

Súper Resumen IFC+

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

12 de enero de 2021

1. Relatividad

Postulados de la relatividad especial:

- Las leyes de la física son iguales en todos los sistemas de referencia
- La velocidad de la luz es la misma en todos los sistemas de referencia.

Esos dos postulados nos llevan a las transformaciones de Lorentz.

Digamos que tenemos un sistema de referencia S (sin primas) y uno S' (con primas). Y que en ambos relojes empiezan a un tiempo $t = 0, t' = 0$ cuando los sistemas coinciden en sus orígenes. Luego, el sistema S' se mueve a velocidad v respecto al sistema S en la dirección de x positiva. Entonces, se puede demostrar que las coordenadas de un evento con respecto a otro se transforman como:

$$\begin{aligned}t' &= \gamma \left(t - \frac{vx}{c^2} \right) \\x' &= \gamma(x - vt) \\y' &= y \\z' &= z\end{aligned}$$

Donde $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ y $\beta = \frac{v}{c}$.

Eso nos lleva a ciertos efectos básicos:

- **Dilatación del Tiempo** Si dos eventos suceden en la misma posición en el sistema primado y con tiempo t' , entonces desde el sistema sin primas tiene un tiempo menor de:

$$t = \gamma t'$$

- **Contracción Espacial:** Si un objeto tiene una longitud L_0 en su sistema de referencia quieto, entonces en otro sistema que se mueve a velocidad v tendrá una longitud de:

$$L = L_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{L_0}{\gamma}$$

Momento Relativista: Se puede resolver un problema de colisiones con estos cálculos relativista para un objeto que se mueve a velocidad \vec{v} es de:

$$\vec{p} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \gamma m\vec{v}$$

Con esta corrección, ya se cumple la conservación del momento.

Segunda Ley relativista: En relatividad, tenemos la segunda ley dada por:

$$\vec{F} = \frac{d}{dt}(\gamma m\vec{v})$$

Energía: La energía cinética se calcula como en mecánica clásica integrando la fuerza con respecto a la distancia.

Sin embargo, en este caso la energía da por resultado:

$$KE = (\gamma - 1)mc^2$$

Esto nos da la idea de definir la:

Energía total de un objeto:

$$E = \gamma mc^2 = mc^2 + KE$$

Donde mc^2 es la energía en reposo.

Relación entre energía y momento:

$$E^2 - p^2 c^2 = (mc^2)^2$$

Para partículas sin masa se tiene que $E = pc$

2. Propiedades Particulares de las Ondas

2.0.1. Radiación de Cuerpo Negro

- Un cuerpo cualquiera irradia energía en forma de ondas electromagnéticas.
- **Cuerpo Negro:** Es un cuerpo que absorbe toda la luz que le entra (y por tanto, es también un buen emisor de luz)
- **Espectro de emisión:** El espectro de emisión de un cuerpo negro es una gráfica de densidad de energía radiante $u(\nu)d\nu$ vs la frecuencia ν . Es decir, da la energía para cada frecuencia que es emitida.
Si queremos la energía entre dos frecuencias ν_1, ν_2 , integramos $\int_{\nu_1}^{\nu_2} u(\nu)d\nu$

- **Encontrar la fórmula de $u(\nu)$ clásica:** Se visualiza a un cuerpo negro como una caja con muchas ondas estacionarias de diferentes frecuencias. Se puede calcular que la densidad de ondas en la cavidad es $G(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}$.

La energía clásica de cada onda estacionaria es $\bar{\epsilon} = k_B T$ (vale lo mismo para todas las ondas).

Por lo que la densidad de energía es $u(\nu)d\nu = \bar{\epsilon}G(\nu)d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu$

Catástrofe u.v: En física clásica, la función $u(\nu)$ es infinita para frecuencias altas, lo que es contradictorio.

- **Solución de Planck:** Planck propone que las energías de oscilación son $\epsilon_n = nh\nu$ para $n = 0, 1, 2, \dots$ (Para una misma frecuencia ν , tiene varias energías disponibles). Entonces, la energía promedio de cada onda estacionaria es (se obtiene haciendo una suma bajo n (en vez de integrando) de estas energías multiplicadas por la probabilidad de que aparezcan) $\epsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$.

Entonces, la fórmula de Planck es:

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

Importante: Las energías de oscilación para una dada frecuencia son cuantizadas.

2.1. Efecto Fotoeléctrico

Cuando la luz incide en un metal, salen electrones del metal con cierta energía. Sin embargo, se tienen ciertos problemas que van contra la teoría clásica:

- 1) No hay tiempo entre la luz que llega al metal y la liberación de los electrones.
- 2) Una luz brillante libera la mayor cantidad de electrones que una tenue, pero igual de energéticos.
- 3) Mientras mayor es la frecuencia de la luz, mayor energía tienen los fotoelectrones.

Esto se puede explicar si la luz se transmite en cuantos de energía en vez de energía de forma continua. Entonces, cuando llega un cuanto, sale un electrón automáticamente sin importar la intensidad de la luz, Los electrones siempre salen cuando llega un cuanto y salen con la energía que le dió es cuanto.

Energía de un cuanto:

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

Fórmula: La energía de un cuanto que llega es $h\nu$. Se necesita (por lo menos) una energía ϕ para sacar el electrón del metal (**función de trabajo**) y el electrón sale con energía máxima KE_{max} . Por tanto:

$$h\nu = KE_{\text{máx}} + \phi$$

Con $KE_{\text{máx}}$ la energía cinética máxima con la que puede salir un electrón al llegar un fotón ν .

Entonces, la luz tiene energía cuantizada en cuantos de energía $h\nu$.

2.2. Rayos-X

Bremsstrahlung: Se refiere a cuando un electrón rápido choca contra un metal que lo detiene. La aceleración genera una onda EM muy energética. (Es un efecto fotoeléctrico inverso).

Digamos que sale un electrón con voltaje V hacia un metal. El electrón tiene energía eV . Luego, sale un fotón con energía $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$. Que será a lo mucho una energía igual a eV .

Por lo que tenemos que $h\frac{c}{\lambda_{\text{mín}}} = eV$ y entonces:

$$\lambda_{\text{mín}} = \frac{hc}{eV} = \frac{1,24 \times 10^{-6} \text{ Volt} \cdot m}{V}$$

2.3. Difracción de Rayos-X

Los cuerpos están compuestos por átomos que generalmente se acomodan a una distancia d entre sí.

Digamos que llega un rayo con longitud de onda λ .

El ángulo de entrada θ es igual al de salida θ porque la luz rebota simplemente.

Hay un ángulo en el que la luz rebotada tiene energía máxima y se cumple cuando la parte que se refleja en la superficie y la parte que se refleja en el segundo plano difieren por un múltiplo de λ . Es decir:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

2.4. Efecto Compton

Es una colisión.

Incide un fotón en un electrón quieto y salen el electrón y el fotón rebotados. Se hace un igualamiento de momentos y energías (relativistas) para llegar a que si λ' es la longitud final del fotón y λ la inicial, ϕ el ángulo que rebota el fotón, entonces:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \phi)$$

Es decir, a mayor ángulo de desvío del fotón, más cambia la longitud de onda.

2.5. Producción de Pares

Se refiere al proceso en el que un fotón se parte en un electrón y un positrón.

Sólo es posible si sucede cerca de un núcleo o algo así que se lleva momento del fotón para asegurar que se conserve el momento.

2.5.1. Absorción de Fotonones

Cuando un fotón llega a un cuerpo, se pueden producir tres casos dependiendo de la energía del fotón (y del cuerpo).

- **E.F:** Si el fotón tiene poca energía, se absorbe y se libera un electrón.
- **Compton:** Si el fotón tiene energía media, se desvía, pierde energía (aumenta su longitud de onda) y sale un electrón.
- **Pares:** Si el fotón tiene mucha energía, sale una producción de pares.

2.6. Fotones y Gravedad

Podemos definirle una "masa.^a los fotones a partir del momento como:

$$m = \frac{p}{v} = \frac{h\nu}{c^2}$$

Con esta masa, se puede definir una energía potencial gravitacional para fotones y luego usar la conservación de la energía para ver cómo cambia la frecuencia de un fotón al cambiar el campo gravitatorio.

3. Propiedades Ondulatorias de Las partículas

Sabemos que un fotón tiene un momento de $p = E/c$ que es $p = h\nu/c = h/\lambda$.

$$\text{Longitud de onda fotón: } \lambda = \frac{h}{p}$$

Generalizamos este concepto y decimos que a cualquier partícula masiva se le puede dar una longitud de onda asociada (como si tuviera una onda asociada) con longitud de onda:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\gamma m v}$$

A mayor momento, menor longitud de onda.

Son ondas de probabilidad, que nos dan (al normalizar y elevar al cuadrado) la probabilidad de encontrar a la partícula en un lugar del espacio.

3.0.1. Describir Ondas:

Recordamos que una onda tiene varios parámetros que la caracterizan:

Un tipo muy importante de ondas son las armónicas, que son aquellas que tienen como perfil de onda la gráfica de un sin. Es decir, se ven como:

$$\psi(x, t) = A \sin(k(x \mp vt) + \epsilon) = A \sin(kx \mp kvt + \epsilon) = A \sin(kx \mp \omega t + \epsilon)$$

Donde k, A, ϵ son parámetros para definir la curva seno, v es la velocidad en la que se propaga la onda. Donde por ahora consideremos que ω se define como vk .

Una onda parámetro tiene varios parámetros importantes como:

Fase (ϕ): Es el argumento que está dentro del seno, es decir. $\phi = kx - \omega t$.

Amplitud (A): Es la altura de las crestas con respecto al punto medio.

Número de propagación de onda (k): Es necesario introducirla porque x tiene unidades de metros. Para un perfil fijo de onda ($t = t_0$), $k/2\pi$ mide la cantidad de repeticiones que tiene la onda por unidad de longitud. (Es decir, es algo así como la frecuencia angular del perfil de onda)

Longitud de Onda (periodo espacial) (λ): Para un perfil de onda fijo, λ mide la distancia entre dos repeticiones seguidas de la onda. Es decir, es el número que cumple $\psi(x, t) = \psi(x + \lambda, t)$

Velocidad (v): Mide la velocidad con la que se propaga la onda. Es decir, para si tenemos un observador fijo, mide la longitud de onda que pasa por el observador por segundo.

Frecuencia Angular (ω): Es el ángulo en el que aumenta la fase después de un segundo.

Frecuencia (temporal) (f): Para un observador fijo, es la cantidad de repeticiones que verá al pasar un segundo.

Periodo Temporal (T): Para un observador fijo, es la cantidad de tiempo que debe de pasar para que se repita la onda. Es decir, que cumple $\psi(x, t + T) = \psi(x, t)$

Desfase Inicial (ϵ): Es la fase que se tiene inicialmente en $t = 0, x = 0$.

Se pueden comprobar las siguientes relaciones sobre estas definiciones:

$$k = (2\pi)/\lambda \quad (\text{A partir de usar la def. de } \lambda).$$

$$f = 1/T \quad (\text{A partir de las definiciones de estas dos cantidades})$$

$$2\pi f = \omega$$

$$\omega = kv \quad (\text{A partir de la definición de } \omega)$$

$$v = \lambda/T$$

Podemos notar que estas ondas son infinitas en ambas direcciones.

3.0.2. Velocidad de Fase

Si tenemos dos ondas armónicas muy cercanas entre sí ω y $\omega + \Delta\omega$ y dos números de onda k y $k + \Delta k$.

podemos sumarlas y crear una nueva onda con la suma.

Esta nueva onda va a tener dos comportamientos. Tiene una onda envolvente que se mueve a la velocidad de grupo y una onda por debajo que se mueve a la velocidad de fase.

Si las dos ondas son $y_1 = A \cos(\omega t - kx)$ y $y_2 = A \cos[(\omega + \Delta\omega)t - (k + \Delta k)x]$, entonces la suma es:

$$y = 2A \cos(\omega t - kx) \cos\left(\frac{\Delta\omega}{2}t - \frac{\Delta k}{2}x\right)$$

Entonces, se tiene :

- **Velocidad de Fase:** $v_p = \frac{\omega}{k}$
- **Velocidad de Grupo:** $v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \sim \frac{d\omega}{dk}$

En el caso particular de las ondas de de Broglie, si tenemos un objeto que se mueve a velocidad v , tiene las siguientes:

- **Velocidad de Grupo:** $v_g = v$
- **Velocidad de Fase:** $v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{c^2}{v}$

3.1. Difracción de partículas

Experimento de Davisson Germer:

Se hace incidir un haz de electrones sobre un bloque de metal y se mide la intensidad de los electrones rebotados en todas las direcciones.

Resulta que hay una dirección de máximo rebote (contrario a la expectativa clásica) y dicha dirección coincide con si usáramos la ley de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$ para ver el ángulo de reflexión (entrada y salida) θ a partir de λ . Donde $\lambda = h/p$ es la longitud que propuso de Broglie.

Lo que confirma que los electrones tienen una longitud de onda asociada dada por De-Broglie.

3.2. Partícula en una caja

Tenemos una partícula en una caja de longitud L rebotando entre las paredes.

Desde el punto de vista ondular, esta partícula debería de representarse por una onda estacionaria con nodos en las orillas.

Es decir con longitud de onda de:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

No relativista: Tenemos que $p = mv = h/\lambda$. Por lo que la imposición en la longitud de onda crea una imposición en el momento $mv = hn/(2L)$.

Luego, tiene una energía cinética (y total porque no hay potencial) de:

$$KE = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{h^2n^2}{8mL^2}$$

Por lo que las energías están cuantizadas

- Una partícula atrapada no tiene energía arbitraria (una libre sí).
- Una partícula atrapada no puede tener energía cero.

3.3. Principio de Incertidumbre

Conforme más sabemos de la posición de una partícula, menos conocemos de su momento (longitud de onda).

Porque una posición bien determinada indica una función de onda con una motanita chiquita y esto indica poca seguridad en la longitud de onda.

Una posición poco determinada nos permite conocer mejor la longitud de onda.

En general, si Δx es la incertidumbre de la posición y Δk del número de onda, tenemos que:

$$\Delta x \Delta k \geq 1/2$$

O bien, $\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$

3.3.1. Principio de incertidumbre energía tiempo:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

4. Estructura Atómica

4.1. Núcleo

Experimento de Rutherford:

Se lanzan partículas alpha a una lámina de oro. Algunas pasan como si nada y otras rebotan. Esto subiere la existencia de un núcle atómico.

4.2. Órbitas Electrónicas

Usamos leyes clásicas.

El electrón se mueve en una órbita alrededor del protón. Siente una fuerza centrípeta de

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \text{ igual a la aceleración centrípeta } \frac{mv^2}{r}.$$

Al igualar esto, tenemos la:

- **relación de velocidad-radio:**

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}}$$

- Con ello se puede encontrar la energía total como la suma de $KE = \frac{mv^2}{2}$, $PE = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$:

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

- **Entra de-Broglie:** El electrón tiene una longitud de onda $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}$.

Esta longitud de onda debe de ser tal que de la vuelta completa al círculo de la órbita para que tenga sentido. Por lo que se agrega la condición $n\lambda = 2\pi r_n$.

Con ello se puede obtener el radio de la órbita:

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = n^2 a_0 \quad \text{con } a_0 = 5,292 \times 10^{-11} m$$

Y una energía de:

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = \frac{-me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{con } E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

Es decir, la condición de ir en círculos da una relación entre el radio y la velocidad (como con cualquier cosa clásica). Pero la condición de que $n\lambda = 2\pi r$ agrega una condición más y sólo algunas órbitas a ciertos radios son disponibles ahora.

Mientras sube n , aumenta el radio, el número de picos de la onda que da la vuelta y disminuye en magnitud la energía.

4.3. Espectro Atómico

Cuando se excita un gas, emite radiación que tiene solamente ciertas longitudes de onda con distintas intensidades.

Se llama **espectro de emisión** y depende del elemento usado.

Inversamente, si se hace pasar luz por un gas, ciertas longitudes de onda se absorben y sólo quedan otras (desaparecen algunas líneas).

Se llama **espectro de absorción** del elemento.

Ambos espectros son casi iguales.

Explicación:

La emisión de luz se debe a que el átomo pasa de un estado inicial de alta energía a uno de menor energía y emite un fotón.

Por ejemplo, empieza de una energía E_i alta y termina con una E_f . La diferencia de energías es la energía del fotón $h\nu$.

$$\begin{aligned} E_i - E_f &= h\nu \\ \Rightarrow E_1 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) &= h\nu \\ \Rightarrow \nu &= -\frac{E_1}{h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \\ \Rightarrow \frac{1}{\lambda} &= -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \end{aligned}$$

Es la energía de cuando pasa de una órbita n_i a una n_f .

La constante $\frac{-E_1}{ch}$ se llama constante de **Rydberg**.

Distintas series:

- **Lyman:** Es la que se crea cuando la onda final es $n_f = 1$. Entonces:

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad , n = 2, 3, \dots$$

- **balmer:** Si $n_f = 2$, entonces:

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Hay otras series para $n_f = 3, 4, 5, \dots$

4.4. Principio de Correspondencia

Conforme n tiende a infinito, las cantidades vistas antes se parecen más a las clásicas.

4.5. Movimiento Nuclear

Cuando se considera también el movimiento del núcleo y no sólo el del electrón, hay que cambiar la masa m por la masa reducida:

$$m' = \frac{mM}{m + M}$$

5. Mecánica Cuántica

Función de onda: Dada una partícula, le podemos asignar una función de onda Ψ . Esta función no tiene interpretación física directa. Pero $|\Psi|^2$ sí la tiene. Da la densidad de probabilidad de que encontremos a la partícula en cada parte del espacio.

Normalizada: Se dice normalizada si:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$$

Condiciones de buen comportamiento:

Para realmente describir un cuerpo, la función Ψ debe de cumplir:

- Ψ es continua y univaluada
- $\partial\Psi/\partial x$, $\partial\Psi/\partial y$, $\partial\Psi/\partial z$ son continuas y univaluadas
- Ψ debe de ser normalizable (o ya la tomamos normalizada), lo que significa que Ψ tiende a 0 cuando $x \rightarrow \pm\infty$, $y \rightarrow \pm\infty$, $z \rightarrow \pm\infty$ para que $\int |\Psi|^2 dV$ sea finita.

Probabilidad:

La probabilidad de encontrar la partícula en un espacio $[x_1, x_2] \times [y_1, y_2] \times [z_1, z_2]$ es:

$$P = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} |\Psi|^2 dV$$

5.1. Forma dependiente de la ecuación de Schrodinger

Es un principio básico que no se puede deducir de nada más.

