

Resumen Atómica

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

April 9, 2022

Repaso de Cuántica

- **Función de onda:** Un sistema cuántico está descrito por una función

$$\Psi(\vec{r}_1, \chi_1, \vec{r}_2, \chi_2, \dots, \vec{r}_N, \chi_N, t)$$

Con \vec{r}_i la posición de la partícula i y χ_i su spin. Se interpreta que $|\Psi|^2$ es la función de densidad de probabilidad de encontrar al estado con ciertas posiciones y momentos. Debe de cumplir una condición de normalización.

- **Ecuación de Schrodinger:** Los estados cumplen la ecuación:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

- **Operadores:** Cada observable físico O tiene asociado un operador \hat{O} que nos permite calcular cosas como el valor esperado:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi dV$$

- Si Ψ es eigenvector de \hat{O} (es decir $\hat{O}\Psi = o\Psi$) entonces Ψ tiene valor de O determinado y al medir este observable el resultado será 100% seguro o .

$$\begin{aligned} - \vec{r} &\rightarrow \vec{r} \\ - \vec{p} &\rightarrow -i\hbar \nabla \\ - \vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} &\rightarrow -i\hbar \vec{r} \times \nabla \end{aligned}$$

- **Estados estacionarios:** Son los estados Ψ que tienen energía fija, son eigenvectores de \hat{H} .

- **Soluciones aproximadas:**

- **Teoría de Perturbaciones (para estados no degenerados):** Tenemos un hamiltoniano $H = H_0 + \lambda U$ con λ pequeño y queremos encontrar las eigenenergías. Digamos que sabemos resolver la parte con H_0 , es decir sabemos las energías E_j^0 con $H_0\psi_j = E_j^0\psi_j$.

Luego, podemos saber como se modifican estas energías al tomar en cuenta el efecto de la corrección U al hamiltoniano. La corrección a primer orden del valor de la energía para el estado j es:

$$E_j^{(1)} = \langle \psi_j | U | \psi_j \rangle = \langle U \rangle_{\psi_j}$$

Es decir, la energía ya corregida a primer orden es $E_j = E_j^0 + E_j^{(1)}$

- **Método Variacional:** Sirve para encontrar la energía del estado base de un hamiltoniano. Se puede probar que de todas las posibles funciones ψ , la del estado base es la que cumple que $\langle \psi | H \psi \rangle$ es mínimo. Con ello, se puede probar que para cualquier función de prueba u normalizada, la energía del estado base cumple $E_0 \leq \int u^* H u dV$.

Por lo tanto, probamos con varias funciones de prueba y así podemos ir acotando la energía base.

Átomo de Hidrógeno

Átomo H normalito

El hamiltoniano del átomo de hidrógeno es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

Con μ la masa reducida del sistema electrón - protón. Queremos obtener las eigenenergías y las eigenfunciones correspondientes:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u + V(r)u = Eu$$

Si escribimos todo en esféricas, podemos separar la solución como $u(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$. La separación nos lleva a:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[v(r) + \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2\mu r^2} \right] R = ER \quad (2.5)$$

y una ecuación angular independiente del potencial

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} = \hbar^2 \lambda^2 Y \quad (2.6)$$

Parte angular

Las soluciones de la parte angular $Y(\theta, \phi)$ se llaman armónicos esféricos. Se puede probar resolver la ecuación para ellos de forma algebraica usando los operadores de momento angular:

$$\begin{aligned} \ell_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \ell_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \ell_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Con estas expresiones se puede demostrar (no lo haremos aquí porque ocuparía mucho espacio) que el cuadrado del operador de momento angular es:

$$\vec{\ell}^2 = \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (2.8)$$

Se puede ver que la ecuación que queremos resolver es equivalente a un problema de eigenvalores de $\vec{\ell}^2$:

$$\vec{\ell}^2 Y = \hbar^2 \lambda^2 Y$$

Y como ℓ_z y $\vec{\ell}^2$ conmutan, se puede resolver al mismo tiempo un problema de eigenvectores de ℓ_z . Es decir, se buscan las funciones $Y_{\lambda m}$ y las condiciones de los eigenvalores para que se cumpla:

$$\begin{aligned} \vec{\ell}^2 Y_{\lambda m} &= \hbar^2 \lambda^2 Y_{\lambda m} \\ \ell_z Y_{\lambda m} &= \hbar m Y_{\lambda m} \end{aligned}$$

Resolver:

