar la tercera regla de Hund a la capa $5d$.

Como $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, sabemos que el número cuántico J va desde $|L - S|$ hasta $L + S$ en pasos de uno en uno. Por lo tanto, podemos calcular los valores posibles que puede tomar en cada uno de los tres términos que obtuvimos antes.

- $4f^7 5d 6s^2$: En este caso el término base que encontramos fue 9D . Por lo tanto, se tiene $S = 4, L = 2$ y entonces J puede tomar los valores desde $|S - L| = 2$ hasta $S + L = 6$.
Además, en este caso la capa abierta $5d$ se encuentra llena a menos de la mitad, por lo que según la tercera regla de Hund, los estados de menor a mayor energía van en orden creciente de J . Es decir, de menor a mayor energía se tiene que los valores de J son $J = 2, 3, 4, 5, 6$.
- $4f^8 6s^2$: En este caso encontramos que $S = 3$ y $L = 3$ y entonces los valores de J van desde $|S - L| = 0$ hasta $S + L = 6$.
Además, como la capa abierta $4f^8$ está más que medio llena, los estados de menor a mayor energía van en orden decreciente de J . Es decir, de menor a mayor energía se tiene que los valores de J son $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$.
- $4f^7 6s^2 6p$: En este caso encontramos que $S = 4$ y $L = 1$, por lo que los valores de J van desde $|S - L| = 3$ hasta $S + L = 5$. Además, como la capa $6p$ está menos de medio llena, los estados de menor a mayor energía van en orden creciente de J . Es decir, de menor a mayor energía se tiene que los valores de J son $J = 3, 4, 5$.

Por lo tanto, hasta este punto, la tabla queda como:

Configuración	Término	J	Energía $/hc(cm^{-1})$	g_J
$4f^7 5d 6s^2$	9D	2	0.000	2.6514
		3	215.124	c
		4	532.977	1.8392
		5	999.121	1.720
		6	1719.087	c
$4f^8 6s^2$	7F	6	10947.210	f
		5	12519.997	f
		4	13506.051	1.5
		3	14253.948	1.51
		2	14777.975	1.51
		1	15121.220	f
		0	15289.035	
$4f^7 6s^2 6p$	9P	3	13433.851	i
		4	13926.311	1.89
		5	15665.424	i

Inciso 4.4

Obtener los valores que faltan de g_j en c, f, i .

Según las notas, el factor de Landé se define como:

$$g_j = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) + 2[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]}{2J(J+1)},$$

donde tomamos la razón giromagnética $g_s \simeq 2$.

Lo calculamos ahora para cada uno de los datos que faltan en la tabla rengón por renglón:

- 9D_2 : $g_j = \frac{3(3+1) + 2(2+1) - 4(4+1) + 2[3(3+1) - 2(2+1) + 4(4+1)]}{2(3)(3+1)} = 2.0833$
- 9D_6 : $g_j = \frac{6(6+1) + 2(2+1) - 4(4+1) + 2[6(6+1) - 2(2+1) + 4(4+1)]}{2(6)(6+1)} = 1.666$

- 7F_6 : $g_j = \frac{6(6+1) + 3(3+1) - 3(3+1) + 2[6(6+1) - 3(3+1) + 3(3+1)]}{2(6)(6+1)} = 1.5$

- 7F_5 : $g_j = \frac{5(5+1) + 3(3+1) - 3(3+1) + 2[5(5+1) - 3(3+1) + 3(3+1)]}{2(5)(5+1)} = 1.5$

- 7F_1 : $g_j = \frac{1(1+1) + 3(3+1) - 3(3+1) + 2[1(1+1) - 3(3+1) + 3(3+1)]}{2(1)(1+1)} = 1.5$

Nota: Todos los estados de 7F tienen el mismo factor porque al ser $L = S$, la fórmula para el factor de Landé (tomando $g_s = 2$) se reduce a:

$$g_j = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) + 2[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]}{2J(J+1)}$$

$$= \frac{J(J+1) + 2J(J+1)}{2J(J+1)} = \frac{3}{2}$$

sin importar el valor de J .

- 9P_3 : $g_j = \frac{3(3+1) + 1(1+1) - 4(4+1) + 2[3(3+1) - 1(1+1) + 4(4+1)]}{2(3)(3+1)} = 2.25$

- 9P_5 : $g_j = \frac{5(5+1) + 1(1+1) - 4(4+1) + 2[5(5+1) - 1(1+1) + 4(4+1)]}{2(5)(5+1)} = 1.8$

Por lo tanto, la tabla completa queda como:

Configuración	Término	J	Energía $/hc(cm^{-1})$	g_J
$4f^7 5d 6s^2$	9D	2	0.000	2.6514
		3	215.124	2.0833
		4	532.977	1.8392
		5	999.121	1.720
		6	1719.087	1.666
$4f^8 6s^2$	7F	6	10947.210	1.5
		5	12519.997	1.5
		4	13506.051	1.5
		3	14253.948	1.51
		2	14777.975	1.51
		1	15121.220	1.5
		0	15289.035	
$4f^7 6s^2 6p$	9P	3	13433.851	2.25
		4	13926.311	1.89
		5	15665.424	1.8

Inciso 4.5

Suponiendo válido el acoplamiento LS , ¿Puede haber transiciones dipolares eléctricas entre estados de la primera configuración y estados de la segunda configuración? Justificar la respuesta.