Sin embargo, proponemos que para una partícula libre en la dirección x , la función de onda es:

$$\Psi = Ae^{-i\omega(t-x/v)}$$

Porque es la onda armónica infinita típica en la dirección x , así que tiene sentido.

Entonces, hacemos el reemplazo $\omega = 2\pi\nu$, $E = 2\pi\hbar\nu$ y que $v = \lambda\nu$ y $p = h/\lambda$.

Al final llegamos a que

La ecuación de onda de una partícula libre es:

$$\Psi = Ae^{-(i/\hbar)(Et - px)}$$

Derivando podemos ver que:

$$p^2\Psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}, \quad E\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Luego, usamos la conservación de la energía: $E = \frac{p^2}{2m} + U(x, t)$

Y multiplicamos por Ψ de ambos lados: $E\Psi = \frac{p^2\Psi}{2m} + U\Psi$.

Entonces, sustituimos las expresiones de antes y tenemos:

Ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi$$

Ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo en 3d:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi$$

La ecuación se comprueba en varios experimentos.

5.1.1. Linealidad y Superposición

La ecuación de Schrodinger es lineal, por lo que la suma de dos soluciones vuelve a ser solución.

Sin embargo, las densidades de probabilidad $|\Psi|$ no se suman.

Eso explica el experimento de las dos rendijas (Beiser 169).

Las probabilidades se suman como: Si $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$ entonces:

$$P = |\Psi|^2 = P_1 + P_2 + \Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_2^* \Psi_1$$

5.1.2. Valores esperados

Si x es la posición, entonces, el valor esperado es:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi|^2 dx$$

Si Ψ está normalizada (sino hay que dividir entre $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx$).

Valor Esperado de otra cantidad: Si $G(x)$ es una cantidad que depende de x (como la energía potencial por ejemplo), entonces:

$$\langle G(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} G(x) |\psi|^2 dx$$

El valor esperado del momento no se puede calcular así porque por el principio de incertidumbre, no existe una función $p(x)$

Tenemos un problema similar con $\langle E \rangle$ (porque se relaciona con p).

Por lo que estas dos cantidades importantes E, p no se pueden obtener así de fácil.

5.2. Operadores

Lo que habíamos obtenido antes sobre $p\Psi$ y $E\psi$ nos sugiere definir los siguientes operadores:

$$\begin{aligned}\hat{p} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{E} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\end{aligned}$$

Y la ecuación de Schrodinger se recupera al escribir $\hat{E} = \widehat{KE} + \hat{U}$
Donde el operador \hat{U} es $U(\Psi)$.

Y el operador de energía cinética es $\widehat{KE} = \frac{\hat{p}^2}{2}$

- $\hat{U} = U$
- $\widehat{KE} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

Por tanto, si empezamos con la energía total $\hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}$ y le aplicamos a Ψ de ambos lados, recuperamos la ec. de Schrodinger.

5.2.1. Operadores y Valores Esperados

Reemplazamos \hat{p} en la ecuación para el valor esperado $\langle p \rangle$. Que era $\langle p \rangle = \int p |\Psi|^2$.

Pero como tiene que tener siempre algo a la derecha, lo separamos como $\Psi^* \Psi$ y ponemos \hat{p} en medio. Similar con E :

$$\begin{aligned}\langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{p} \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx \\ \langle E \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{E} \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi dx = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} dx\end{aligned}$$

Valor Esperado de un Operador:

Si G es una cantidad que se puede representar como un operador \hat{G} . Para ello, expresamos G como función de x, p . Y reemplazamos $(\hbar/i) \frac{\partial}{\partial x}$.

Entonces, el valor esperado de un operador G es:

$$\langle G(x, p) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{G} \Psi dx$$

5.3. Ecuación de Schrodinger, Forma Estacionaria

Usamos la conservación de energía $E = \frac{p^2}{2m} + U$.

Pero con el operador $\hat{E} = E$ en vez de $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ (porque no debe de depender del tiempo).

Entonces $E\Psi = -\frac{1}{2m}\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi$.

Entonces nos queda que:

Ecuación de Schrodinger Estacionaria:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0$$

O en 3d:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0$$

Si ψ es una solución a la ecuación estacionaria, entonces $\Psi = \psi e^{-(iE/\hbar)t}$ es una solución a la ecuación dependiente del tiempo.

Operador Hamiltoniano:

El operador Hamiltoniano es:

$$\hat{H} := \hat{K}\hat{E} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U$$

La **ecuación de Schrodinger estacionaria** se puede escribir como:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

que es un problema de eigenvalores.

La **ecuación de Schrodinger** (no estacionaria) se puede escribir como:

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$$

Donde \hat{E} ahora sí es el operador.

Table 5.1 Operators Associated with Various Observable Quantities	
Quantity	Operator
Position, x	x
Linear momentum, p	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$
Potential energy, $U(x)$	$U(x)$
Kinetic energy, $KE = \frac{p^2}{2m}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
Total energy, E	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$
Total energy (Hamiltonian form), H	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)$

5.4. Partícula en una caja

Tenemos una partícula atrapada en una caja entre $x = 0, x = L$ con paredes infinitamente duras.

La energía potencial U es infinita en ambas paredes pero es 0 en el interior de la caja.

Una partícula no puede tener energía, por lo que Ψ vale 0 en $x \leq 0$ y en $x \geq L$.

La ecuación de Schrodinger pasa a ser:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi = 0$$

Con las condiciones mencionadas antes.

Entonces la solución es $\Psi = A \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + B \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$

La condición $\Psi(0) = 0$ implica que $B = 0$. La condición $\Psi(L) = 0$ implica que:

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L = n\pi \quad , n = 1, 2, \dots$$

Entonces, los valores de energía están restringidos a:

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \quad , n = 1, 2, 3, \dots$$

Función de Onda: la función de onda es:

$$\Psi_n = A \sin \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar}x = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$

(para x entre 0 y L).

Son los senos que valen 0 en las esquinas.

La función de probabilidad es:

$$|\Psi_n|^2 = A^2 \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right)$$

La norma es $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_n|^2 dx = \int_0^L A^2 \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx = A^2 \frac{L}{2}$.

Para normalizar la función de onda, A debe de tener como valor $\sqrt{2/L}$.

Entonces, la función de onda normalizada de la **partícula en la caja** es:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Valor Esperado:

La posición esperada es:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi|^2 dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{L}{2}$$

Momento Esperado:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{p} \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \Psi dx = \dots = \frac{\hbar}{i} \frac{2}{L} \frac{n\pi}{L} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx = 0$$

Eigenvalores de momento:

Tenemos que $p_n = \sqrt{2mE_n}$ por lo que:

$$p_n = \pm \frac{n\pi\hbar}{L}$$

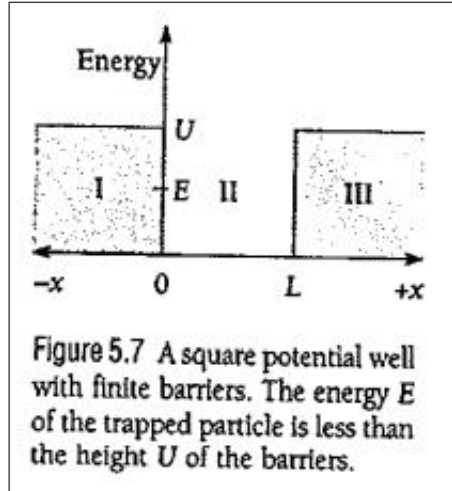
Y por eso el valor promedio es 0.

Eigenmomentos: Las eigenfunciones de momento son las que cumplen $\hat{p}\Psi_n = p_n\Psi_n$
Y los correspondientes p_n son los eigen momentos.

5.5. Pozo de Potencial finito

Tenemos una partícula atrapada entre 0, L en donde hay unas paredes con energía potencial U .

La partícula tiene una energía de $E < U$.



La ecuación de Schrodinger estacionaria en las regiones I,III es:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0$$

Pero tenemos que $E < U$ (por eso la partícula está encerrada).

Si definimos $a = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar} > 0$, la ecuación es $\frac{d^2\Psi}{dx^2} - a^2\Psi = 0$ en estas regiones.

Las soluciones son:

$$\Psi_I = Ce^{ax} + De^{-ax} \quad , \quad \Psi_{III} = Fe^{ax} + Ge^{-ax}$$

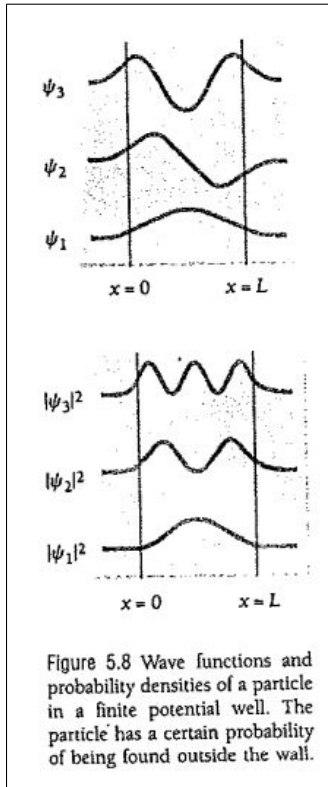
Pero deben de ser soluciones finitas en todo el espacio, por lo que concluimos que:

$$\begin{aligned}\Psi_I &= Ce^{ax} \\ \Psi_{III} &= Ge^{-ax}\end{aligned}$$

Dentro del pozo, tenemos la ecuación de partícula en una caja como antes y resulta:

$$\Psi_{II} = A \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + B \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x$$

En el caso de la caja, las paredes tenían potencial infinita y habíamos encontrado que $B = 0$. En este caso, vimos que la función de onda en I y III no es cero, por lo que la función en II debe de ser tal que lo podamos conectar con las funciones en I y III y que podamos conectar las derivadas.



Entonces, se meten las condiciones para formar cuatro ecuaciones:

$$\begin{aligned}\Psi_I(0) &= \Psi_{II}(0) \quad , \quad \Psi'_I(0) = \Psi'_{II}(0) \\ \Psi_{III}(L) &= \Psi_{II}(L) \quad , \quad \Psi'_{III}(L) = \Psi'_{II}(L)\end{aligned}$$

Con estas cuatro ecuaciones y algo de trabajo, encontramos que sólo se tiene un match perfecto cuando E toma ciertos valores (los eigenvalores).

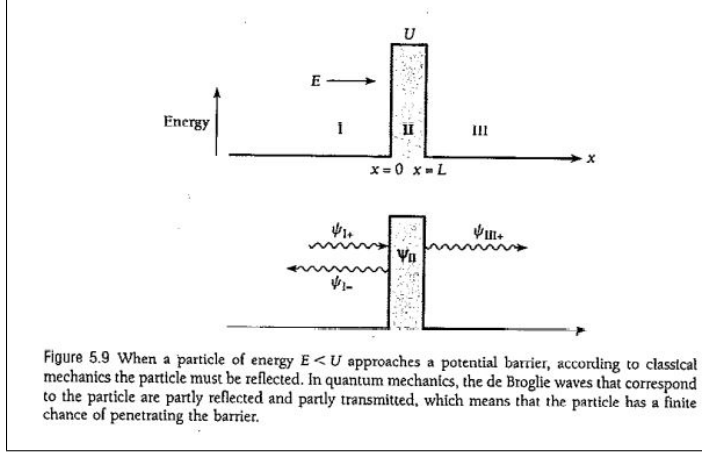
Al encontrar las soluciones, las funciones de onda se salen un poco de las paredes como se ve en la imagen (a diferencia de para la partícula en una caja).

Esto implica que el momento es menor (recordamos que $p = h/\lambda$) y por tanto las eigenenergías son menores.

Nota: Si hacemos $U = \infty$, se recupera el problema de antes de la caja y la partícula está ahora sí atrapada.

5.5.1. Efecto Tunel

En los problemas anteriores, las paredes de potencial eran infinitas en longitud. Ahora consideramos qué pasa si tenemos una pared U con $E < U$ pero la barrera es finita.



Resulta que la partícula tiene cierta probabilidad de 'atravesar' la barrera y pasar al otro lado. Esto aunque la partícula no tiene la energía para pasar sobre la barrera, por lo que hace un túnel por ella.

Consideramos un haz de partículas cada una con energía E que llega por la izquierda a la pared. En ambos lados de la pared se tiene $U = 0$ pero en la pared se tiene $U > 0$. La función Ψ_{I+} representa la partícula entrando y Ψ_{I-}

representa las partículas que rebotan. Ψ_{III} representa las partículas transmitidas al otro lado. Ψ_{II} representa a las partículas dentro de la barrera (algunas terminan en III y otras en II).

Resulta que la probabilidad de atravesar la barrera es aproximadamente de:

$$T = e^{-2k_2L}$$

Donde $k_2 = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}$

Cuentas

En las regiones I y III, la ecuación de Schrodinger es la típica con $U = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi_I}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi_I &= 0 \\ \frac{d^2\Psi_{III}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi_{III} &= 0 \end{aligned}$$

Las soluciones son:

$$\begin{aligned} \Psi_I &= Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \\ \Psi_{III} &= Fe^{ik_1x} + Ge^{-ik_1x} \end{aligned}$$

Por lo que el número de onda fuera de la barrera es:

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

La función de onda para el haz de partículas que entra es $\Psi_{I+} = Ae^{ik_1x}$

Porque se toma el valor positivo porque es el entrante.

Si v_{1+} es la velocidad de grupo del haz entrante (que es igual a la velocidad de las partículas) entonces:

$$S = |\Psi_{I+}|^2 v_{I+}$$

es el número de partículas por segundo.

El haz reflejado tiene como función de onda a $\Psi_{I-} = Be^{-ik_1x}$.

Entonces, tenemos que:

$$\Psi_I = \Psi_{I+} + \Psi_{I-}$$

Del otro lado de la barrera, sólo puede haber una onda. **onda transmitida**

$$\Psi_{III+} = Fe^{ik_1x}$$

Por tanto, $G = 0$ y tenemos que:

$$\Psi_{III} = \Psi_{III+} = Fe^{ik_1x}$$

La probabilidad de que una onda pase la barrera es:

$$\text{probabilidad de transmisión: } T = \frac{|\Psi_{III+}|^2 v_{III+}}{|\Psi_{I+}|^2 v_{I+}} = \frac{FF^* v_{III+}}{AA^* v_{I+}}$$

Por otro lado, en la región II, la ecuación de Schrodinger es:

$$\frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi_{II} = \frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(U - E)\Psi_{II} = 0$$

Como $U > E$, la solución es:

$$\Psi_{II} = Ce^{-k_2x} + De^{k_2x}$$

Donde el número de onda es $k_2 = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}$

Por último, hay que aplicar las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} \Psi_I(0) &= \Psi_{II}(0) \\ \frac{d\Psi_I}{dx}(0) &= \frac{d\Psi_{II}}{dx}(0) \\ \Psi_{III}(L) &= \Psi_{II}(L) \\ \frac{d\Psi_{III}}{dx}(L) &= \frac{d\Psi_{II}}{dx}(L) \end{aligned}$$

Con ello podemos obtener que:

$$\frac{A}{F} = \left[\frac{1}{2} + \frac{i}{4} \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right] e^{ik_1+k_2)L} + \left[\frac{1}{2} - \frac{i}{4} \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right] e^{ik_1-k_2)L}$$

Si asumimos que U es mucho mayor que E , tenemos que $k_2/k_1 - k_1/k_2 \simeq k_2/k_1$

Y si asumimos que $k_2L \gg 1$. Entonces nos queda que $\frac{A}{F} = \left(\frac{1}{2} + \frac{ik_2}{4k_1}\right) e^{(ik_1+k_2)L}$

Entonces tenemos que la **probabilidad de Transmisión** es:

$$T = \frac{FF^*v_{III}}{AA^*V_{I+}} = \left(\frac{AA^*}{FF^*}\right)^{-1} = \frac{16}{4 + (k_2/k_1)^2} e^{-2k_2L}$$

Pero vemos que $\frac{k_2^2}{k_1^2} = \frac{2m(U-E)/\hbar^2}{2mE/\hbar^2} = \frac{U}{E} - 1$

Entonces, la probabilidad es de aproximadamente:

$$T = e^{-2k_2L}$$

5.6. Oscilador Cuántico

Las diferencias con el oscilador clásico son que:

- Las energías permitibles son discretas no continuas
- La energía más baja posible es $E = E_0 \neq 0$
- Hay una cierta probabilidad de que la partícula rompa el pozo en el que está y pase más allá de $-A$ o de A .

La ecuación de Schrodinger es:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2\right) \Psi = 0$$

Podemos introducir las cantidades adimensionales $y = \sqrt{\frac{1}{\hbar}} \sqrt{km} x = \sqrt{\frac{2\pi m\nu}{\hbar}} x$ y $\alpha =$

$$\frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2E}{\hbar\nu}.$$

Entonces nos queda que:

$$\frac{d^2\Psi}{dy^2} + (\alpha - y^2)\Psi = 0$$

Esta ecuación tiene una solución que tiende a cero en los infinitos sólo si:

$$\alpha = 2n + 1$$

Lo cual implica que los **niveles de energía** del oscilador son:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\nu$$

La energía para $n = 0$ (la más baja) es $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\nu$

Para cada valor de α_n existe una función diferente Ψ_n (que es un **polinomio de Hermite**) multiplicada por $e^{-y^2/2}$.

De hecho, nos queda que:

$$\Psi_n = \left(\frac{2m\nu}{\hbar}\right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2} H_n(y) e^{-y^2/2}$$

Lo primero es una constante de normalización.

6. Teoría Cuántica del Átomo de Hidrógeno

Ecuación de Schrodinger para el átomo H

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

Resolvemos ahora la ecuación (con un poco de diferencia en las unidades)

6. Resolver la ecuación de Schrodinger estacionaria en coordenadas esféricas:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \Psi(r, \theta, \phi) + V(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

para el caso particular del potencial $V(r) = -e^2/r$ (átomo de hidrógeno), donde e es la carga del electrón. Expresar las autofunciones en términos de armónicos esféricos y polinomios ortogonales de Laguerre. Visualizar las órbitas de la función de ondas del átomo de hidrógeno (más información en el problema 7.22 del Capítulo 13 del Boas)

Primero, reescribimos la ecuación desarrollando el Laplaciano en coordenadas esféricas:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi + V(r) \Psi = E \Psi$$

(Usé M para la masa en la ecuación para poder usar m más adelante como una de las constantes de separación, como es la convención usual).

Luego, proponemos una solución separable como $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$.