-
- Para resolverlo, definimos primero los operadores $l_+ = l_x + il_y$ y $l_- = l_x - il_y$.
 - Se puede probar que si $Y_{\lambda m}$ es solución al problema de eigenvectores, entonces $l_+ Y_{\lambda m}$ también, con eigenvalor de \vec{l}^2 igual a λ^2 pero con eigenvalor de l_z igual a $(m+1)\hbar$. Similarmente con l_- pero que baja el eigenvalor de l_z .
 - Pero debe de haber un valor máximo de m llamado m_{max} , para el cual se cumple $l_+ Y_{\lambda m_{max}} = 0$. Y similar para un mínimo.
Se puede probar que $\lambda^2 = m_{max}(m_{max} + 1) = m_{min}(m_{min} - 1)$.
Con ello se llega a que $m_{min} = -m_{max}$.
 - Por lo que los eigenvalores de l_z van desde $-m_{max}$ hasta m_{min} en pasos de 1 en 1. Para que sea posible, $m_{max} = \text{entero}/2 = l$.
 - Por lo tanto, las condiciones para los eigenvalores son que se tiene que $\lambda^2 = l(l+1)$ (con l semientero) y m va de $-l$ hasta l en pasos de 1 en 1.
 - Es decir:

$$\begin{aligned}\vec{l}^2 Y_{lm} &= \hbar l(l+1) Y_{lm} \\ l_z Y_{lm} &= \hbar m Y_{lm}\end{aligned}$$

- Se puede probar que para obtener expresiones analíticas para Y , se debe de tener que l sea entero, no semientero.
- Se puede encontrar la eigenfunción para $m = l$ normalizada, que es:

$$Y_l(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sqrt{(2l+1)!}}{2^l l!} e^{il\phi} \sin^l \theta$$

Se pueden encontrar los demás armónicos esféricos aplicando l_+ y l_- :

$$\begin{aligned}l_+ Y_{lm} &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l, m+1} \\ l_- Y_{lm} &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l, m-1}\end{aligned}$$

Tabla 2.1: Armónicos esféricos para $\ell = 0, 1$ y 2 .

ℓ	m_ℓ	Y_{ℓ,m_ℓ}
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
1	1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$
2	-2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{-2i\phi}$
2	-1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
2	1	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$
2	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi}$

En conclusión de esta sección, demostramos que la solución de la ecuación de Schroedinger para un potencial central $v(r)$ está dada por $R(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ donde $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ es un armónico esférico y donde ℓ, m satisfacen

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$-\ell \leq m \leq \ell$$

Parte radial

También podemos resolver la parte radial, poniendo ya $\lambda^2 = l(l+1)$. Dicha parte es:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right) R = ER$$

Se pueden resolver con algo de trabajo y resulta que las energías son:

$$E_n = \frac{\mu}{m_e} hc R_\infty Z^2 \frac{1}{n^2}$$

Con $R_\infty hc = hc \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 13.6 eV$

Las funciones radiales son

Tabla 2.2: Algunas funciones radiales para átomos hidrogenoides.

n	ℓ	$R_{n\ell}$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3	2	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

Funciones de Onda

Las funciones de onda son entonces:

$$u_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{n,l} e^{-\kappa_n r} r^l L_{n+1}^{2l+1}(2\kappa_n r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Con N una constante de normalización y $L_{n+1}^{2l+1}(2\kappa_n r)$ el polinomio asociado de Laguerre y Y_{lm} el armónico esférico.

Los números cuánticos deben de cumplir:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ 0 &\leq l < n \\ -l &\leq m \leq l \end{aligned}$$

Con m entero. Con $\kappa_n = \frac{Z\mu}{nm_e a_0}$ con $a_0 = \frac{m_e Z}{\mu B} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ el radio de Bohr.

Correcciones

- La energía de un salto del átomo H sin correcciones es:

$$h\nu_{fi} = E_{n_f} - E_{n_i} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Estructura fina

Energía relativista

- **Energía relativista:** Como primera corrección podemos considerar la energía en forma relativista, que es $T = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} - mc^2$. Se puede probar que esta energía se escribe como $T \simeq T_0 - \frac{T_0^2}{2mc^2}$
- Entonces, el nuevo hamiltoniano es $H = T + V = T_0 - \frac{T_0^2}{2mc^2} + V = H_0 + H'$
Con $H' = T_0^2/2mc^2$ la corrección.
- Entonces, la corrección para la energía en el nivel $u_{n,l,m}$ es de:

$$\langle H' \rangle_{n,l} = \int u_{n,l,m}^* H' u_{n,l,m} d^3 \vec{r}$$

Escribiendo $H' = T_0^2/2mc^2$ con $T_0 = H_0 - V$, se pueden encontrar estos valores esperados, que son:

$$\langle H' \rangle_{n,\ell} = -\frac{1}{2mc^2} \left\{ E_n^2 + 2E_n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n,\ell} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{n,\ell} \right\}.$$

Y esas son las correcciones relativistas a primer orden para la energía.

Interacción Spin-Órbita

- Las partículas tienen un momento angular intrínseco llamado Spin. La teoría del Spin es una copia de la del momento angular \vec{l} . Pero ahora en vez de representar el estado como $Y_{l,m}$, representamos los estados de Spin de la forma más abstracta $|s, m_s\rangle$. Estas representaciones no tienen forma analítica y sólo tenemos la forma algebraica. Donde s tiene que ser un número semientero y $-s \leq m \leq s$ con m yendo de 1 en 1. Los estados forman una base ortonormal.