En clase vimos que suponiendo que el acoplamiento LS es válido, las reglas de selección para una transición son:

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \text{Con la excepción de que si } L_i = 0, \text{ entonces } L_f \text{ no puede ser } 0$$

$$\Delta S = 0$$

En nuestro caso, la primera configuración tiene $S = 4$ y $L = 2$, mientras que la segunda tiene $S = 3$ y $L = 3$. Por lo tanto, no se cumple con la regla de selección que dice que $\Delta S = 0$ y entonces la transición no es válida.

Inciso 4.6

Identificar un estado de la tercera configuración desde el que puede haber una transición dipolar eléctrica al estado de energía más baja ($0.000cm^{-1}$) de la primera configuración. Justificar la respuesta señalando las reglas de selección que se satisfacen. ¿A qué longitud de onda ocurre esta transición?

Según vimos en las notas de clase (ecuación 6.39), una transición debe de satisfacer estrictamente la regla de selección:

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

(con la excepción de la transición $J = 0 \rightarrow J = 0$, que no está permitida).

Como el estado final que queremos (el de energía más baja $0.000cm^{-1}$) tiene un valor de $J = 2$, entonces el estado inicial debe de tener $J = 1, 2, 3$ para cumplir esta regla. Sin embargo, el término de la tercera configuración que estudiamos sólo tiene valores de J de 3, 4, 5.

Por lo tanto, la única posibilidad para tener una transición hasta el estado base 9D_2 es partir del estado 9P_3 .

Además, debe de haber un cambio en la paridad de los estados, lo cual se cumple ya que como se ve en el inciso 4.1, la primera configuración es impar y la tercera es par.

Más aún, podemos ver que esta transición también cumple con las reglas de selección del acoplamiento LS , ya que se tiene que $S_i = 4$ y $S_f = 4$, por lo que $\Delta S = 0$. Y también se tiene que $L_i = 1$ y $L_f = 2$, por lo que $\Delta L = -1$, lo cual cumple con las reglas mencionadas en el inciso 4.5.

La diferencia en energías entre estos dos estados es $E_i - E_f$. Esta diferencia de energías tiene que ser igual a la energía del fotón, que en términos de la longitud de onda es $\frac{hc}{\lambda}$.

Por lo tanto, tenemos que:

$$\begin{aligned}\frac{hc}{\lambda} &= E_i - E_f \\ \Rightarrow \frac{1}{\lambda} &= \frac{E_i}{hc} - \frac{E_f}{hc}\end{aligned}$$

En la tabla nos dicen justamente los valores de E_i/hc y E_f/hc . Para el estado inicial 9P_3 , este valor es $E_i/hc = 13433.851cm^{-1}$ y para el estado final 9D_2 , es de $E_f/hc = 0.000cm^{-1}$. Por lo tanto, nos queda que:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda} &= 13433.851cm^{-1} - 0.000cm^{-1} \\ \Rightarrow \lambda &= \frac{1}{13433.851}cm \\ \Rightarrow \lambda &= 7.44388 \times 10^{-5}cm = \boxed{7.44388 \times 10^{-7}m}\end{aligned}$$

Inciso 4.7

¿Puede haber transiciones dipolares eléctricas entre estados de la segunda configuración y estados de la tercera configuración? Justificar la respuesta.

No es posible, ya que para que sea posible una transición dipolar eléctrica, debe de cumplirse que haya un cambio de paridad entre los estados. Sin embargo, como se ve en el inciso 4.1, la segunda y tercera configuración son ambas pares.

Inciso 4.8

Suponer que se tiene un conjunto de átomos de gadolinio en el estado de energía más baja (0.000cm^{-1}) que se someter a un campo magnético uniforme $\vec{B} = B_0\hat{z}$. ¿Para qué valores de B_0 en Teslas se obtiene una separación entre subniveles consecutivos (M_J y $M_J \pm 1$) de 9.0GHz ? Información útil: de acuerdo a la página de NIST, el valor del magnetón de Bohr es $\mu_B = 1.39962449361 \times 10^{10}\text{Hz/T}$

Según la ecuación 5.20 de las notas, un campo magnético B_0 genera un desdoblamiento en las energías dependiente de la proyección del momento angular total M_J :

$$E_Z(M_J) = -g_J\mu_B M_J B_0$$

En nuestro caso, estamos en el estado base, que como vimos antes, tiene un valor de $J = 2$ y un factor de Landé de $g_J = 2.6514$. Por lo tanto, hay 5 posibles valores de la proyección M_J , que son $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$. Cada una de estas proyecciones tendrá una energía debida al efecto Zeeman de $-g_J\mu_B M_J B_0$.

Queremos que la diferencia entre estas energías para valores de M_J consecutivos sea de 9GHz . Digamos que estos dos valores de M_J son M_{J1} y M_{J2} , tales que $M_{J1} - M_{J2} = 1$ (para que sean consecutivos). Por lo tanto, la diferencia en la energía debida al efecto Zeeman es:

$$-g_J\mu_B M_{J2} B_0 - (-g_J\mu_B M_{J1} B_0) = g_J\mu_B B_0 (M_{J1} - M_{J2}) = g_J\mu_B B_0$$

Queremos que este valor $g_J\mu_B B$ sea igual a $9\text{GHz} = 9 \times 10^9\text{Hz}$, por lo tanto, nos queda que:

$$\begin{aligned} 9 \times 10^9\text{Hz} &= g_J\mu_B B \\ \Rightarrow B &= \frac{9 \times 10^9\text{Hz}}{g_J\mu_B} \\ &= \frac{9 \times 10^9\text{Hz}}{(2.6514)(1.39962449361 \times 10^{10}\text{Hz/T})} \\ &= \boxed{0.24252\text{T}} \end{aligned}$$