Sustituimos esto en la ecuación (y multiplicamos toda la ecuación por $-\frac{2M}{\hbar^2}$):

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} Y(\theta, \phi) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} R(r) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \phi) \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} R(r) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) - \frac{2M}{\hbar^2} [V(r) - E] R(r) Y(\theta, \phi) = 0 \end{aligned}$$

Ahora dividimos entre $R(r)Y(\theta, \phi)$ y multiplicamos por r^2 para obtener:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \phi) \\ + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) - \frac{2M}{\hbar^2} [V(r) - E] r^2 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2Mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \\ = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) \end{aligned}$$

En la última ecuación, el lado izquierdo es función de únicamente r y el derecho de θ, ϕ . Para que se cumpla la igualdad, ambos lados deben de ser constantes.

Por tanto, agregamos una constante de separación k .

Obtenemos así, la **ecuación radial**:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2Mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = k$$

Y la **ecuación angular**:

$$\frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) = -k$$

Ahora separamos la ecuación angular en la parte polar y la azimutal.

Para ello, proponemos que la solución $Y(\theta, \phi)$ se ve como $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$.

Sustituimos esto en la ecuación angular:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Theta(\theta)\Phi(\phi) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)\Phi(\phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Theta(\theta)\Phi(\phi) \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Theta(\theta)\Phi(\phi) = -k \\ \Rightarrow & \frac{1}{\Theta(\theta) \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi(\phi) \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = -k \\ \Rightarrow & \frac{1}{\Theta(\theta) \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + k = -\frac{1}{\Phi(\phi) \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) \\ \Rightarrow & \frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + k \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) \end{aligned}$$

El lado izquierdo es función de solamente θ , mientras que el lado derecho es función de solamente ϕ . Para que ambos lados sean iguales, deben de ser igual a una constante. Elegimos como constante de separación a m^2 .

Por tanto, nos queda la **ecuación polar**:

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + k \sin^2 \theta = m^2$$

Y tenemos la **ecuación azimutal**:

$$\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = -m^2$$

Resolver las ecuaciones:

■ **Ecuación Azimutal:**

La ecuación azimutal es la más fácil de resolver. Tenemos que:

$$\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = -m^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) = -m^2 \Phi(\phi)$$

Que es la ecuación de oscilador armónico y tiene por solución:

$$\Phi(\phi) = \begin{cases} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{cases}$$

Sin embargo, $\Phi(\phi)$ tiene que ser de periodo 2π (porque la variable angular ϕ indica el mismo punto que $\phi + 2\pi$ y por tanto, la función $\Phi(\phi)$ debe de valer lo mismo en ϕ que en $\phi + 2\pi$).

Para que $\cos m\phi, \sin m\phi$ tenga este periodo, m debe de ser un entero.

■ **Ecuación Polar:**

Tenemos la ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + k \sin^2 \theta &= m^2 \\ \Rightarrow \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + k \sin^2 \theta \Theta(\theta) - m^2 \Theta(\theta) &= 0 \\ \Rightarrow \sin^2 \theta \frac{d^2}{d\theta^2} \Theta(\theta) + \sin \theta \cos \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) + k \sin^2 \theta \Theta(\theta) - m^2 \Theta(\theta) &= 0 \end{aligned}$$

Y como vimos en clase, conviene hacer el cambio de variable $x = \cos \theta$ (entonces x varía en $[-1, 1]$ conforme θ varía en $[0, \pi]$). Primero vemos cómo se transforman las derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} &= \frac{d\Theta(x)}{dx} \frac{dx}{d\theta} = (-\sin \theta) \frac{d\Theta(x)}{dx} \\ \frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2} &= \frac{d}{d\theta} \left(\frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right) = \frac{d}{d\theta} \left(-\sin \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} \right) = -\cos \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} - \sin \theta \frac{d}{d\theta} \frac{d\Theta(x)}{dx} \\ &= -\cos \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} - \sin \theta \frac{d}{dx} \frac{dx}{d\theta} \frac{d\Theta(x)}{dx} = -\cos \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} - \sin \theta \frac{d}{dx} (-\sin \theta) \frac{d\Theta(x)}{dx} \\ &= -\cos \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} + \sin^2 \theta \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} \end{aligned}$$

Ahora ya sustituimos esto en la ecuación polar para hacer el cambio de variables:

$$\sin^2 \theta \left(-\cos \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} + \sin^2 \theta \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} \right) + \sin \theta \cos \theta \left((-\sin \theta) \frac{d\Theta(x)}{dx} \right) + k \sin^2 \theta \Theta(x) - m^2 \Theta(x) = 0$$

Dividimos por $\sin^2 \theta$

$$\begin{aligned} \Rightarrow -\cos \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} + \sin^2 \theta \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} - \cos \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} + k\Theta(x) - m^2 \frac{\Theta(x)}{\sin^2(\theta)} &= 0 \\ \Rightarrow -2\cos \theta \frac{d\Theta(x)}{dx} + \sin^2 \theta \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} + k\Theta(x) - m^2 \frac{\Theta(x)}{\sin^2(\theta)} &= 0 \end{aligned}$$

Ahora terminamos de sustituir $x = \cos \theta$ y $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - x^2$ para terminar la sustitución:

$$\begin{aligned} -2x \frac{d\Theta(x)}{dx} + (1 - x^2) \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} + k\Theta(x) - m^2 \frac{\Theta(x)}{1 - x^2} &= 0 \\ \Rightarrow (1 - x^2) \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta(x)}{dx} + k\Theta(x) - \frac{m^2}{1 - x^2} \Theta(x) &= 0 \end{aligned}$$

Esta es una ecuación que ya vimos en clase, es la ecuación asociada de Legendre. Vimos en clase que esta ecuación era finita en $x = \pm 1$ sólo si k era el producto de dos enteros consecutivos.

Es decir, si $k = l(l+1)$ con l un entero (y en realidad, basta con fijarnos en l un entero

≥ 0 porque las soluciones para $l < 0$ se pueden escribir en términos de las soluciones a la ecuación asociada de Legendre para $l \geq 0$ y no nos dan información nueva).

Entonces, la solución es la función asociada de Legendre $\Theta(x) = P_l^m(x)$.

Además, ya habíamos encontrado en la ecuación anterior que m es un entero pero para que la ecuación de Legendre sea válida, hemos visto en clase que debemos de tener también que $|m| \leq l$. Con el cambio de variable $x = \cos \theta$, nos queda:

$$\Rightarrow \boxed{\Theta(\theta) = P_l^m(\cos \theta)}$$

Y obtuvimos las condiciones que $k = l(l+1)$ con $l \geq 0$ un entero y m un entero con $0 \leq |m| \leq l$

■ Ecuación Radial:

La ecuación radial a la que habíamos llegado es (poniendo $k = l(l+1)$):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2Mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = l(l+1) \\ \Rightarrow & \frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2Mr^2}{\hbar^2} \left[-\frac{e^2}{r} - E \right] = l(l+1) \\ \Rightarrow & \frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2Me^2r}{\hbar^2} + \frac{2Mr^2}{\hbar^2} E = l(l+1) \\ \Rightarrow & \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left[\frac{2Me^2r}{\hbar^2} + \frac{2Mr^2}{\hbar^2} E - l(l+1) \right] R(r) = 0 \end{aligned}$$

Hacemos un cambio de variable propuesto por el problema 22 del capítulo 13 del Boas.

El cambio de variable $y(r) = rR(r) \Rightarrow R(r) = \frac{y(r)}{r}$. Con esta sustitución, la derivada se transforma como:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R(r) \right) &= \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \frac{y(r)}{r} \right) \\ &= \frac{d}{dr} \left(r^2 \left(-r^{-2}y(r) + r^{-1}y'(r) \right) \right) \\ &= \frac{d}{dr} \left(-y(r) + ry'(r) \right) \\ &= -y'(r) + y'(r) + ry''(r) \\ &= ry''(r) \end{aligned}$$

Al sustituir en la ecuación a la que habíamos llegado, tenemos:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left[\frac{2Me^2r}{\hbar^2} + \frac{2Mr^2}{\hbar^2} E - l(l+1) \right] R(r) = 0 \\ \Rightarrow & r \frac{d^2y(r)}{dr^2} + \left[\frac{2Me^2r}{\hbar^2} + \frac{2Mr^2}{\hbar^2} E - l(l+1) \right] \frac{y(r)}{r} = 0 \end{aligned}$$

Luego definimos $\alpha^2 = -\hbar^2/(2ME)$ (que es positivo porque la energía E es negativa en el estado ligado del átomo).

Por lo que nos queda:

$$r \frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \left[\frac{2Me^2 r}{\hbar^2} - \frac{1}{\alpha^2} r^2 - l(l+1) \right] \frac{y(r)}{r} = 0$$

Y hacemos el cambio de variable $x = 2r/\alpha$, $r = \alpha x/2$. Para hacer el cambio, vemos cómo se transforman las derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dr} &= \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dr} = \frac{dy}{dx} (2/\alpha) = \frac{2}{\alpha} \frac{dy}{dx} \\ \frac{d^2 y}{dr^2} &= \frac{d}{dr} \left(\frac{dy}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(\frac{2}{\alpha} \frac{dy}{dx} \right) = \frac{2}{\alpha} \frac{d}{dr} \frac{dy}{dx} = \frac{2}{\alpha} \frac{2}{\alpha} \frac{d}{dx} \frac{dy}{dx} = \frac{4}{\alpha^2} \frac{d^2 y}{dx^2} \end{aligned}$$

Por tanto, la ecuación diferencial queda como:

$$\begin{aligned} r \frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \left[\frac{2Me^2 r}{\hbar^2} - \frac{1}{\alpha^2} r^2 - l(l+1) \right] \frac{y(r)}{r} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\alpha x}{2} \left(\frac{4}{\alpha^2} \frac{d^2 y}{dx^2} \right) + \left[\frac{2Me^2 \alpha x}{\hbar^2} - \frac{1}{\alpha^2} \frac{\alpha^2 x^2}{4} - l(l+1) \right] \frac{y(x)}{(\alpha x)/2} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{2x}{\alpha} \frac{d^2 y}{dx^2} + \left[\frac{Me^2 \alpha x}{\hbar^2} - \frac{x^2}{4} - l(l+1) \right] \frac{2y(x)}{\alpha x} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{d^2 y}{dx^2} + \left[\frac{Me^2 \alpha x}{\hbar^2} - \frac{x^2}{4} - l(l+1) \right] \frac{y(x)}{x^2} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{d^2 y}{dx^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{Me^2 \alpha}{\hbar^2 x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] y(x) &= 0 \end{aligned}$$

Ahora definimos $\lambda = Me^2 \alpha / \hbar^2$. Con lo que la ecuación queda como:

$$\boxed{\frac{d^2 y}{dx^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] y = 0}$$

Para resolver esta ecuación diferencial, proponemos una solución de la forma $y = x^{l+1} e^{-x/2} v(x)$, con $v(x)$ una función desconocida.

Sustituimos esta posible solución en la ecuación diferencial para ver qué debe de cumplir $v(x)$

$$\begin{aligned} (x^{l+1} e^{-x/2} v)'' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] x^{l+1} e^{-x/2} v &= 0 \\ \Rightarrow \left((l+1) e^{-x/2} x^l v - \frac{1}{2} e^{-x/2} x^{l+1} v + e^{-x/2} x^{l+1} v' \right)' - \frac{1}{4} x^{l+1} e^{-x/2} v + \lambda x^l e^{-x/2} v - l(l+1) x^{l-1} e^{-x/2} v &= 0 \\ \Rightarrow l(l+1) e^{-x/2} x^{l-1} v - (l+1) x^l e^{-x/2} v + \frac{1}{4} x^{l+1} e^{-x/2} v + 2(l+1) x^l e^{-x/2} v' - x^{l+1} e^{-x/2} v' + x^{l+1} e^{-x/2} v'' &= 0 \\ - \frac{1}{4} x^{l+1} e^{-x/2} v + \lambda x^l e^{-x/2} v - l(l+1) x^{l-1} e^{-x/2} v &= 0 \end{aligned}$$

Dividimos por $x^l e^{-x/2}$

$$l(l+1)x^{-1}v - (l+1)v + \frac{1}{4}xv + 2(l+1)v' - xv' + xv'' - \frac{1}{4}xv + \lambda v - l(l+1)x^{-1}v = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{xv'' + (2l+2-x)v' + (\lambda-l-1)v = 0}$$

$v(x)$ debe de cumplir con esta ecuación.

Esta ecuación se parece mucho a la ecuación de Laguerre asociada. La **ecuación de Laguerre asociada** es $xy'' + (p+1-x)y' + sy = 0$ donde s y p son números naturales. Y tiene como solución al polinomio de Laguerre asociado L_s^p . Definido a partir de los polinomios de Laguerre como $L_s^p(x) = (-1)^p \frac{d^p}{dx^p} L_{s+p}(x)$

Por lo que la ecuación que tenemos para v es igual a la de Laguerre asociada pero con $p = 2l+1$ y $\lambda - l - 1 = s$.

Como $s = \lambda - l - 1$ tiene que ser un natural para la ecuación de Laguerre y ya vimos que l es un natural, eso obliga a λ a ser un número natural, por lo que denotaremos $n := \lambda$. Con lo que nos aseguramos que s sea un entero, pero para que sea un natural, debemos de tener también que $s = n - l - 1 \geq 0$, es decir $n > l$.

Y entonces, se tendrá la solución para v como:

$$v(x) = L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$$

Y por tanto, la solución $y(x)$ es:

$$y(x) = x^{l+1} e^{-x/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$$

Ahora deshacemos las sustituciones para poder regresar a $R(r)$. Empezamos cambiando la x por r usando $x = \frac{2r}{\alpha}$.

Con lo que nos queda $y(r) = \left(\frac{2r}{\alpha}\right)^{l+1} e^{-r/\alpha} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{\alpha}\right)$

Y por último, usamos que $R(r) = y(r)/r$ y omitimos las constantes que están multiplicando y seguiremos teniendo una solución:

$$\boxed{R(r) = r^l e^{-r/\alpha} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{\alpha}\right)}$$

Donde $\alpha^2 = -\hbar^2/2ME$ y $n = Me^2\alpha/\hbar^2$ (con n obligado a ser un entero)

Ya que tenemos las soluciones $\Theta(\theta)$, $\Phi(\phi)$, $R(r)$, las podemos juntar para obtener una solución a la ecuación original:

$$\begin{aligned} \Psi(r, \theta, \phi) &= R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \\ &= r^l e^{-r/\alpha} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{\alpha}\right) P_l^m(\cos \theta) \begin{cases} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{cases} \end{aligned}$$

Donde $P_l^m(\cos \theta) \begin{cases} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{cases}$ son los armónicos esféricos.

Y donde m, l, n son números enteros.

Con $l \geq 0$, $0 \leq |m| \leq l$, $l < n$

y con $n = Me^2\alpha/\hbar^2$. $\alpha^2 = -\hbar^2/(2ME)$.

Despejando la expresión de n , tenemos que $\alpha = \frac{\hbar^2}{me^2}n := an$, con $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$.

Con lo que podemos reescribir la solución haciendo más explícitos los lugares en los que aparece n :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = r^l e^{-r/(an)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{an} \right) P_l^m(\cos \theta) \begin{cases} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{cases}$$

Nuevamente, con las condiciones que m, l, n son enteros con $l \geq 0$, $0 \leq |m| \leq l$, $l < n$

Además, por la definición de $\alpha^2 = \hbar^2/(2ME)$ y de que $\alpha = an$, podemos despejar E en función de n como $E = -\frac{Me^4}{2\hbar^2 n^2}$. Por lo que obtenemos que la energía del átomo está cuantizada por n .

6.0.1. Resultados

El resultado ya final es que tenemos los tres números cuánticos:

- **Principal:** $n = 1, 2, 3, \dots$
- **Orbital:** $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
- **Magnético:** $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Y tenemos que la energía de bonding (con las coordenadas adecuadas) es:

$$E_n = -\frac{Me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

Y la solución de la ecuación diferencial es:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}\Theta_{lm}\Phi_m = r^l e^{-r/(a_0n)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n} \right) P_l^m(\cos \theta) \begin{cases} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{cases}$$

$$\text{Con } a_0 = \frac{\hbar^2\epsilon_0}{\pi Me^2}$$

Vemos ahora algunas funciones de onda (ya normalizadas)

Table 6.1 Normalized Wave Functions of the Hydrogen Atom for $n = 1, 2$, and 3^*

n	l	m_l	$\Phi(\phi)$	$\Theta(\theta)$	$R(r)$	$\psi(r, \theta, \phi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2} a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{8\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{81\sqrt{3} a_0^{3/2}} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi} a_0^{3/2}} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

*The quantity $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2 = 5.292 \times 10^{-11}$ m is equal to the radius of the innermost Bohr orbit.

6.1. Número atómico principal

El número atómico n describe la cuantización de la energía y el número de la órbita en la que se encuentra.

6.2. Número Orbital

Vemos de nuevo la ecuación radial:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2M}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

La ecuación tiene que ver únicamente con el movimiento radial. Sin embargo, vemos que incluye a E que es un término que tiene que ver también con el movimiento orbital de rotación.

La energía cinética tiene dos componentes KE_r debido al movimiento radial y KE_o debido al orbital.

Por lo que la energía total es:

$$E = KE_r + KE_o - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Insertamos en la ecuación radial:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[KE_r + KE_o - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} \right] R = 0$$

Para que esta ecuación radial tuviera únicamente cosas radiales, deberíamos de tener que:

$$KE_o = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

Sin embargo, la KE_o es $\frac{1}{2}mv_o^2$ y momento angular $L = mrv_o$, entonces $KE_o = \frac{L^2}{2mr^2}$

Por lo tanto, el **momento angular** es:

$$\begin{aligned} \frac{L^2}{2mr^2} &= \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \\ \Rightarrow L &= \sqrt{l(l+1)} \hbar \end{aligned}$$

Para $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

Entonces, el momento angular es conservado y cuantizado. Y \hbar es la unidad natural del momento angular.

Notación: De ahora en adelante, m es la masa del electrón y m_l el número cuántico magnético

6.2.1. Designación de Estados de momento Angular

Se suele especificar el valor de l con letras.

$l = 0 = s$, $l = 1 = p$, $l = 2 = d$, f, g, h, i, \dots

Y junto con el número cuántico n , podemos asignarle al estado del electrón un valor de la tabla:

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$
$n = 1$	1s					
$n = 2$	2s	2p				
$n = 3$	3s	3p	3d			
$n = 4$	4s	4p	4d	4f		
$n = 5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n = 6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h

Entonces, el número l determina la magnitud del momento angular $|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

6.3. Número cuántico magnético

Un electrón girando crea un campo magnético.

Para saber la dirección necesitamos saber la dirección de \vec{L} y no sólo la magnitud.