- El Spin tiene los operadores de las proyecciones s_x, s_y, s_z y el de magnitud cuadrada $\vec{s}^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$. Estos operadores cumplen las mismas reglas de conmutación que el momento angular:

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z, \quad [s_y, s_z] = i\hbar s_x, \quad [s_z, s_x] = i\hbar s_y$$

$$[s^2, s_x] = [s^2, s_y] = [s^2, s_z] = 0$$

Los estados $|s, m_s\rangle$ son eigenvectores de s^2, s_z y cumplen:

$$s^2|s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2|s, m_s\rangle$$

$$s_z|s, m_s\rangle = \hbar m_s|s, m_s\rangle$$

Donde s tiene que ser un número semientero y $-s \leq m \leq s$ con m yendo de 1 en 1.

- Para el electrón se tiene $s = 1/2$, por lo que se tienen los dos estados $|1/2, 1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle$.
- Si el electrón tiene momento angular \vec{l} , tiene un momento angular de:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{l} = -\mu_B\vec{l}$$

Con μ_B el magnetrón de Bohr.

- Un electrón con momento magnético $\vec{\mu}$ bajo un campo magnético \vec{B} que apunta en la dirección z (la dirección de \vec{B} define la dirección z) tiene una energía de

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu_B \vec{l} \cdot \vec{B} = \mu_B l_z B = \mu_B \hbar m_l B$$

Por lo que hay un término adicional de la energía cuando hay un campo magnético externo.

- Cuando un electrón rodea el núcleo, percibe como si el núcleo lo rodeara a él y entonces ve un campo magnético (usando Biot Savart) de:

$$\vec{B} = \frac{e\vec{l}}{4\pi\epsilon_0 m_e r^3 c^2}$$

- El momento magnético se puede encontrar a partir del spin como $\vec{\mu}_e = g_e \mu_B \vec{s}$ donde $g_e \simeq -2$
- Se tiene entonces una energía de interacción de $W = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$
- Entonces la energía de la interacción es (aparece un factor de 1/2 debido a una corrección relativista en \vec{B}):

$$W = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 r^3 c^2} \vec{s} \cdot \vec{l}$$

- Luego, la corrección en los niveles de energía es de:

$$\Delta E = \langle W \rangle_{n,l,m_l,m_s}$$

Para calcular esto, se deben de usar el momento angular total del sistema $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Se puede encontrar una base de eigenfunciones de $\vec{l}^2, \vec{s}^2, \vec{j}^2, j_z$ que cumplen:

$$\begin{aligned}
\vec{l}^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} &= \ell(\ell+1)\hbar^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} \\
\vec{s}^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} &= \frac{3}{4}\hbar^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} \\
\vec{j}^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} &= j(j+1)\hbar^2 \psi_{n,\ell,s,j,m_j} \\
j_z \psi_{n,\ell,s,j,m_j} &= m_j \hbar \psi_{n,\ell,s,j,m_j}
\end{aligned}$$

- Y se puede probar que:

$$\vec{s} \cdot \vec{l} = \frac{\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2}{2}$$

Con lo que se puede encontrar el valor de ΔE .

El valor de j puede ir desde $|s-l|$ hasta $s+l$ en pasos de $1/2$, por lo que nos produce varios subniveles. Cumple el mismo álgebra que antes. Entonces, con la expresión de arriba se tiene que:

$$\langle \vec{s} \cdot \vec{l} \rangle_{n,\ell,s,j,m_j} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \hbar^2$$

Y así podemos calcular

$$\Delta E = \langle W \rangle = \left\langle \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 r^3 c^2} \vec{s} \cdot \vec{l} \right\rangle = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{s} \cdot \vec{l} \rangle$$

- **Ejemplo:** Para el estado $2p$ tenemos $n=2, l=1$ y m_l toma los valores $-1, 0, 1$. Mientras que $s=1/2$ y $m_s = \pm 1/2$. Los valores posibles de j son $j=3/2$ (con $m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$) y $j=1/2$ (con $m_j = 1/2, m_j = -1/2$).

entonces, el estado $2p$ se separa en dos niveles dependiendo del valor de $j=3/2, 1/2$ y se obtiene:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{s} \cdot \vec{l} \rangle_{2p_{3/2}} &= \frac{1}{2} \hbar^2 \\
\langle \vec{s} \cdot \vec{l} \rangle_{2p_{1/2}} &= -1 \hbar^2
\end{aligned}$$

Y llamando $\zeta_{2p} = \frac{e^2 \hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p}$ se encuentran las correcciones $\frac{1}{2} \hbar^2 \zeta_{2p}$ y $-\hbar^2 \zeta_{2p}$. Por lo que el estado $2p$ se separa en dos:

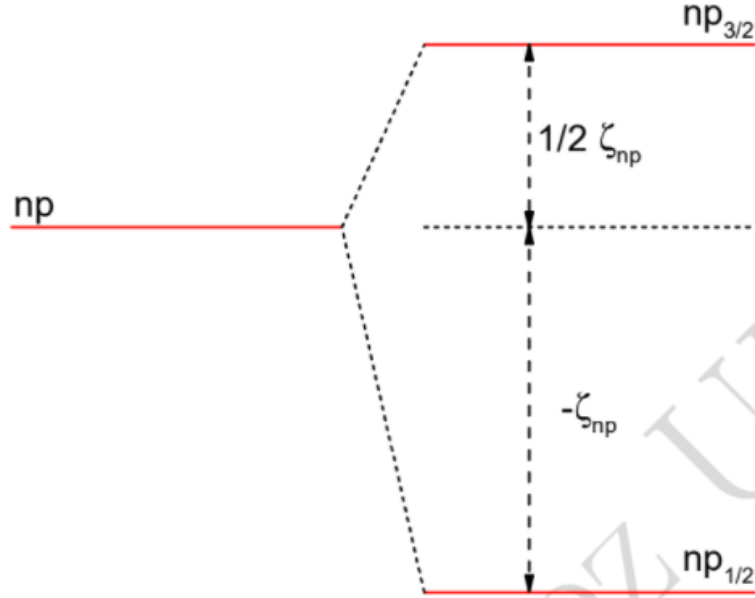


Figura 2.5: Estructura fina del nivel $2p$ en hidrógeno.

Término de Darwin

- Se agrega un término al hamiltoniano $H_D = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\vec{r})$ que no vamos a justificar.

Esto agrega una corrección a las energías de:

$$\langle H_D \rangle = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |u_{n,l,m_l}(0)|^2$$

El resultado de hacer todas las correcciones es:

$$\Delta E(n, j) = \frac{Z^2 \alpha^2 |E_n|}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right)$$

Donde $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq 1/137$

Corrimiento de Lamb

Lamb explicó la diferencia entre los niveles $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ usando QED.

Estructura Hiperfina

Se obtiene al tomar en cuenta el spin nuclear \vec{I} . Se agrega entonces un término

$$H_{hf} = a\vec{I} \cdot \vec{j}$$

Con a alguna constante.

- El momento angular total atómico es $\vec{F} = \vec{I} + \vec{j}$. La interacción hiperfina da lugar a los niveles de energía F :

$$E_F = a \frac{F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)}{2} \hbar^2$$

Por ejemplo, si $I = 1/2$ (el spin de un protón). El estado $1s_{1/2}$ se separa en los niveles hiperfinos con $F = 1/2 + 1/2 = 1$ y $F = 1/2 - 1/2 = 0$ separados por una energía de $\Delta E_{hf} = a\hbar^2$.

Por otra parte, para el deuterio, con $I = 1$, el estado $1s_{1/2}$ se desdobra en $F = 3/2$ y $F = 1/2$ separados por $\Delta E_{hf} = 3/2 a\hbar^2$.

Átomo Hidrogenoide

Es un átomo con un núcleo de Z protones e ionizado de tal forma que tenga un solo electrón.

Helio

Estado Base

El Hamiltoniano del Helio es el siguiente:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Con $Z = 2$ y donde hemos omitido la energía cinética del núcleo. Donde $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Este hamiltoniano se puede escribir como:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H(Z, \vec{r}_1) + H(Z, \vec{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Con $H(Z, \vec{r}_1)$ un Hamiltoniano hidrogenoide.

- El término de repulsión de los electrones hace que sea imposible obtener una solución analítica.
- No se puede resolver por perturbación suponiendo que el último término es la repulsión, pues dicho término no es considerablemente menor al resto del Hamiltoniano.
- Se puede obtener la energía del estado base de la siguiente forma:
 - Se escribe la función hidrogenoide $1s$ para cada electrón con carga efectiva Z y se propone como solución.
 - Se calcula el valor esperado del Hamiltoniano de helio para esta función de onda de prueba $\langle \psi | H | \psi \rangle$.
 - Se encuentra el valor de Z que hace mínimo este valor esperado, y se sabe que será una cota superior de la verdadera energía mínima.
- El valor de la carga efectiva es $Z = 1.6875$ y da una energía de $-77.5eV$, lo cual se acerca bastante al valor real de $-79eV$

Simetría de intercambio

- Los electrones son indistinguibles.
- **Operador de intercambio:** Actuando sobre cualquier cosa que tenga etiquetas 1 y 2, lo que hace es:

$$Pf(1, 2) = f(2, 1)$$

- P conmuta con el Hamiltoniano de Helio, por lo que hay un conjunto de eigenfunciones comunes a los dos operadores.
- Eigenfunciones del operador de intercambio: Para que f sea una eigenfunción, debe de cumplir $P(f(1, 2)) = \lambda f(1, 2)$ y aplicando de nuevo tenemos que $P^2(f(1, 2)) = \lambda P(f(1, 2)) \Rightarrow f(1, 2) = \lambda^2 f(1, 2)$.
Por lo que los eigenvalores deben de cumplir $\lambda^2 = 1$ y por lo tanto $\lambda = \pm 1$.