Para eso sirve m . Si aplicamos un campo externo en la dirección z , resulta que el electrón se va a acomodar de tal forma que el componente z del momento angular sea:

$$L_z = m_l \hbar$$

A esto se le llama **cuantización espacial**

Vemos que el hecho de que $|m_l| \leq l$ implica que este componente nunca será mayor (ni igual)

a $|L| = \sqrt{l(l+1)}$. Y el signo determina si se alinea un poco más paralela o antiparalelamente.

Esto no determina perfectamente \vec{L} , pues puede apuntar en todo un cono tal que $L_z = m_l \hbar$. Por esta razón no se viola el principio de incertidumbre. Y de hecho \vec{L} precesa al eje z .

6.4. Densidad de Probabilidad Electrónica

La teoría cuántica modifica el modelo de Bohr de dos formas:

- Sólo nos da probabilidades de dónde encontrar el electrón.
- No podemos pensar en el electrón moviéndose en el espacio, pues $|\Psi|^2$ es independiente del tiempo y varía de lugar en lugar.

La densidad de probabilidad de $\Psi = R\Theta\Phi$ es:

$$|\Psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2$$

La probabilidad azimutal es la más fácil, pues $\Phi(\phi) = Ae^{im_l \phi}$, por lo que:

$$|\Phi|^2 = \Phi^* \Phi = A^2$$

Es decir, la probabilidad no depende de ϕ (por la simetría del problema).

La parte radial sí depende de r de una forma complicada con los números n, l .

Aquí se ven algunas gráficas de R vs r dependiendo del valor de n y con los distintos $l \leq n$.

Para los estados s el máximo es claramente en $r = 0$ (en el núcleo).

Si $l > 1$ (el electrón tiene momento angular) entonces el valor de R en $r = 0$ es 0.

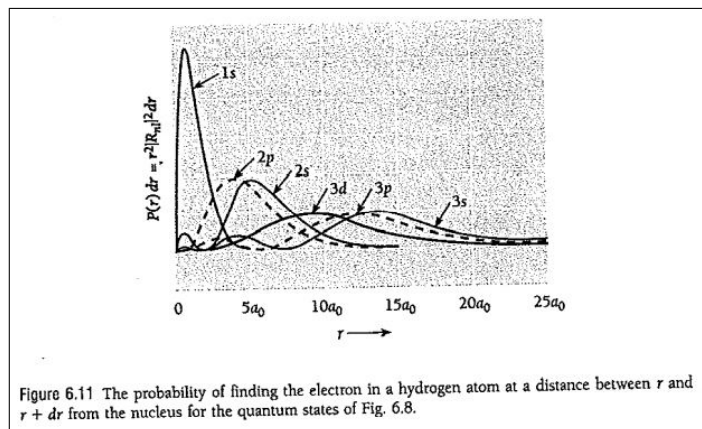
6.4.1. Probabilidad de encontrar el electrón

La densidad de probabilidad en una zona A es de:

$$P = \int \int \int_A |\Psi|^2 dV = \int \int \int_A |\Psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Podemos fijarnos en la probabilidad de encontrarlo en un espacio radial entre r y $r + dr$. Tenemos que:

$$\begin{aligned} P(r)dr &= \int_r^{r+dr} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= r^2 |R|^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Theta|^2 |\Phi|^2 \sin \theta d\theta d\phi = \dots = r^2 |R|^2 dr \end{aligned}$$



Aquí se ven algunas probabilidades dependiendo del estado cuántico.

Se ve que para $n = 2$, el promedio está por $4a_0$ y el de $n = 3$ está por ahí de $9a_0$ (aunque varía un poco más con el valor de l)

Por lo que vemos que el radio promedio es $n^2 a_0$.

Se ve tiene más exactitud si vemos el promedio de $1/r$ en vez de el de r (porque la energía depende de $1/r$)

Example 6.2

Verify that the average value of $1/r$ for a 1s electron in the hydrogen atom is $1/a_0$.

Solution

The wave function of a 1s electron is, from Table 6.1,

$$\psi = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

Since $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ we have for the expectation value of $1/r$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle &= \int_0^\infty \left(\frac{1}{r} \right) |\psi|^2 dV \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned}$$

The integrals have the respective values

$$\int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr = \left[\frac{a_0^2}{4} e^{-2r/a_0} - \frac{r}{2} e^{-2r/a_0} \right]_0^\infty = \frac{a_0^2}{4}$$

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta = [-\cos \theta]_0^\pi = 2$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi = [\phi]_0^{2\pi} = 2\pi$$

















Hence

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right) \left(\frac{a_0^2}{4} \right) (2)(2\pi) = \frac{1}{a_0}$$

6.4.2. Probabilidad Angular

La función Θ varía con los números l, m_l .

El valor de $|\Theta|^2$ para un estado s es la constante $\frac{1}{2}$. Y como $|\Psi|^2$ es también constante, la probabilidad en el estado s es esféricamente simétrica.

	s ($l=0$)	p ($l=1$)	d ($l=2$)	f ($l=3$)
$n=1$	 $m=0$			
$n=2$	 $m=0$	 $m=-1$ $m=0$ $m=1$		
$n=3$	 $m=0$	 $m=-1$ $m=0$ $m=1$	 $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$ $m=2$	
$n=4$	 $m=0$	 $m=-1$ $m=0$ $m=1$	 $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$ $m=2$	 $m=-3$ $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$ $m=2$ $m=3$
$n=5$	 $m=0$	 $m=-1$ $m=0$ $m=1$	 $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$ $m=2$	
$n=6$	 $m=0$	 $m=-1$ $m=0$ $m=1$		
$n=7$	 $m=0$			

6.5. Transiciones Radioactivas

De la sección 5.7 sabemos que la solución de la ecuación dependiente del tiempo Ψ_n es igual a la solución estacionaria ψ_n por un exponencial como:

$$\Psi_n = \psi_n e^{-(iE_n/\hbar)t}$$

El valor esperado de la posición del electrón es:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \Psi_n^* \Psi_n dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_n^* \psi_n e^{[(iE_n/\hbar) - (iE_n/\hbar)]t} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_n^* \psi_n dx$$

Es decir, no depende del tiempo. El electrón no oscila y no ocurre radiación.

Por lo que se demuestra que un electrón en un dado nivel no pierde energía (contrario a lo que dice la mecánica clásica).

Notación: De ahora en adelante, ψ es la solución estacionaria y Ψ la que incluye el tiempo.

Digamos que un electrón está en un estado base E_n , luego es excitado y luego se observa que emite energía correspondiente a un salto de E_m a E_n . Es decir, estuvo en algún momento en E_m . Cuál es la frecuencia de la radiación?

La ecuación de onda de un electrón que puede existir en ambos estados es:

$$\Psi = a\Psi_n + b\Psi_m$$

Donde a^*a es la probabilidad del estado n y b^*b la del estado m .

Claro que debe de cumplirse que $a^*a + b^*b = 1$ todo el tiempo

Inicialmente $a = 1$ y $b = 0$ y luego $a = 0, b = 1$ y finalmente, al regresar se tiene $a = 1, b = 0$.

El valor esperado de x es:

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x(a^*\Psi_n^* + b^*\Psi_m^*)(a\Psi_n + b\Psi_m)dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x(a^2\Psi_n^*\Psi_n + b^*a\Psi_m^*\Psi_n + a^*b\Psi_n^*\Psi_m + b^2\Psi_m^*\Psi_m)dx\end{aligned}$$

Llamamos $a^*a = a^2$ y $b^*b = b^2$.

La primera y última integral no varían con el tiempo, por lo que esta variación se debe a la segunda y tercera. Tenemos:

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= a^2 \int_{-\infty}^{\infty} x\psi_n^*\psi_n dx + b^*a \int_{-\infty}^{\infty} x\psi_m^*e^{+(iE_m/\hbar)t}\psi_n e^{-(iE_n/\hbar)t} dx + \\ &\quad a^*b \int_{-\infty}^{\infty} x\psi_n^*e^{iE_n/\hbar t}\psi_m e^{-(iE_m/\hbar)t} dx + b^2 \int_{-\infty}^{\infty} x\psi_m^*\psi_m dx\end{aligned}$$

Usando la ecuación de Euler exponencial, los dos términos de en medio nos quedan igual a (los únicos que dependen del tiempo):

$$\cos\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar}\right)t \int_{-\infty}^{\infty} x[b^*a\psi_m^*\psi_n + a^*b\psi_n^*\psi_m]dx + i \sin\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar}\right)t \int_{-\infty}^{\infty} x[b^*a\psi_m^*\psi_n - a^*b\psi_n^*\psi_m]dx$$

La parte real varía con el tiempo con $\cos\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar}\right)t = \cos 2\pi\left(\frac{E_m - E_n}{h}\right)t = \cos 2\pi\nu t$

Por lo que la posición del electrón varía con una frecuencia:

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h}$$

Justo como se esperaba.

Es decir, cuando el electrón hace un salto entre estados, su posición varía con frecuencia ν .

Este electrón en movimiento genera una onda electromagnética.

6.6. Reglas de Selección

Hace rato no necesitamos los valores de a, b o de ψ_n, ψ_m para encontrar la frecuencia. Sin embargo, los necesitamos para saber la probabilidad para que se consiga un salto.

En general, la condición para que un electrón en un estado excitado radie energía es que la integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x\psi_n\psi_m^* dx$$

Esto porque la intensidad de la radiación es proporcional a esta integral como vimos antes. Si la integral es cero, la transición está **prohibida** y es una **transición prohibida**.

En el caso del átomo de hidrógeno, se necesitan 3 números para indicar el estado inicial y final.

Digamos que el inicial es n', l', m' y el final es n, l, m . Y sea u alguna de las coordenadas x, y, z .

Entonces una **transición permitida** es una tal que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} u \psi_{n,l,m} \psi_{n',l',m'}^* dV \neq 0$$

Cuando se evalúan estas integrales (porque conocemos ψ en el átomo de hidrógeno). Se encuentra que un salto entre distintos estados de n sólo puede ocurrir si:

Reglas de selección:

$$\begin{aligned} \Delta l &= l - l' = \pm 1 \\ \Delta m_l &= m_l - m'_l = 0, \pm 1 \end{aligned}$$

El cambio en n no está restringido.

El hecho de que $\Delta l = \pm 1$ significa que el electrón va a perder algo de momento angular y el fotón se va a llevar un momento de aprox $\pm \hbar$.

6.7. Zeeman

Un electrón girando crea un momento magnético con $\mu = IA = -ef\pi r^2$

Como el momento angular es de $L = Mvr = 2\pi Mfr^2$, tenemos que el momento es de:

$$\mu = -\frac{e}{2M}L$$

Si se crea un campo magnético exterior B , la energía magnética es $U_m = -\mu B \cos \theta$.

En este caso tenemos que $U_m = \frac{e}{2M}LB \cos \theta$.

(con $\cos \theta$ el ángulo entre L y B)

Para escribirlo respecto a los números cuánticos tenemos que m_l era la proyección respecto al campo B , y que el momento angular se relacionaba con l . Entonces tenemos que:

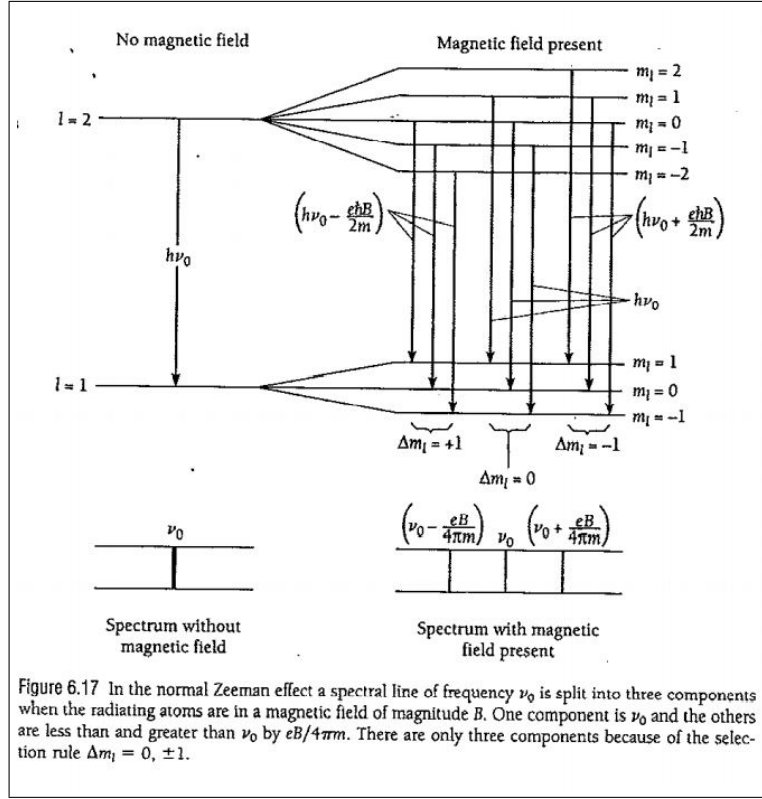
$$\begin{aligned} L &= \sqrt{l(l+1)}\hbar \\ m_l &= \frac{L_z}{\hbar} = \frac{L \cos \theta}{\hbar} = \sqrt{l(l+1)} \cos \theta \end{aligned}$$

Por tanto, la energía magnética es de:

$$U_m = m_l \left(\frac{e\hbar}{2M} \right) B$$

Donde $\mu_B := \frac{e\hbar}{2M}$ es el **magnetón de Bohr**.

Esto causa el efecto Zeeman, lo que pasa es que las líneas espectrales se dividen en 3



Pues sabemos que $h\nu$ tiene que ser la energía del salto entre los dos estados. Pero ahora también hay un cambio de energía dependiendo de los valores de m_l . Recordamos que la diferencia entre estos valores es $-1, 0$ ó 1 .

Si el salto de m_l es $+1$, la diferencia de energía es mayor según $\frac{e\hbar}{2M}B$.

Por lo que $h\nu$ aumenta por esta cantidad y ν aumenta por $\frac{e}{4\pi M}B$.

Si el salto de m es -1 pasa algo similar pero negativo.

En general, si hay un campo B y el salto de n es tal que la onda tiene frecuencia ν_0 , entonces con el campo magnético, las posibles ondas tienen frecuencias:

$$\nu_1 = \nu_0 - \frac{e}{4\pi M}B$$

$$\nu_2 = \nu_0$$

$$\nu_3 = \nu_0 + \frac{e}{4\pi M}B$$

Por lo que las líneas de frecuencias se separan en 3.

7. Átomos Multielectrones

7.1. Spin

Resulta que en realidad se observa que en vez del efecto Zeeman de partir las líneas de frecuencia en 3, a veces se parten en 6 o hasta más líneas.

Esto se llama **efecto Zeeman anómalo**.

Para tomar esto en cuenta, Goudsmit propuso que los electrones tienen una rotación.

Esta rotación genera un momento magnético μ_S opuesto al vector de momento angular \vec{S} (es el momento angular de el giro en su propio eje).

Sin embargo, no se puede interpretar como que de verdad está rotando. Pero bueno, es una forma de pensar que tiene un momento angular.

Para ello se agrega un nuevo número atómico s llamado **spin**. El único valor que puede tomar s es $\frac{1}{2}$ (dependiendo de la dirección de la rotación)

Con ello, similar a lo de l , tenemos un **momento angular de Spin**:

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

Recordamos que la dirección del momento angular normal dependía de m_l y tenía $2l+1$ valores posibles. Ahora aparece una m_s que es el **spin magnético** que nos dice la dirección del spin.

m_s puede tomar los siguientes valores $m_s = \pm\frac{1}{2}$

Y parecido a antes, nos da el **componente z del momento angular del spin**:

$$S_z = m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar$$

La razón girmagnética del Spin es el doble de la de la rotación del electrón alrededor del átomo, por lo que el **momento magnético de spin** es de:

$$\mu_s = -\frac{e}{M}S$$

Y el componente z del momento magnético de Spin es:

$$\mu_{sz} = \pm\frac{e\hbar}{2M} = \pm\mu_B$$

La introducción de este número nos da un total de 4 números cuánticos y puede explicar la aparición de más líneas en el efecto Zeeman.

7.2. Principio de Exclusión

En un átomo de Hidrógeno, el estado cuántico del electrón es el de mínima energía. Pero qué pasa para átomos más complicados.

Vemos por ejemplo, que átomos distintos cuyo número atómico cambia muy poco tiene propiedades muy distintas en sus interacciones.

Por lo que no tiene sentido que todos los electrones de un átomo estén en el mismo nivel bajo de energía y que al agregar un electrón más a este nivel (y un protón al núcleo) cambie tanto el comportamiento.

Principio de Exclusión de Pauli:

Dos electrones en un mismo átomo deben de tener diferentes números cuánticos n, l, m_l, m_s

Pauli llegó a esta condición estudiando los espectros atómicos. Se dio cuenta por ejemplo, que en el espectro del Helio, no había ninguna línea correspondiente al salto hacia o desde un nivel en el que ambos electrones estuvieran en con los mismos números atómicos. Por ejemplo, no había un salto en el que el nivel final fuera $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = 1/2$ para los dos electrones. Pero sí había saltos en los que el nivel final de un electrón era éste y del otro era lo mismo pero con $m_s = -1/2$.

7.2.1. Funciones de Onda simétricas y antisimétricas

La función de onda completa $\psi(1, 2, 3, \dots, n)$ de un sistema de n partículas que no interactúan se puede ver como el producto de las funciones $\psi(1), \psi(2), \psi(3), \dots, \psi(n)$ de las partículas individuales. Es decir:

$$\psi(1, 2, 3, \dots, n) = \psi(1)\psi(2) \cdots \psi(n)$$

Digamos que una de las partículas está en el estado a y otra en el estado b . Si intercambiamos los roles de las partículas, no debería de hacer diferencia en la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ del sistema completo. Es decir:

$$|\psi|^2(1, 2) = |\psi|^2(2, 1)$$

Sin embargo, la función de onda sí puede cambiar sin que cambie la densidad de probabilidad (que es lo medible a fin de cuentas). Entonces puede ser:

$$\textbf{Simétrica: } \psi(2, 1) = \psi(1, 2)$$

$$\textbf{Antisimétrica: } \psi(2, 1) = -\psi(1, 2)$$

Si la partícula 1 está en un estado a y la 2 en un estado b , la función de onda del sistema es:

$$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2)$$

Si cambiamos los roles, la función de onda es:

$$\psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1)$$

Sin embargo, como las partículas son iguales, no sabemos cuál de las dos funciones de onda es correcta y ambas tienen la misma densidad de probabilidad.

Entonces, la mitad del tiempo la configuración corresponde a ψ_I y la otra mitad a ψ_{II} . Por tanto, se pueden tener dos combinaciones para la descripción del sistema:

$$\text{Simétrica: } \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

$$\text{Antisimétrica: } \Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

El factor $1/\sqrt{2}$ es necesario para normalizar las funciones de onda. Ambas funciones de onda cumplen que al cambiar 1 por 2, la densidad de probabilidad es la misma. i.e $\psi(2, 1) = \psi(1, 2)$. Si un sistema tiene dos partículas en un estado simétrico, entonces se puede tener que ambas estén en el mismo estado $a = b$ sin problema. Sin embargo, si es un estado antisimétrico y tanto 1 como 2 están en el estado $a = b$, encontramos que $\Psi_A = 0$, lo que muestra que no pueden estar en el mismo estado.

7.3. Tabla periódica

Mendeleev se dió cuenta que se puede enlistar a los elementos según su número atómico y empiezan a surgir elementos con propiedades similares en intervalos regulares.

- **Tabla periódica:** Es un arreglo de elementos de tal forma que elementos similares se encuentran en la misma columna
- **Grupo:** Son las columnas de la tabla. Son los elementos similares
 - Grupo 1: Hidrógeno y metales Alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) Son activos químicamente como reductores (pierden un e- al unirse)
 - Grupo 2: Metales alcalino terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)
 - Grupo 7: Halógenos (F, Cl, Br, I, At, Ts) Son volátiles no metales que forman moléculas diatómicas. Son activos químicamente como oxidantes.
 - Grupo 8 : Gases Nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) Son inactivos químicamente
- **Periodos:** Las filas horizontales
- **Elementos de Transición:** Son metales duros con alto punto de melting.
- **Lantanidos (Tierras raras):** Son casi indistinguibles en sus propiedades
- **Actínidos** Son también indistinguibles entre sí

7.4. Estructuras Atómicas

Los principios básicos para determinar la estructura de átomos de más de un electrón son:

- 1. Un sistema de partículas es estable cuando su energía total es mínima
- Sólo un electrón puede existir en cada estado del átomo.

Aunque los electrones interactúan entre sí, podemos pensar que cada electrón siente solamente el campo eléctrico Ze del núcleo (quizá disminuido un poco por los electrones que están más cerca del núcleo).

Los electrones que tienen el mismo número cuántico principal n suelen estar en promedio más o menos a la misma distancia del núcleo, por lo que tienen más o menos la misma energía.

Shells atómicos: Son los valores posibles de n :

Con $n = 1 = K, n = 2 = L, n = 3 = M, n = 4 = N, n = 5 = O, \dots$

Sin embargo, la energía de un electrón en un shell también depende un poco en su número cuántico orbital l (aunque no tanto como en n).

Subshell: Son los electrones en un mismo shell que además comparten el valor de l ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$ como s, p, d, f, \dots)

Los electrones en un mismo subshell tienen más o menos la misma energía porque la dependencia en m_l y m_s es muy poca.

La estructura electrónica de un átomo se pone como sigue (ejemplo para NA):

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

Que indica que el shell 1 subshell s está lleno con los dos átomos que le caben (El de $m_l = 0, m_s = \pm 1/2$) El shell 2 tiene su subshell s lleno igual y el subshell p lleno con los 6 electrones que le caben (para $m_l = -1, 0, 1$ y $m_s = \pm 1/2$) Y el shell 3 tiene su subshell s con un solo electrón (el de $m_l = 0, m_s = 1/2$)

Un número de spin $1/2$ se denota por una flecha hacia arriba y de $-1/2$ se denota con una flecha hacia abajo.

7.4.1. Capacidades de Shell y Subshell

Primero escogemos una shell, que es el número n mayor que 1 (y llega hasta 7 en la tabla periódica).

Luego, el subshell l puede tomar los n valores $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

Luego, el número m_l puede tomar $2l+1$ valores $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Y finalmente el spin m_s puede tomar los valores $\pm 1/2$

Entonces, un subshell l puede tomar $2(2l+1)$ electrones distintos.

Por eso, tenemos:

- $l = 0 = s$: 2 electrones
- $l = 1 = p$ 6 electrones
- $l = 2 = d$ 10 electrones

- $l = 3 = f$ 14 electrones

Y un shell n tiene los subshells l desde 0 hasta $l = n - 1$. Por lo que puede tomar $\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$ electrones

- $n = 1 = K$: 2 electrones
- $n = 2 = L$: 8 electrones
- $n = 3 = M$: 18 electrones
- $n = 4 = N$: 32 electrones
- $n = 5 = O$: 50 electrones

Los elementos en la tabla periódica ya no llenan la shell 5 en adelante, pero los espacios disponibles siguen la regla $2n^2$ todavía.

7.5. Explicar la tabla periódica

Cerrado: Un shell o subshell se dice cerrado si contiene todos los electrones que le caben. El momento angular total orbital y de spin en un subshell cerrado son cero (pues se cancelan de a pares los spins y los orbitales debido a la dirección que indica la m_l).

Un átomo con sólo shells cerrados no tiene entonces un momento dipolar y no atrae otros electrones, además de que sus electrones no pueden ser arrebatados tan fácil. Por ello, es químicamente inactivo

Un átomo alcalino tiene un sólo s electrón en su último Shell, que no está tan atraído al núcleo porque los otros electrones interiores escudean esa fuerza de atracción, por ello, es propenso a unirse químicamente a otro elemento.

Table 7.4 Electron Configurations of the Elements

	K		L		M			N				O				P			Q
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
1 H	1																		
2 He	2	← Inert gas																	
3 Li	2	1	← Alkali metal																
4 Be	2	2																	
5 B	2	2	1																
6 C	2	2	2																
7 N	2	2	3																
8 O	2	2	4																
9 F	2	2	5	← Halogen															
10 Ne	2	2	6	← Inert gas															
11 Na	2	2	6	1	← Alkali metal														
12 Mg	2	2	6	2															
13 Al	2	2	6	2	1														
14 Si	2	2	6	2	2														
15 P	2	2	6	2	3														
16 S	2	2	6	2	4														
17 Cl	2	2	6	2	5	← Halogen													
18 Ar	2	2	6	2	6	← Inert gas													
19 K	2	2	6	2	6		1	← Alkali metal											
20 Ca	2	2	6	2	6		2												
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2												
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2												
23 V	2	2	6	2	6	3	2												
24 Cr	2	2	6	2	6	5	1												
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2												
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2												
27 Co	2	2	6	2	6	7	2												
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2												
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1												
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2												
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											
32 Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											
33 As	2	2	6	2	6	10	2	3											
34 Se	2	2	6	2	6	10	2	4											
35 Br	2	2	6	2	6	10	2	5	← Halogen										
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6	← Inert gas										
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1	← Alkali metal							
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39 Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
40 Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
41 Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
42 Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
43 Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2								
44 Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
45 Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
46 Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
50 Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
51 Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
52 Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							

Table 7.4 (Cont.)

	<i>K</i>		<i>L</i>			<i>M</i>			<i>N</i>				<i>O</i>				<i>P</i>			<i>Q</i>
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s		
53 I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5 ← Halogen								
54 Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6 ← Inert gas								
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1 ← Alkali metal					
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2					
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2					
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2					
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2					
60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2					
61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2					
62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2					
63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2					
64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2					
65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2					
66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2					
67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2					
68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2					
69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2					
70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2					
71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2					
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2					
73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2					
74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2					
75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2					
76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2					
77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2					
78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1					
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1					
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2					
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1				
82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2				
83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3				
84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4				
85 At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5 ← Halogen				
86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6 ← Inert gas				
87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1			
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2			
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1			
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2			
91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1			
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1			
93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1			
94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1			
95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1			
96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1			
97 Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1			
98 Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6				
99 Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6				
100 Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6				
101 Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6				
102 No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6				
103 Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1			

Lanthanides

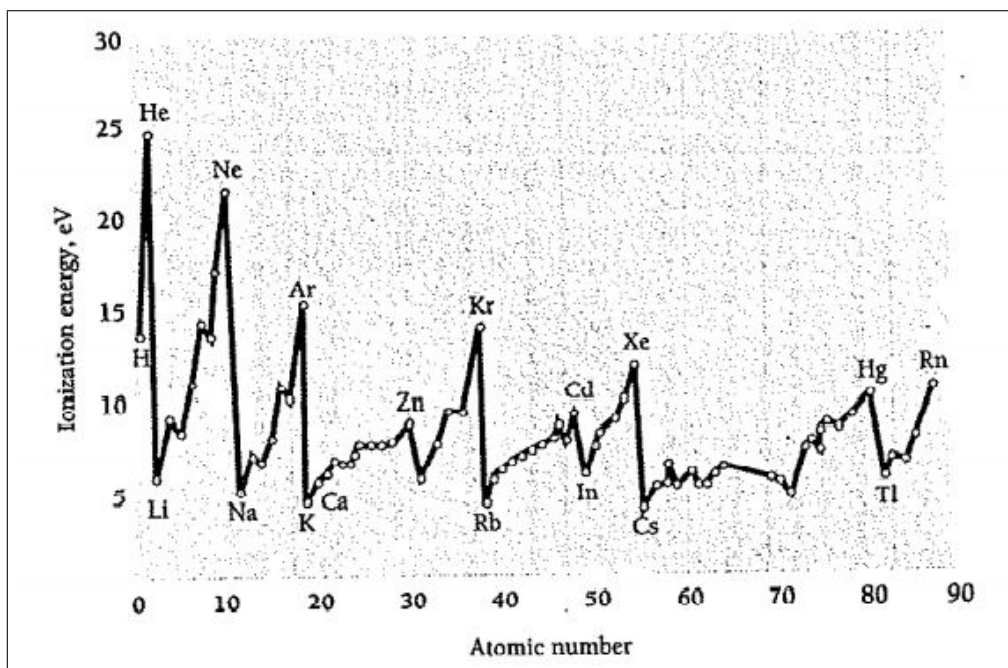
Transition elements

Actinides

Alkali metal

Vemos que los electrones no se van llenando en el orden que esperábamos. Y esto es porque se llenan de menor a mayor energía.

7.5.1. Energía de Ionización



Vemos la energía de ionización para cada átomo. Como es de esperar, mientras mayor sea el número atómico, menor es la energía porque el electrón externo está más lejos.

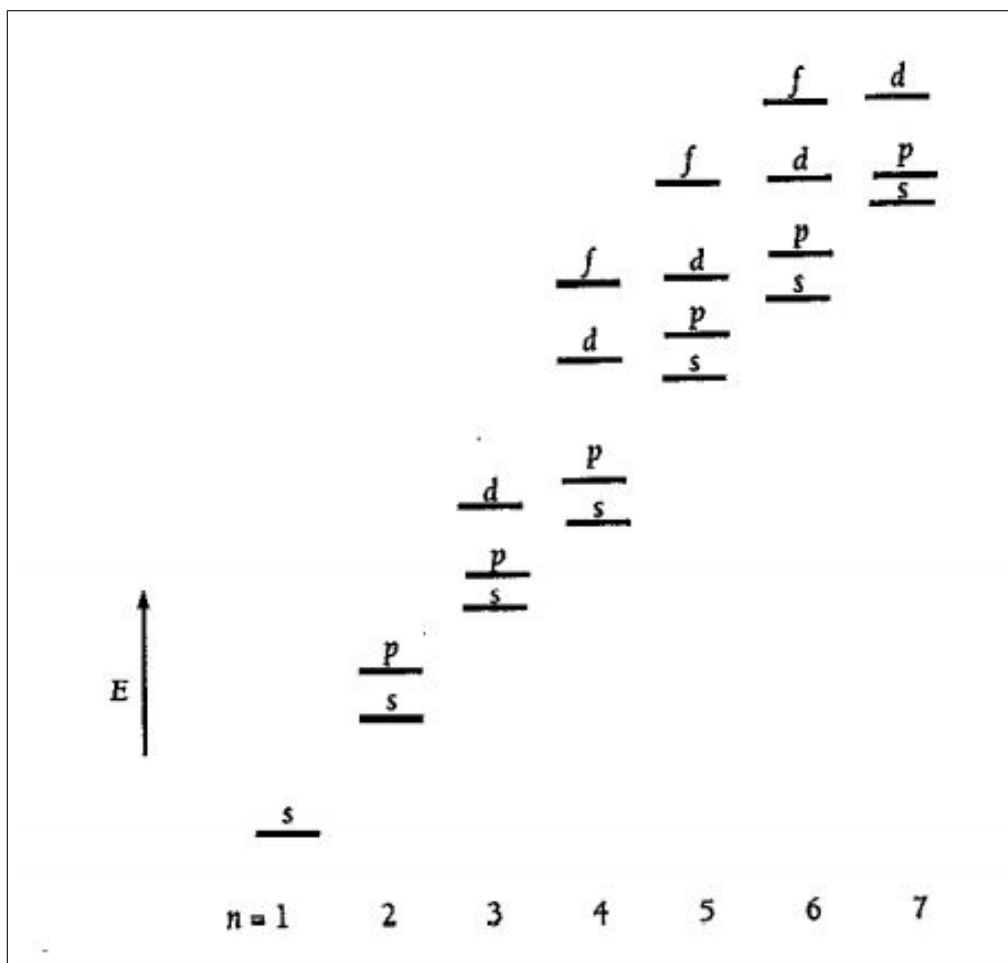
El aumento de izquierda a derecha en un mismo periodo se debe a que aumenta el número de protones pero los electrones escudo (los que no están en el último nivel) permanecen igual, por lo que la energía de los últimos electrones es mayor. Por ejemplo, el último electrón de Li está sostenido por una carga efectiva de $+e$ (núcleo de $+3e$ menos 2 electrones escuderos) mientras que el último electrón de berilio se sostiene por $+2e$ (núcleo $+4e$ menos 2e escuderos). El boro está sostenido por $+3e$, el carbón por $+4$, etc.

De hecho, la energía del Li es 5.4 eV mientras que la del Ne es 21.6 eV

7.5.2. Tamaño

También hay una periodicidad en los tamaños de los átomos.

7.5.3. Orden en que se llenan las capas



Aquí se ven las energías de cada subshell de menor a mayor. Según el principio de **aufbau**, los electrones se van llenando en este orden de menor a mayor energía (tomando en cuenta el signo de la energía). Por eso la regla general es que el orden es:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 6d^{10} 5f^{14}$$

Cuando ya llenamos el $3p$ esperaríamos que se empiece a llenar el $3d$ y sin embargo se empieza en $4s$. Esto se debe a que los electrones $4s$ tienen mayor energía de binding (energía más negativa) y se empiezan a llenar antes.

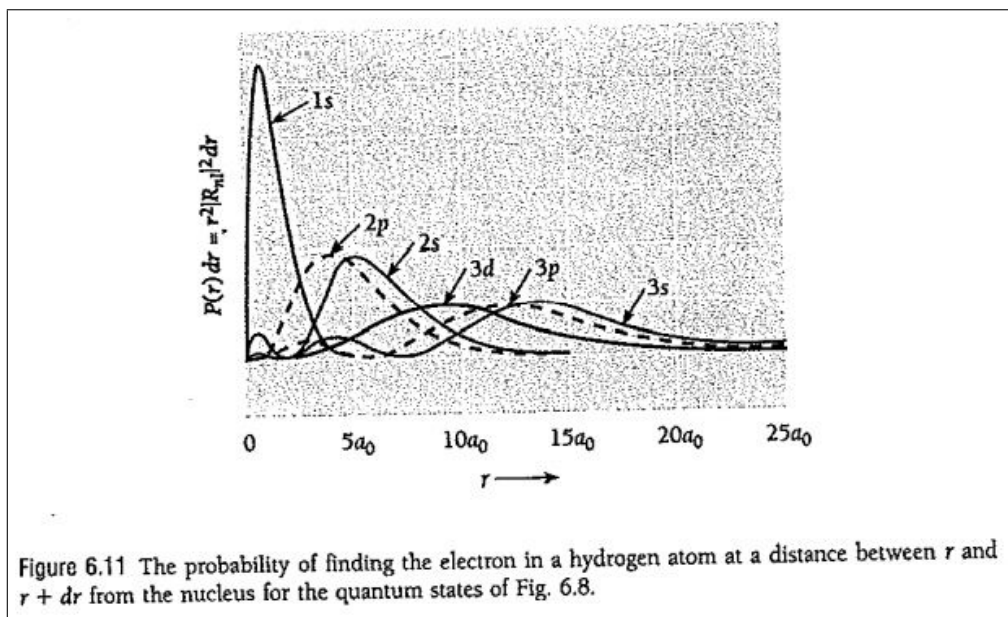
Por qué se llenan así?

Como se dijo antes, la regla de **aufbau** dice que un átomo en su estado base tiene llena los niveles que ofrecen la menor energía posible (tomando en cuenta el signo).

Por eso, el electrón del Hidrógeno se mete en el $1s$ porque es el de menos energía de entre los disponibles (más binding)

La energía de ionización es la energía necesaria para arrancar el último electrón (el que tiene su energía más 'alta' y por tanto cercana a 0).

Hay que tomar en cuenta que las distribuciones de probabilidad del radio de un electrón tienen estas gráficas:



Vemos que los radios aumentan conforme n aumenta.

Y también vemos que dentro de una misma shell (como la 3), el 3d está más cerca que el 3p y más que el 3s. Sin embargo, el 3s tiene algunos piquitos cerca del núcleo mientras que el 3p tiene menos piquitos y el 3d casi nada. Esto significa que un número atómico orbital l bajo indica que el electrón 'atraviesa' un poco hacia adentro de otros shells.

Cuando un electrón se encuentra en un shell n , entonces todos los electrones en los shells más interiores 'tapan' a casi todo el núcleo y hacen que la energía de binding en distancia sea menor a lo que debería.

Por eso el 3s tiene menos energía que el 3p y el 3d (más binding) porque tiene esa pequeña probabilidad de estar dentro del shell 1 y dentro de este shell, no hay electrones tapando nada, por lo que el electrón siente todo el binding del núcleo.

Por otro lado, contrario a lo esperado, el 4s tiene menos energía que el 3d. Esto se debe a que aunque el 3d está más cerca del núcleo en general, el 4s tiene más piquitos dentro de los shells interiores y aunque la probabilidad del electrón aquí dentro es muy chica, la atracción en estos shells es altísima (no hay escudos) y el electrón prefiere ponerse en el 4s (poca probabilidad de mucha atracción ininterrumpida al núcleo) en vez del 3d (muchas probabilidad de estar lejos del núcleo con una atracción no tan alta por el shielding de $n=1,2$).

7.5.4. Ir construyendo los átomos

Vamos a pensar que tenemos un átomo construido y sólo nos falta meter el último electrón para ver cuál es el lugar en el que tiene menos energía. Sin embargo, esto no es correcto, no se mete el último electrón al final, es la disposición de todo el átomo completo la que debe de tener la menor energía (más binding) posible.