Entonces, las eigenfunciones son de dos formas:

- Simétrica: $f(1, 2) = f(2, 1)$
- Antisimétrica: $f(1, 2) = -f(2, 1)$
- Las partículas de Spin entero tienen funciones simétricas y las de Spin semientero tienen funciones antisimétricas. Como los electrones son fermiones, la función de onda debe de ser antisimétrica.

Para el estado base del átomo de helio habíamos usado como prueba $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u_{1s}(\vec{r}_1)u_{1s}(\vec{r}_2)$, lo cual no es válido porque no es antisimétrica y debería serlo. Por lo tanto hay que meter Spin.

- Las funciones de Spin para dos electrones son:

$$\begin{aligned}\alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) \\ \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2)\end{aligned}$$

Donde α es spin arriba y β es spin abajo. La primera y la última son simétricas pero las de en medio no. Pero podemos construir a partir de las de en medio una simétrica y una anti. En total nos queda:

$$- \text{Simétricas (Triplete): } \alpha(1)\alpha(2), \frac{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}, \beta(1)\beta(2)$$

Estas simétricas son eigenfunciones del spin total $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ con valor $S = 1$. Y son las proyecciones $M_S = -1, 0, 1$

$$- \text{Antisimétricas (Singlete): } \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

Es eigenfunción del spin total con valor $S = 0$ y proyección $M_s = 0$.

- Entonces proponemos como función de onda del átomo de Helio a:

$$\psi(1, 2) = u_{1s}(\vec{r}_1)u_{1s}(\vec{r}_2) \times \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

- Entonces, esta condición de tener una función de onda antisimétrica nos llevó a concluir que el estado base debe de tener spin total de los electrones igual a 0.

Configuraciones excitadas

Una vez excitados

- Denotamos el estado del átomo de helio indicando el orbital hidrogenoide de cada electrón y lo indicamos como $n_1l_1n_2l_2$
- Dejamos un electrón en el orbital $1s$ porque nos vamos a fijar en las configuraciones excitadas $1snl$
- Por cierto, la configuración del estado base se escribe como $1s1s = 1s^2$
- La función de onda espacial que proponemos sería algo así:

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

Pero no satisface la condición de antisimetría. Para que cumpla con eso, podemos hacer lo siguiente:

$$- \text{Espacial simétrica pero spin antisimétrico: Que la función espacial sea } \phi(1, 2) = \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) + u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}$$

$$\text{con spin } \chi_S(1, 2) = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}.$$

El spin total es $S = 0$ y es un estado singlete.

$$- \text{Espacial antisimétrica, spin simétrico: Que la función espacial sea } \phi(1, 2) = \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) - u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}$$

$$\text{con spin } \chi_S(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2), \frac{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}.$$

Por lo que tiene spin total 1 y es el triplete.

- Evaluamos el valor esperado del hamiltoniano para estas funciones de onda:

$$\langle H \rangle = \int \int d^3V_1 d^3V_2 \chi^\dagger(1, 2) \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H \chi(1, 2) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

El hamiltoniano no actúa sobre los spins, resultando además en:

$$\langle H \rangle = \int \int dV_1 dV_2 \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (h_1 + h_2 + g_{12}) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Con $h_1 + h_2$ la parte hidrogenoide y g_{12} la interacción entre spins.

- Resulta que la parte $h_1 + h_2$ no depende de si es simétrica o antisimétrica.
- Para la parte de interacción, tenemos que calcular:

$$\langle g_{12} \rangle = \int \int d^2V_1 d^2V_2 \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) g_{12} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Se pueden hacer estas cuentas y resulta que el valor esperado es $J \pm K$ con J y K como se definen a continuación. Con $+$ para el singlete y $-$ para el triplete.

- Entonces nos queda que:

$$\langle H \rangle = \langle h_1 + h_2 \rangle + J \pm K$$

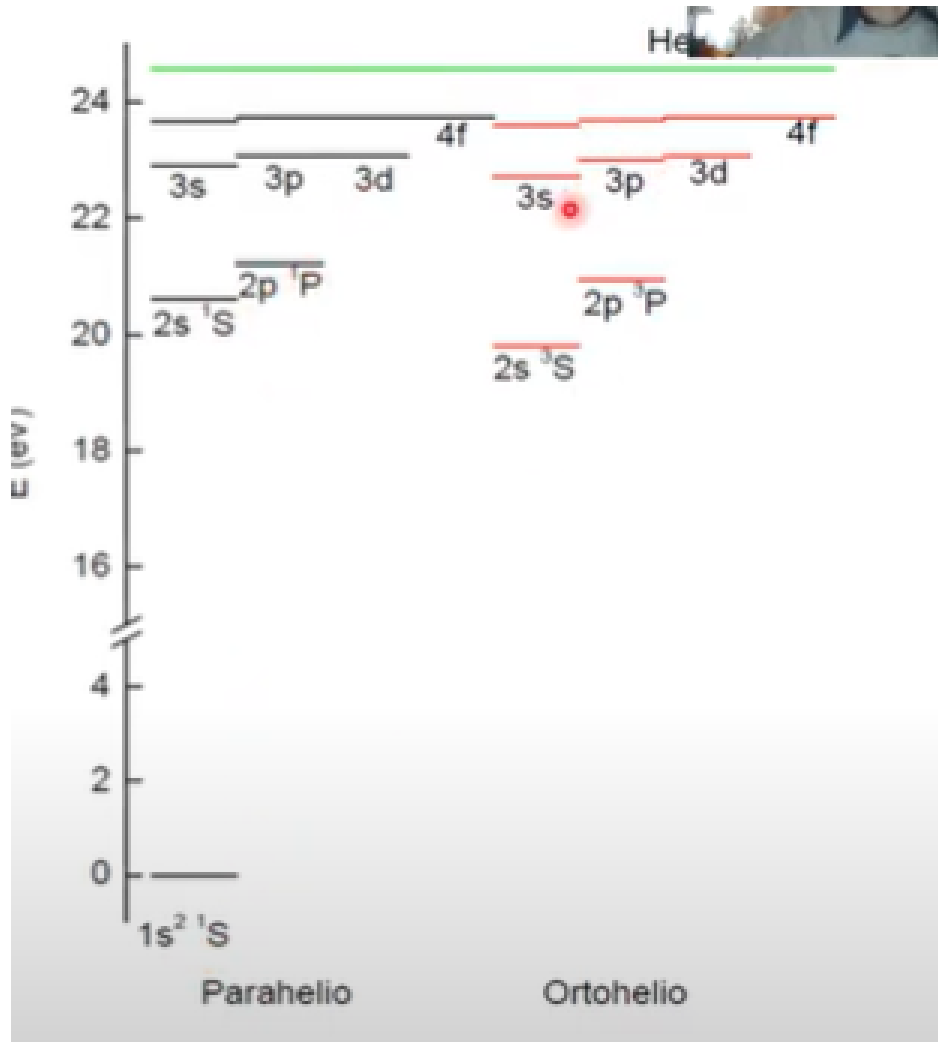
Donde:

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int d^3V_1 d^3V_2 \frac{|u_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |u_{nl}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}}$$

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int dV_1 dV_2 \frac{u_{1s}^*(\vec{r}_1) u_{nl}^*(\vec{r}_2) u_{1s}(\vec{r}_2) u_{nl}(\vec{r}_1)}{r_{12}}$$

J se llama **integral directa** y la K se llama **integral de intercambio**. Entonces vemos que la energía del estado singlete y la del triplete son distintas, con la del singlete mayor (porque se puede probar que las dos integrales son positivas, ah y además $K < J$).

- Entonces para un estado $1snl$, el triplete tiene energía menor que el singlete.
- La explicación es que la función espacial antisimétrica (la del triplete) tiene un cero cuando $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ (no deja que se acerquen los electrones), por lo que no se acercan mucho los electrones y entonces hay menos repulsión y por lo tanto la energía es menor.
- **Conclusión:** Para estados de dos electrones con uno excitado, la asimetría en la función de onda hace que la energía sea menor. Es decir, se favorecen estados con Spines alienados (los del triplete)



- Las líneas negras son singuletes (spin total igual a 0). Mientras que las rojas son tripletes (spin simétrico igual a 1, triplete). Vemos que las rojas tienen menor energía, que coincide con lo dicho antes.
- Al hacer espectroscopía se vió que se formaban dos secuencias distintas, pues no hay saltos entre un conjunto y el otro. Por lo que había una secuencia para el parahelio y una para el ortohelio.