- **Helio:** Tenemos un átomo con 2 protones y un electrón en $1s^1$. Para meter el segundo, obviamente el mayor binding (menor energía) es en $1s^2$, porque es el que está más cerca del núcleo y además no se ve escudado de éste por culpa del electrón.
- **Litio:** Tenemos un átomo con 2 electrones en $1s^2$ y un núcleo de $+2e$.
El siguiente nivel posible es $2s$ o $2p$.
Sin embargo, el $2s$ tiene un piquito cerca del origen, por lo que tiene una pequeña probabilidad de penetrar el escudo de electrones y sentir toda la energía del núcleo. Mientras que el electrón en $2p$ está un poco más cerca pero no tiene el piquito, por lo que siempre ve el núcleo tapado por los electrones de $n = 1$ y siente como si hubiera un núcleo de $+1e$. Energía de Ionización de -5.39 eV
- **Berilio:** El cuarto electrón tiene menos energía (más binding) en $2s$. Por el principio de exclusión, debe de tener spin distinto al electrón anterior. Energía de ionización de -9.32 eV
El binding es más fuerte que en el Litio porque la posición del electrón es igual pero Z es ahora mayor.
- **Boro a Neón ($Z = 5$ a $Z = 10$):** Los electrones tienen que ir al $2p$. En el boro, el primer electrón que llega a $2p$ está escudado muy fuerte y siente un núcleo de sólo $+3e$ (o $+1e$?), por lo que el binding no es mucho y es 8.3 eV
Los demás átomos van llenando el $2p$. Todos los electrones tienen más o menos la misma órbita, pero los de los últimos átomos (como neón $Z = 10$) tienen un binding muy fuerte porque para ellos Z es mayor y los demás electrones de p no los escudean.
- **Sodio a Argón ($Z = 11$, $Z=18$):** El electrón 11 debe de ir a $3s$ (porque tiene más energía que $3p$, $3d$ porque tiene piquitos dentro de los shells interiores donde hay mucha energía). Se empiezan a llenar los electrones de $3s$ y $3p$.
- **Átomos con $Z > 18$:** Esperaríamos que el electrón 19avo (Potasio) vaya al $3d$ y sin embargo va al $4s$.
El $3d$ está en general más cerca al núcleo que el $4s$ pero no tiene piquitos dentro de los shells interiores. El $4s$ sí tiene estos piquitos, lo que significa que tiene una baja probabilidad de entrar a shells interiores y sentir un binding de todo el núcleo sin interrupciones. Por ello, el $4s$ tiene más binding que el $3d$.

Los **elementos de transición** tienen todos la misma cantidad de electrones en su última capa s y empiezan a llenar la capa d o f del shell anterior. Por ello, se comportan casi todos

de formas muy similares.

Sin embargo, algunos elementos de transición como el Cromo tienen $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Es decir, no tiene lleno ni el $4s^1$ ni el $3d$. Y eso que el elemento anterior (vanadio) sí tiene lleno el $4s^2$ y tiene sólo tres electrones en el $3d$.

Es decir, es como si el cromo hubiera escogido sacar un electrón del $4s$ y además meter el extra en el $3d$. Esto es contrario a lo que esperaríamos antes.

Pero es así porque pensar que el átomo ya está hecho y llega el último electrón a buscar la menor energía es falso. La realidad es que todos los electrones a la vez buscan el estado tal que la energía de todo el átomo sea mínima (menor binding).

7.5.5. Regla de Hund

La regla de Hund dice que los electrones en un mismo subshell se empiezan a llenar todos los que puedan con spin $1/2$ y ya después llenan los $-1/2$.

Esto se debe a la repulsión entre electrones, por lo que dos electrones en el mismo subshell buscan distintos valores de m_l y por tanto llenan todas las posibilidades de m_l primero (con spin $1/2$) y luego se van por spin negativo.

Esto explica el magnetismo de algunos materiales.

7.6. Spin-Orbit Coupling

Un electrón dando la vuelta a un núcleo se encuentra en un campo magnético debido a que desde su punto de vista, es el núcleo positivo el que gira alrededor de él. Este campo magnético crea un efecto Zeeman interno (que un campo magnético crea una diferencia entre las energías de electrones con distinto m_l).

La energía potencial de un momento dipolar en un campo magnético B es de:

$$U_m = -\mu B \cos \theta$$

Donde $\mu \cos \theta$ es el componente de μ en la dirección de B .

En este caso, este componente del momento magnético debido al Spin del electrón es como vimos antes $\mu_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m} := \pm \mu_B$.

Y por tanto, se tiene una energía de **spin-orbit coupling** de:

$$U_m = \pm \mu_B B$$

Por lo que dependiendo del alineamiento del spin, la energía del electrón va a ser mayor o menor por esta cantidad $\mu_B B$.

El resultado es que cualquier estado cuántico (excepto el s en el que no hay momento angular orbital) se divide en dos subestados.

7.7. Momento Angular Total

Cada electrón tiene un cierto momento angular orbital \vec{L} y un cierto momento angular spin \vec{S} que ambos contribuyen al momento angular total \vec{J} del átomo.

Nota: Los momentos angulares están dados por:

- $|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ (esto lo demostramos)
- $L_z = m_l\hbar$
- Energía magnética orbital: $m_l \frac{e\hbar}{2m} B := m_l \mu_B B$
- $|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ (en analogía al de L)
- $S_z = m_s\hbar$ (en analogía a antes)
- Energía magnética spin $U_m = \pm \mu_B B$

Tal como m_l puede escoger $2l+1$ opciones, m_s tiene $2s+1$ opciones. Sin embargo, en el efecto zeeman debido a Spin siempre vemos pares de líneas debidas a spin, por lo que $2s+1 = 2$ y entonces $s = 1/2$ y $m_s = \pm 1/2$

Consideremos átomos cuyo momento angular total está dado por un sólo electrón (los del grupo 1 son de este tipo porque los momentos angulares de los demás electrones en estos átomos se cancelan al tomar todos los valores de m_l y m_s) Porque sólo tienen un electrón fuera de subshells cerrados.

El **momento angular total** es en estos átomos:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Como todos los momentos angulares, \vec{J} está cuantizada en dirección y magnitud:

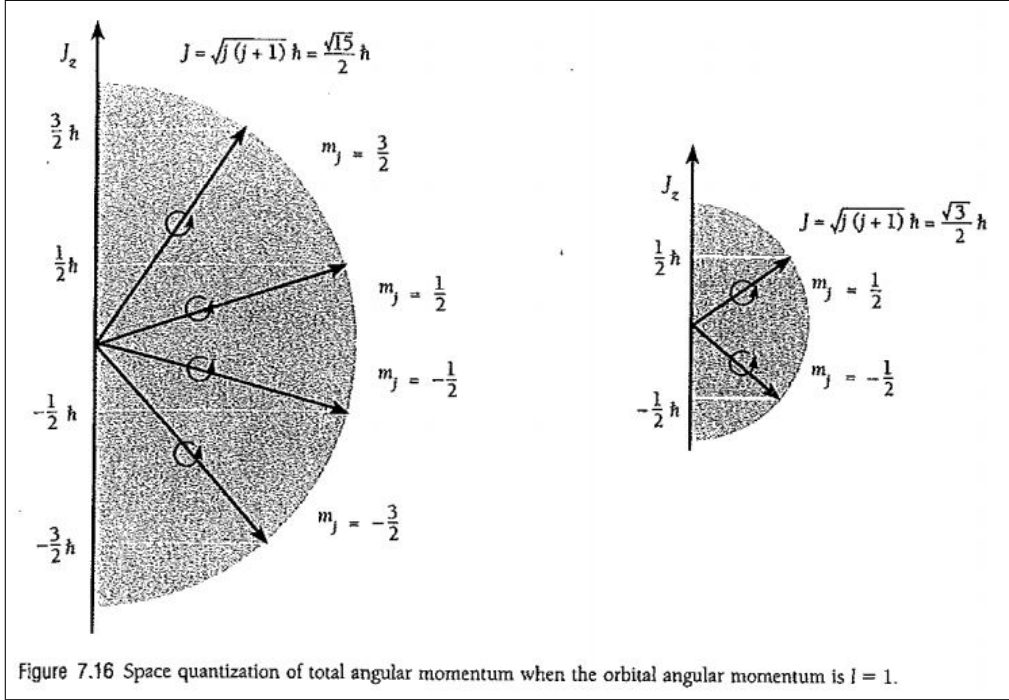
$$|J| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad j = l + s = l \pm \frac{1}{2}$$

Si $l = 0$, j tiene un sólo valor $1/2$. El componente de J en la dirección J_z está dado por:

$$J_z = m_j\hbar \quad , m_j = -j, -j+1, \dots, 0, 1, \dots, j-1, j$$

Por la cuantización de $\vec{J}, \vec{L}, \vec{S}$, sólo pueden tener ciertas orientaciones relativas (esta es una conclusión general, no sólo para el caso de un electrón).

En el caso de un electrón sólo hay dos orientaciones posibles. Una corresponde a $J = l + s$ (entonces $J > S$) y la otra a $j = l - s$ (entonces $J < L$).



Ahí están las posibles orientaciones para cuando $l = 1$. Tenemos primero $j = l + 1/2 = 3/2$ (con sus respectivos m) y luego para $j = l - 1/2 = 1/2$ y sus m .

7.7.1. LS Coupling

Cuando más de un electrón contribuyen al momento angular \vec{J} total, \vec{J} sigue siendo la suma de los momentos individuales.

Para todos excepto los átomos más pesados, los \vec{L}_i de cada iésimo electrón se suman para formar un momento $\vec{L} = \sum \vec{L}_i$

Y los momentos \vec{S}_i se suman para formar un $\vec{S} = \sum \vec{S}_i$

Luego, el momento total es $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Los momentos y sus componentes están cuantizados en la forma usual con números cuánticos $L_*, S_*, J_*, M_L, M_S, M_J$

$$\begin{aligned}
 |\vec{L}| &= \sqrt{L_*(L_* + 1)}\hbar \\
 L_Z &= M_L\hbar \\
 S &= \sqrt{S_*(S_* + 1)}\hbar \\
 S_z &= M_S\hbar \\
 J &= \sqrt{J_*(J_* + 1)}\hbar \\
 J_z &= M_J\hbar
 \end{aligned}$$

L_* y M_L son enteros o 0. Mientras que los otros números son medio enteros si hay una cantidad impar de electrones o son enteros si hay una cantidad par de electrones.

Cuando $L_* > S_*$, J_* puede tener $2S_* + 1$ valores. Si $L_* < S_*$, J_* puede tener $2L_* + 1$ valores.

7.7.2. Símbolo de Término

Los valores de L_* se pueden especificar por letras también.

$$S = 0, P = 1, D = 2, \dots I = 6, \dots$$

para especificar así el momento del átomo completo.

7.8. Espectro de Rayos-X

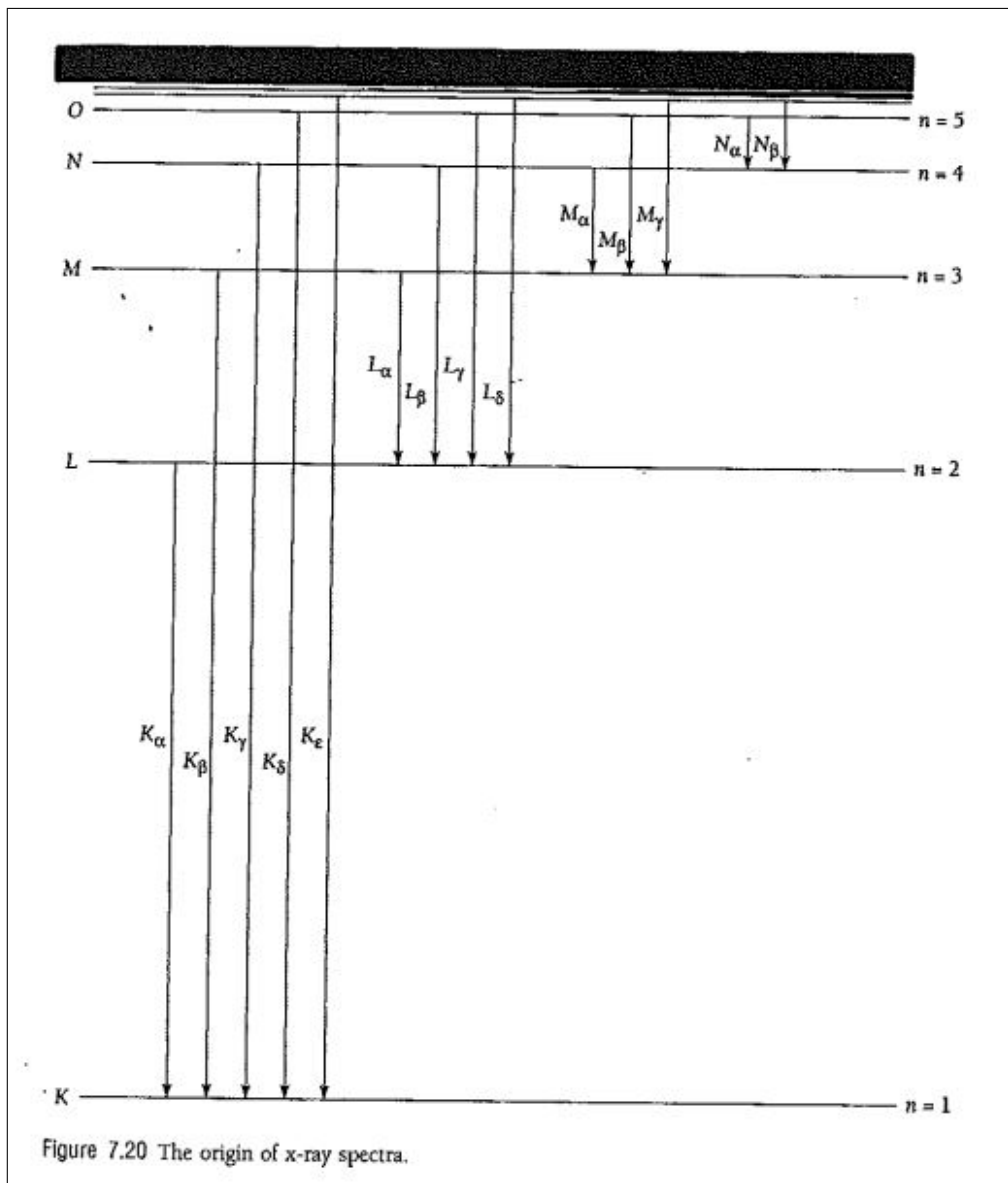
En el cap 2 vimos que el espectro en rayos x de blancos bombardeados por electrones rápidos tenía spikes muy angostos.

Los electrones externos son fáciles de quitar de un átomo porque tienen poca energía en general.

Los internos son más difíciles porque no tienen un escudo de electrones más internos que haga que el núcleo se vea más chico.

En es sodio por ejemplo, se requieren 5.13 eV para quitar el electrón 3s pero se requieren 3 eV para uno 2p y 63 3V para uno 2s y 1041 eV para uno 1s.

Digamos que le quitamos un electrón interno a un átomo, entonces, algún electrón de una capa de arriba tiene que bajar a la capa interna y soltar así mucha energía. En la imagen se ven las posibilidades.



La **Serie K** se refiere a las posibles energías que suelta un electrón cuando pasa de una capa L, M, N, O, \dots o la que sea a llenar un vacío en la capa K .

La energía que suelta es mucha y es la causante de líneas en la parte del rayos-x del espectro. Similarmente tenemos la serie L y la serie K y etc.

Podemos calcular la energía de pasar de un estado $n = 2$ a $n = 1$ (la energía K_α) como sigue. El electrón en $n = 2$ siente una carga nuclear de $(Z - 1)e$ (reducida por 1 porque el electrón que queda en K hace un escudo). Por ello, podemos usar las ecuaciones para las energías de transición pero poniendo $n_i = 2, n_f = 1, e^4 \rightarrow (Z - 1)^2 e^2$. Esto nos da:

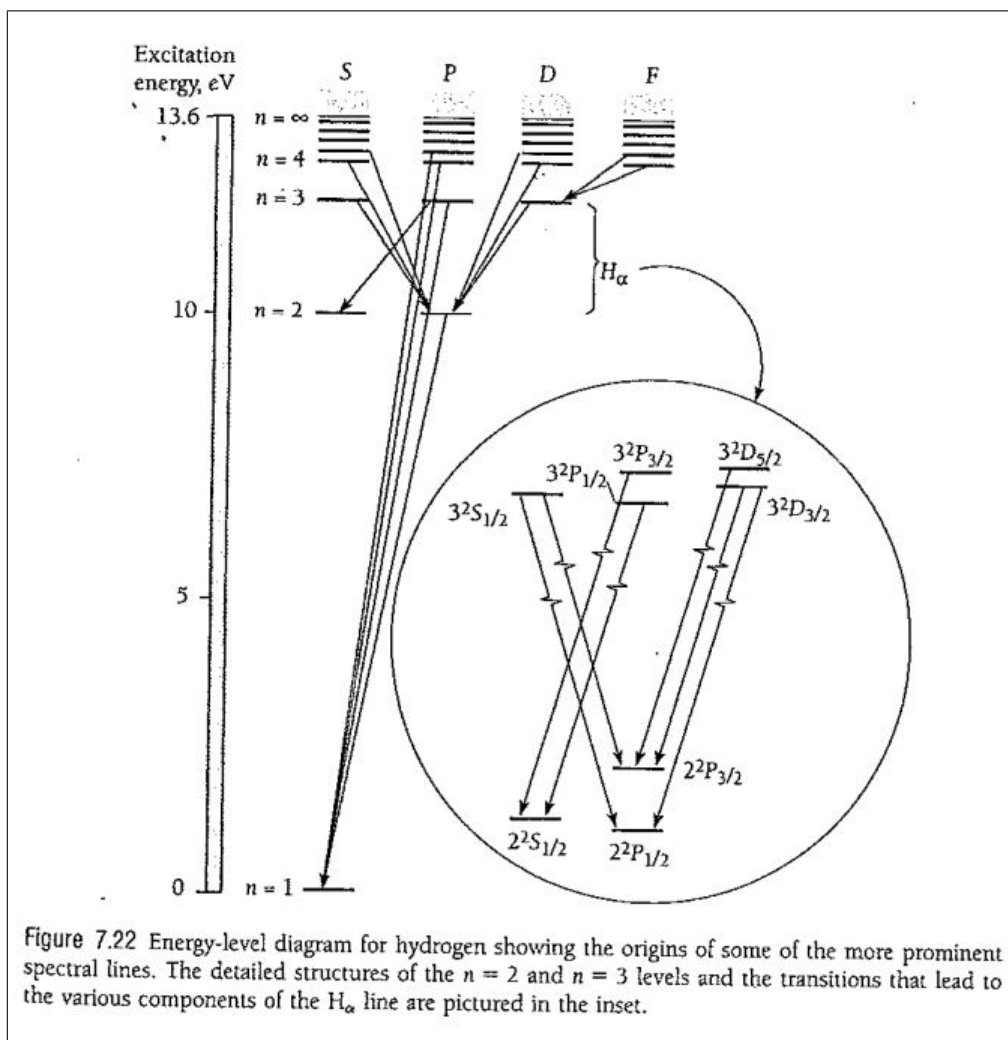
$$\nu = \frac{m(Z - 1)^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = cR(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3cR(Z - 1)^2}{4}$$

Donde $R = me^4/(8\epsilon_0^2 ch^3) = 1,097 \times 10^7 m^{-1}$ es la constante de Rydberg. La energía de un fotón K_α en general está dada por:

$$E(K_\alpha) = (10,2 eV)(Z - 1)^2$$

7.9. Espectro Atómico

7.9.1. Hidrógeno



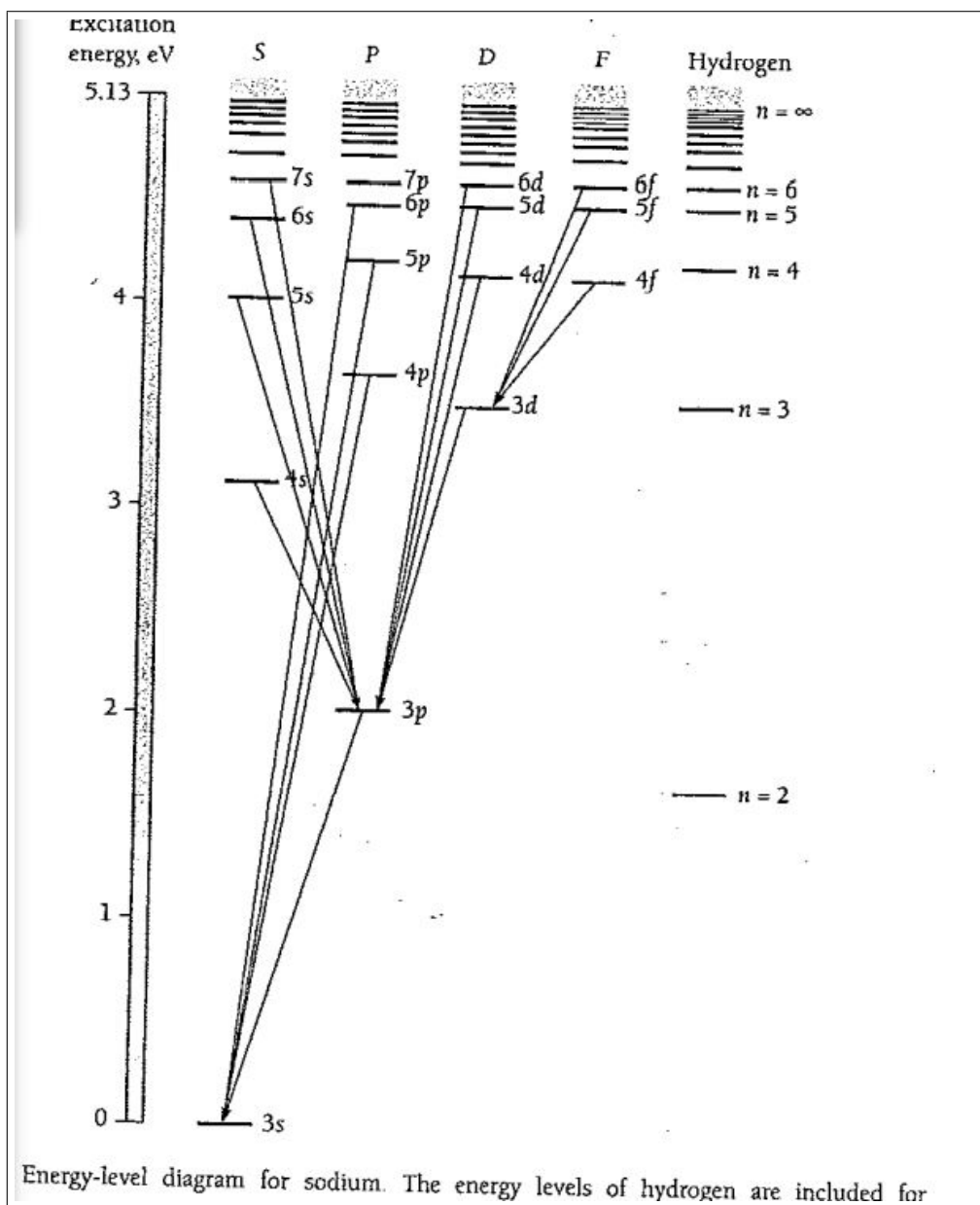
Donde no debemos olvidarnos de la regla de selección $\Delta l = \pm 1$. Se muestra el detalle en $n = 3 \rightarrow n = 2$ (aunque hay otros detalles así en los demás saltos)

7.9.2. Sodio

El sodio tiene un solo electrón 3s. Y dentro tiene 10 electrones que llenan las subshells interiores y que podemos pensar que escudan al último electrón de una carga de $+10e$ (aunque no es del todo cierto).

Por lo que nuestro electrón siente una carga de $+e$ solamente.

Por tanto, tendremos varias líneas para los saltos de este último electrón desde $n_i > 3$ hasta $n \geq 3$ ($n < n_i$) que serán iguales a estas líneas correspondientes en el hidrógeno. Sin embargo, las líneas no son totalmente iguales, las de l chiquito están desplazadas hacia abajo respecto a las del hidrógeno. Esto se debe a que un electrón de l chiquito en sodio tiene menos energía que uno de l chiquito en H porque se acerca más al núcleo.



7.9.3. Helio

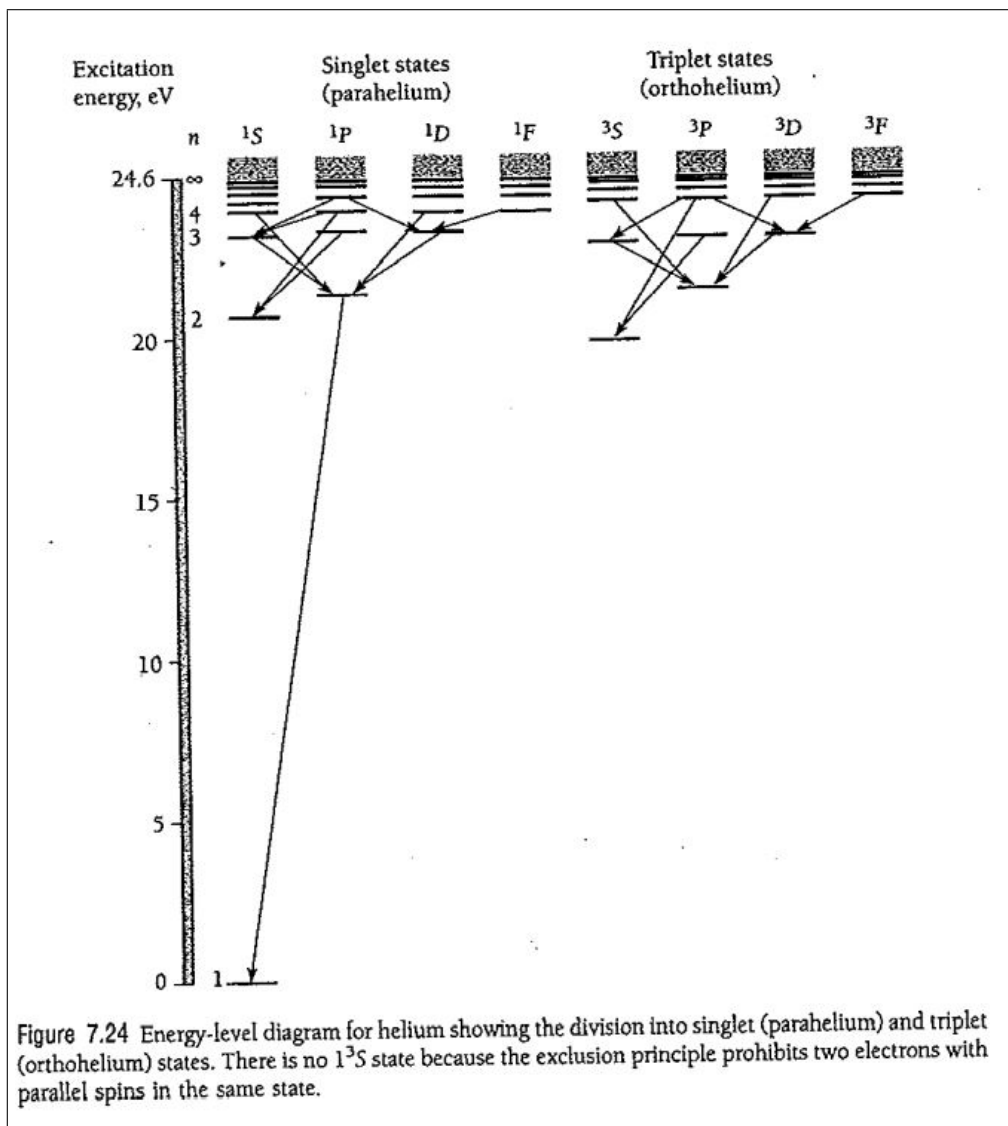
Hay dos electrones 1s en Helio. Tenemos las reglas de selección siguientes:

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

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

$$\Delta S = 0$$

Si hay un solo electrón actuando, $\Delta L = 0$ está prohibido y queda que $\Delta L = \Delta l = \pm 1$. Además, J tiene estado inicial 0 y tiene que cambiar en el salto.



8. Moléculas

Una molécula es la unión de dos o más átomos.

Las moléculas existen porque de alguna forma su energía es menor a la energía de átomos separados que no interactúan.

- **Covalente:** Se forma cuando una o más parejas de electrones son compartidos por dos átomos. La atracción que hacen los electrones de la otra molécula sobre los núcleos es suficiente para unirlos y superar la repulsión de los núcleos (siempre y cuando no estén demasiado cerca los núcleos).

Por ejemplo, en una molécula de H_2 los núcleos se acercan a $7,42 \times 10^{-11}m$ y el H_2 tiene una energía total de $-4,5eV$ (se necesita 4.5 eV) para separar el H_2 en dos átomos de H .

En general es más probable encontrar a los electrones compartidos en el espacio entre los átomos.

- **Iónico:** Se forma un iónico cuando un electrón se transfiere en su totalidad de un átomo a otro y los ahora iones atómicos se atraen. Los enlaces iónicos generalmente no resultan en moléculas pero en cristales que tienen muchos de estos iones ordenados.
- Se puede tener todo un espectro de enlaces entre estos dos.

8.1. Compartir electrones

El sistema molecular más sencillo es H_2^+ (dos protones, un electrón).

El campo eléctrico alrededor de un protón es en efecto una caja para n electrón (pues con la energía que tiene, está atrapado). Y el otro protón es otra caja y hay una 'pared' entre ellas. Por el efecto de tunelaje, hay una pequeña probabilidad de que si los protones están suficientemente cerca, el electrón salte de un protón al otro atravesando la pared.

Si los protones están muy cerca, los saltos serán casi cada $10^{-15}s$, por lo que podemos decir que el electrón está siendo compartido.

Pero, por qué se tiene menos energía así?

De acuerdo al principio de incertidumbre, mientras menor es la región en la que está confinado un átomo, mayor es su momento y por tanto energía.

Un electrón compartido está menos confinado que uno libre y por tanto tiene menos energía cinética (lo que implica una energía total más negativa y más binding).

8.1.1. El ión molecular H_2^+

Queremos saber cuál debe de ser la función de onda del electrón en H_2^+ .

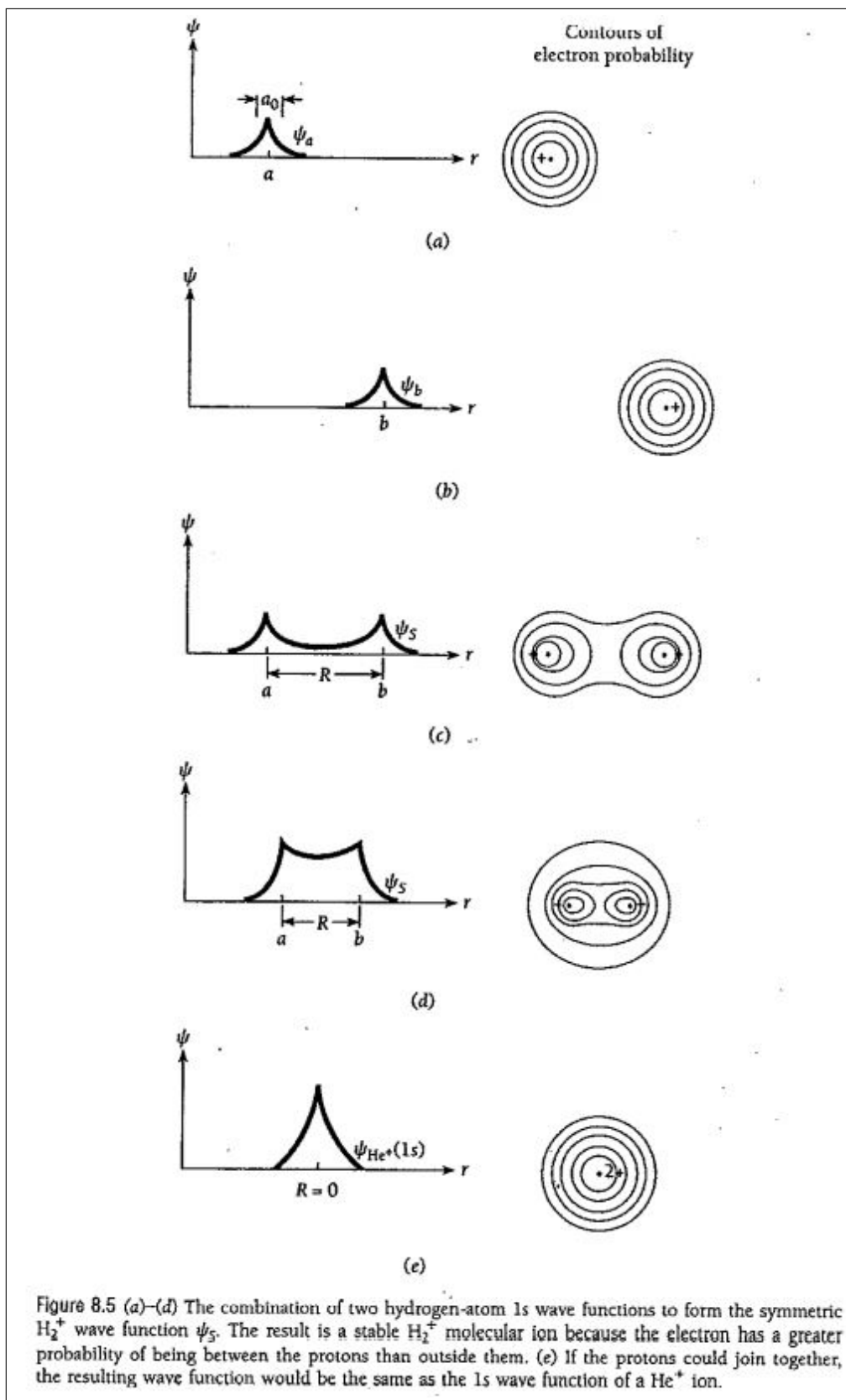
Si la tenemos, podemos encontrar la energía en función de la distancia R entre los protones y ver en qué valor de R es mínima (si es que existe un mínimo, que indica que se puede formar una molécula).

Resolver la ecuación de Schrodinger es largo y complicado.

Tratemos de predecir cual es la función de onda estacionaria ψ cuando R es la distancia entre los protones y es mucho mayor a a_0 .

En este caso, ψ cerca de cada protón debe de parecerse mucho a la función de un átomo de hidrógeno 1s.

Llamamos ψ_a a la función de onda correspondiente al protón a y ψ_b a la que está correspondiente al protón b .



También sabemos que cuando $R = 0$, ψ es como la de un hidrógeno pero con el doble de

carga (la imagen e)).

Por tanto, evidentemente ψ se va a ver como en d) cuando $R \simeq a_0$.

Hay una alta probabilidad de encontrar el electrón entre los átomos, el átomo ubicado aquí en medio atrae a los protones y hace que se unan.

La combinación de ψ_a y ψ_b es simétrica (intercambiar a y b no cambia nada).

8.1.2. Energía del sistema

Estimamos la energía de H_2^+ respecto a R .

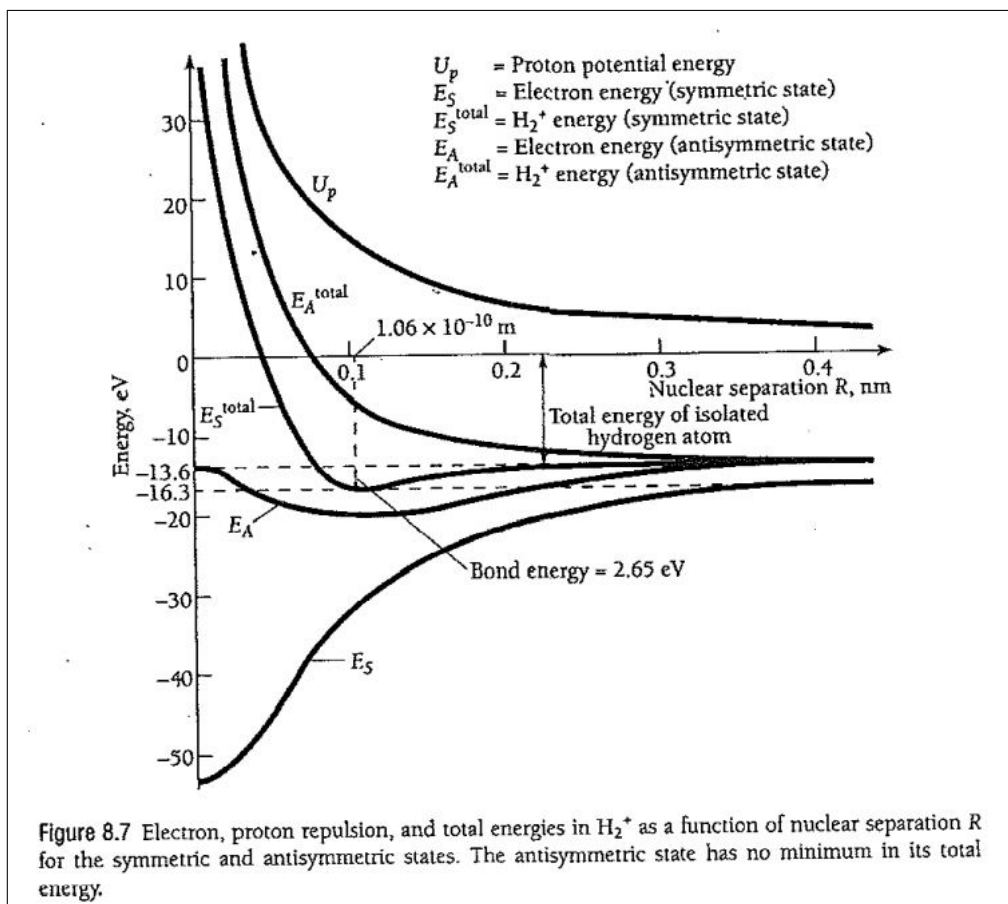
Cuando R es grande, la energía del electrón debe de ser $-13,6eV$ como para el átomo de H . Y cuando $R = 0$, la energía debe de ser la de un átomo con $+2e$ en el núcleo (que es 4 veces mayor a la del H , es decir $E_S = -54,4eV$ en $R = 0$).