Doblemente excitados

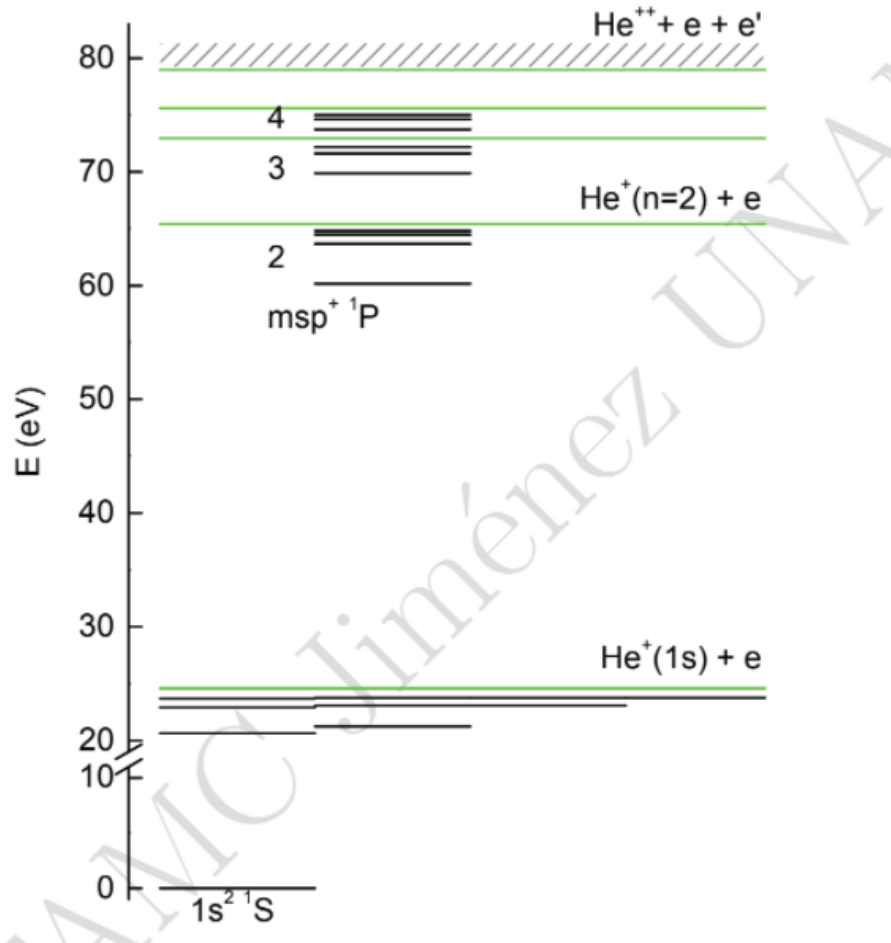
- Son estados de la forma $nl n' l'$ con $n, n' \geq 2$. Son estados como $2s^2, 2s2p, 2s3s, 2s3p, 2s3d, 2p^2, 2p3s, \dots$.
- Esperamos que el estado de menor energía corresponde a $2s^2$, que debe de ser singlete (porque la función espacial necesariamente será simétrica [ya que la antisimétrica sería 0] por lo que la antisimetría debe de estar en el spin).
- Podemos aproximar muy suciamente la energía de $2s^2$ suponiendo el mismo apantallamiento que obtuvimos en el estado base.

$$E_{2s^2} = -2 \times \frac{(2 - 5/16)^2}{2^2} \times 13.6 = -19.36 \text{ eV}$$

recordando que el estado base del helio $1s^2$ es -79 eV , hay que inyectarle 59.6 eV para llevarlo a $2s^2$. Pero curiosamente, al estado $1s^2$ sólo hay que agregarle como 24 eV para ionizar uno de los electrones.

- Entonces el estado $2s^2$ queda por encima del estado de primera ionización del átomo de Helio.
- Por lo que hay algún estado con un electrón suelto (no ligado) con una energía de como $25.6eV$ que tiene la misma energía que el estado $2s^2$.
- Los estados con un electrón no ligado es una combinación de estados ligados y no ligados complicada.
- Interpretación: Si empiezo a lanzar luz a helios y llego a lanzar luz con energía $24.59eV$, voy a arrancar uno de los electrones. Pero si sigo subiendo la energía hasta llegar a $59.5eV$, voy a tener una interferencia entre arrancar un electrón y excitarlo a $2s^2$.
- Esto lleva a las resonancias autoionizantes.

Niveles de energía con ionización



Átomos con más de dos electrones

Litio

Consideramos el estado base del Litio. Su hamiltoniano sería:

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \\
 &= h_1 + h_2 + h_3 + g_{12} + g_{13} + g_{23}
 \end{aligned}$$

- Si no existiera la repulsión de electrones, la solución serían productos de funciones hidrogenoides. Pero la repulsión hace que no haya soluciones analíticas.
- Sin embargo, el simple producto no es suficiente, sino que tiene que seguir las reglas de intercambio. La forma de construir la función de onda para tres electrones 1, 2, 3 en tres estados a, b, c es:

$$\Psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \phi_c(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \phi_c(2) \\ \phi_a(3) & \phi_b(3) & \phi_c(3) \end{vmatrix}$$

donde ϕ_a, ϕ_b, ϕ_c son orbitales de un electrón. De esta forma nos encargamos de la simetría de intercambio y por tanto la exclusión de Pauli.

- Nos interesa escribir el estado base del litio. Un buen lugar para empezar sería $1s^2 2s$ (dos electrones en $1s$, con spins opuestos y uno en $2s$).
- La función de onda de este estado sería:

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, 3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ 1s\alpha(1)1s\beta(2)2s\alpha(3) + 1s\alpha(2)1s\beta(3)2s\alpha(1) + \\ &\quad + 1s\alpha(3)1s\beta(1)2s\alpha(2) - 1s\alpha(1)1s\beta(3)2s\alpha(2) - \\ &\quad - 1s\alpha(2)1s\beta(1)2s\alpha(3) - 1s\alpha(3)1s\beta(2)2s\alpha(1) \} \quad (4.6) \end{aligned}$$

• Principio Variacional.

- Para aplicar el principio variacional, calculamos el valor esperado del hamiltoniano con esta función.