Por otro lado, la energía de los protones (de repulsión) es de $U_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$.

La energía total es $E_S^{tot} = E_S + U_p$. Aunque no conocemos E_S , podemos ver que E_S^{tot} tiene un mínimo en alguna parte.

Resulta que se alcanza cuando $R = 0,106nm$, donde se tiene una **energía de bond** de $-2,65eV$ (indicando la energía para romper el H_2^+ en $H + H^+$). Pero además, para romper el H se requieren otros $-13,6eV$.

Por lo que la energía total en el mínimo es $-13,6eV$.



En la imagen se ve como la energía de H_2^+ es menor (más bonding) que la de un H y un H^+ separados.

8.2. Molécula de Hidrógeno

La molécula H_2 tiene ahora dos electrones y dos protones.

Sabemos que los dos electrones pueden compartir el mismo orbital (misma función ψ) siempre y cuando tengan diferentes spines.

Pareciera que debería de ser una molécula el doble de estable que la de H_2^+ porque ahora hay dos electrones en medio que atraen a los núcleos. Sin embargo, esto no es cierto, ya que la repulsión entre electrones en el espacio compartido hace que la unión sea un poco menos energética.

Mientras se necesitaba una energía de 2.65 eV para separar H_2^+ en átomos componentes, se necesita 4,5 eV para separar un H_2 en $2H$.

Por lo que es más fuerte la unión pero no el doble.

El radio de bonding es de 0,074 nm, un poco mayor al de H_2^+

8.3. Moléculas Complejas

Las propiedades de los enlaces covalentes en átomos de más electrones se define por los átomos en la shell más alejada o de **valencia** debido a dos razones:

- Los electrones interiores están más atraídos y por tanto son menos propensos a influencias externas (en parte por estar más cerca y en parte porque tienen menos escudaje de otros electrones más cercanos al átomo).
- Las fuerzas repulsivas entre los átomos distintos son muy altas cuando las shells interiores todavía siguen muy lejos como para interactuar, por lo que dos átomos no se acercan lo suficiente como para que los inner actúen.

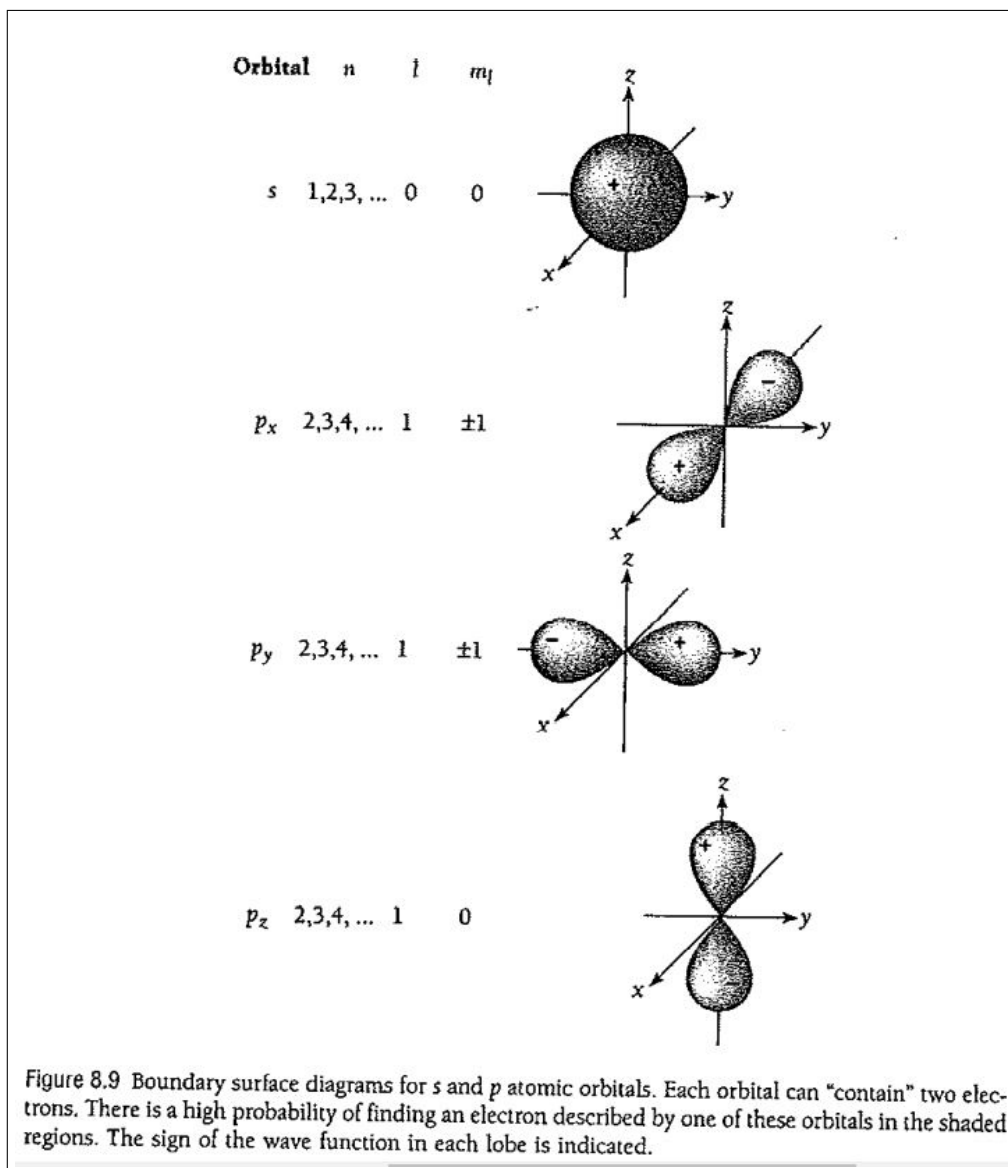
El principio de exclusión de Pauli es lo que previene que existan moléculas como He_2 o H_3 porque requerirían electrones en el mismo estado.

Dos átomos de He tienen cada uno dos electrones $1s$ con ambos spines. Si se juntan, cada He tendrá en algún momento pares de electrones $1s$ y con el mismo spin.

El principio no aplica si alguno de los electrones se encuentra en un estado excitado, así pueden tener He_2 con dos electrones en $1s^2$ y dos en $2s^2$. Sin embargo, esto sería más energético que tener los dos átomos He separados, por lo que no conviene.

8.3.1. Bonds Atómicos

La interacción entre dos átomos da lugar a un bond covalente entre ellos que puede dar lugar a distribuciones de densidad de probabilidad muy distintas a las de átomos en el espacio.

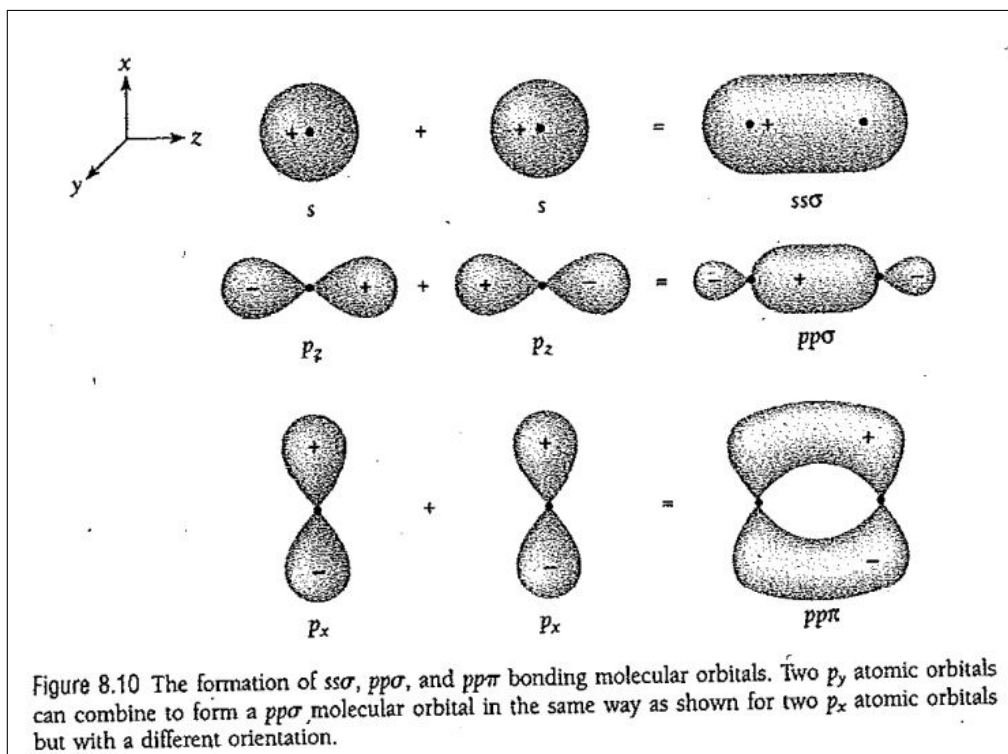


En la imagen, los orbitales s, p_z son iguales que para un átomo H . Los p_x, p_y combinaciones lineales de los orbitales $p(m_l = 1)$, $p(m_l = -1)$, donde:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} + \psi_{-1}) \quad , \quad \psi_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} - \psi_{-1})$$

Cuando dos átomos se juntan, sus orbitales se traslapan y crean un orbital molecular con bonding

Los bonds se clasifican según su momento angular respecto al eje z . Con σ indicando $L_z = 0$ y π indicando $L_z = \hbar$



Los orbitales atómicos pueden combinarse para formar un orbital molecular que sea diferente en los átomos.

Por ejemplo, en H_2O , O tiene un orbital $2p$ ocupado totalmente y los otros dos ocupados con un sólo electrón (el ocupado podría ser por ejemplo el de $m_l = 0$ y los libres los de $m_l = \pm 1$) Se puede unir entonces con los $1s$ de los dos átomos de H para formar un bond $sp\sigma$

8.3.2. Orbitales Híbridos

Consideramos CH_4

El C tiene dos átomos en $2s$ y uno en cada uno de dos orbitales de $2p$.

Uno esperaría que se forme una molécula de CH_2 en la que cada electrón de H_2 llene los dos orbitales de $2p$ y quede uno vacío.

Sin embargo, existe CH_4 y es totalmente simétrico.

La explicación es que ambos orbitales $2s$ y $2p$ de C contribuyen a cada orbital molecular de CH_4 .

Los orbitales $2s$ y $2p$ son ambas soluciones de la misma ecuación de Schrodinger pero para distintas energías. Sin embargo, si se colocan los H de forma correcta, las energías de $2s$ y $2p$ pueden ser las mismas y desaparece la diferencia. Por lo que se crea un **orbital híbrido**.

8.4. Niveles de Energía Rotacionales

La energía de una molécula se debe a rotación de la molécula completa, a vibraciones relativas de sus átomos y a cambios en la configuración electrónica.

- **Estados Rotacionales** están separados por intervalos de energía muy chicos ($10^{-3}eV$). Por lo que los espectros que surgen de estos cambios son ondas microondas de $0,1mm$ hasta $1cm$. Un microondas funciona al revés, se lanzan ondas de microondas y las moléculas de agua rotan con estas ondas y ganan energía.
- **Estados vibracionales:** Los estados vibracionales están separados por energías de como $0,1eV$ y un cambio en estos estados crea un espectro en el infrarrojo entre $0,1\mu m$ y $0,1mm$
- **Estados Moleculares electrónicos:** Están separados por mucha energía (varios eV) y generan luz visible y ultravioleta.

Se puede obtener una imagen detallada de una molécula (ángulos, longitudes, etc) al estudiar de cerca su espectro.

Digamos que tenemos una molécula diatómica compuesta de masas m_1, m_2

El momento de inercia respecto al CM es $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$.

Por la definición de CM, $m_1 r_1 = m_2 r_2$ por lo que:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = m' R^2$$

Con m' la masa reducida. (por lo que el problema se reduce a la rotación de una masa imaginaria m' a distancia R).

El momento angular es:

$$L = I\omega$$

El momento angular siempre está cuantizado por un número atómico, como puede ser J el **número cuántico rotacional**

$$L = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad , \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

La energía de rotación es $\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$ por lo que es igual a :

$$\text{Energía: } \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

Espectro Rotacional:

Se crea cuando una molécula cambia de un estado de rotación (sólo moléculas con un momento dipolar pueden emitir o absorber fotones en estas transiciones).

Se tiene una **regla de selección** que es:

$$\Delta J = \pm 1$$

Generalmente sucede una absorción de energía que crea el cambio de rotación. Para un salto de J a $J + 1$, la energía necesaria es $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} - \frac{J(J-1)\hbar^2}{2I} = \frac{(J+1)\hbar^2}{I} = \frac{(J+1)h^2}{4\pi^2}$. Por tanto, la frecuencia necesaria es:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\hbar}{2\pi I}(J+1)$$

Por lo que las longitudes del espectro son líneas equidistantes. De ver estas líneas se puede medir el momento angular de la molécula.

8.5. Niveles de Energía vibracionales

Una molécula excitada puede vibrar. Cerca de la distancia R_0 entre los átomos en los que la molécula es estable, la energía potencial es de aprox:

$$U = U_0 + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$$

Caudado por una fuerza interatómica de:

$$F = -\frac{dU}{dR} = -k(R - R_0)$$

clásicamente, la frecuencia de un oscilador así es de $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

Aunque en el caso de un oscilador de dos masas, la masa se debe de cambiar por la masa reducida y tenemos la frecuencia de un oscilador de dos cuerpos:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m'}}$$

Si se resuelve de forma cuántica, resulta que la energía está restringida a :

$$(v + 1/2)h\nu_0$$

Con v el **número cuántico vibracional** que toma valores $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

Los niveles de energía son entonces de :

$$E_v = (v + 1/2)h\nu_0$$

Se crea un espectro cuando cambia de estado la molécula, siguiendo la regla de selección que:

$$\Delta v = \pm 1$$

Una molécula vibrante recibe $\Delta h\nu_0$ energía y hace que su energía aumente de $(v + 1/2)h\nu_0$ a $(v + 1/2 + 1)h\nu_0$

O inversamente suelta un fotón de $h\nu_0$.

Una molécula compleja puede tener diferentes modos de vibración con distintas frecuencias asociadas.

8.6. Espectro electrónico de Moléculas

Ya vimos el espectro generado por movimientos.

Sin embargo, se puede emitir luz debido a excitación y des excitación de moléculas. Aunque el espacio entre estas excitaciones es muy alto y genera luz de alta frecuencia.

8.6.1. Fluorecencia

Sucede cuando se ilumina una molécula con cierta energía pero no pierde la misma energía que recibió de un solo salto (produciendo un fotón igual al que recibió)

Sino que antes de regresar al estado base, pierde cierta energía en movimientos, vibraciones y choques con otras moléculas. Y al final regresa luz de menor energía a la recibida.

Así funciona la fluorescencia u.v. que absorben luz u.v pero luego emiten luz visible porque perdieron parte de la energía del uv en movimientos.

En una lámpara fluorescente, una mezcla de vapor de mercurio y un gas inerte como argón se juntan en un vidrio.

Cuando pasa electricidad por ellos, emiten luz u.v

El interior del foco está cubierto de un material fluorescente (fósforo) que emite luz visible tras recibir la u.v.

Esto es más eficiente que usar corriente para generar luz visible directamente por incandescencia.

9. Mecánica Estadística

La mecánica estadística estudia el comportamiento general de un sistema de varias partículas. No se interesa en los movimientos individuales, sino que usa promedios y estadísticas. Se puede usar para sistemas mecánicos clásicos o para cuánticos.

9.1. Distribuciones Estadísticas

La mecánica estadística estudia la forma más probable de distribuir energía E entre N miembros de un sistema de partículas de temperatura T .

Más de una partícula pueden tener un valor particular de energía ϵ .

Una premisa básica de la estadística mecánica es que mientras más maneras distintas haya de asignarles estados a las partículas de tal forma que se tiene una distribución particular de energías, más probable la energía.

Se asume que cada estado de una cierta energía es igualmente probable de ser ocupado.

Número de partículas con energía ϵ :

$$n(\epsilon) = g(\epsilon)f(\epsilon)$$

donde:

- $g(\epsilon)$ = número de estados con energía ϵ
= peso estadístico correspondiente a la energía ϵ
- $f(\epsilon)$ = función de distribución
= número promedio de partículas en el estado de energía ϵ
= probabilidad de ocupar cada estado de energía ϵ

Si se trata de una distribución continua, se usa $g(\epsilon)d\epsilon$ para indicar la cantidad de estados con energía entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$.

Consideramos los siguientes tipos de partículas:

1. Partículas idénticas lo suficientemente lejanas como para ser distinguibles. Como moléculas de un gas. Cuánticamente, las funciones de onda a penas se intersectan.
Aquí aplica la **distribución de Maxwell-Boltzmann**
2. Partículas idénticas con spin 0 o entero que no se pueden distinguir porque sus funciones de onda se intersectan.
Se llaman **bosones** y no siguen el principio de exclusión. Los fotones entran aquí
Usan el **Función de distribución de Bose-Einstein**.
3. Partículas idénticas con spin semi-entero que son indistinguibles.
Se llaman **fermiones** y siguen el principio de exclusión. Los electrones son de este tipo.
Para ellos se usa la **función de distribución de Fermi-Dirac**