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int \int \int dV_1 dV_2 dV_3 \Psi^*(1, 2, 3) H \Psi(1, 2, 3) \\ &= \int \int \int dV_1 dV_2 dV_3 \Psi^*(1, 2, 3) \left[\sum_i h_i + \sum_{i < j} g_{ij} \right] \Psi(1, 2, 3) \quad (4.7) \end{aligned}$$

- Para calcular esto es necesario hacer un montón de cuentas que se detallan en las notas. El valor esperado de la parte de las h resulta ser:

$$\langle h_1 + h_2 + h_3 \rangle = 2\langle h \rangle_{1s} + \langle h \rangle_{2s}$$

Donde $\langle h \rangle_{nl} = \int dV u_{nl}^* h u_{nl}$.

- El valor esperado de la parte de repulsión es

$$\begin{aligned} \langle g_{12} + g_{13} + g_{23} \rangle &= \int \int dV_1 dV_2 |u_{1s}(1)|^2 |u_{1s}(2)|^2 g_{12} + \\ &\quad + 2 \int \int dV_1 dV_2 |u_{1s}(1)|^2 |u_{2s}(2)|^2 g_{12} - \\ &\quad - \int \int dV_1 dV_2 u_{1s}^*(1) u_{2s}^*(2) g_{12} u_{1s}(2) u_{2s}(1) \quad (4.17) \end{aligned}$$

- Los primeros dos términos son positivos y se llaman términos directos. El último término hace al resultado más negativo, lo que hace es disminuir la repulsión columbiana para electrones con la misma proyección de Spin.
- Suponemos que los orbitales se pueden escribir como el producto de una función radial por un armónico esférico, esto es

$$u_{ns} = R_{ns}(r)Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{P_{ns}(r)}{r}Y_{00}(\theta, \phi)$$

Para los operadores de un electrón se obtiene:

$$\langle h \rangle_{ns} = \int_0^\infty dr P_{ns}(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} P_{ns}(r) \quad (4.19)$$

donde se está escribiendo el operador de un electrón en general, aunque en el caso que estamos tratando el valor del momento angular orbital ℓ es cero (electrones s).

Para los operadores de dos electrones empleamos la expansión:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{\mu=-k}^k Y_{k\mu}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{k\mu}(\theta, \varphi) \quad (4.20)$$

obteniéndose los resultados:⁴

$$\langle nsn's | g_{12} | nsn's \rangle = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{|P_{ns}(r_1)|^2 |P_{n's}(r_2)|^2}{r_{>}} = F^0(ns, n's) \quad (4.21)$$

para el término directo y

$$\langle nsn's | g_{12} | n'sns \rangle = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{P_{ns}(r_1) P_{n's}(r_2) P_{ns}(r_2) P_{n's}(r_1)}{r_{>}} = G^0(ns, n's) \quad (4.22)$$

para el término de intercambio.

Con estas expresiones obtenemos el valor esperado del Hamiltoniano para el estado base del átomo de litio:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{Li} = & 2 \int_0^\infty dr P_{1s}(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} P_{1s}(r) + \\ & + \int_0^\infty dr P_{2s}(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} P_{2s}(r) + \\ & + F^0(1s, 1s) + 2F^0(1s, 2s) - G^0(1s, 2s) \end{aligned} \quad (4.23)$$

- Buscamos las funciones radiales que minimizan a esta expresión. Para ello, hacemos las sustituciones $P_{1s} \rightarrow P_{1s} + \delta P_{1s}$, $P_{2s} \rightarrow P_{2s} + \delta P_{2s}$ con las restricciones $\int_0^\infty |P_{1s}|^2 dr = 1$, $\int_0^\infty |P_{2s}|^2 dr = 1$, $\int_0^\infty P_{1s} P_{2s} dr = 0$ incluidas por medio de indeterminados de Lagrange.
- Con estas restricciones y pidiendo que la variación del Hamiltoniano sea 0, con ϵ_{1s} y ϵ_{2s} los multiplicadores de Lagrange, llegamos a

$$\left[2h + 2 \int_0^\infty \frac{P_{1s}^2(2) + P_{2s}^2(2)}{r_{>}} dr_2 \right] P_{1s} - \int_0^\infty \frac{P_{1s}(2)P_{2s}(2)}{r_{>}} dr_2 P_{2s} = \epsilon_{1s} P_{1s} \quad (4.24)$$

y

$$\left[h + \int_0^\infty \frac{2P_{1s}^2(2)}{r_{>}} dr_2 \right] P_{2s} - \int_0^\infty \frac{P_{1s}(2)P_{2s}(2)}{r_{>}} dr_2 P_{1s} = \epsilon_{2s} P_{2s} \quad (4.25)$$

Estas son las ecuaciones de **Hartree Fock** para el litio. Se trata de dos ecuaciones que se resuelven con un método autoconsistente

Berilio y Boro

- El principio se puede extender a Berilio y Boro.
- En el caso de Berilio, la configuración que satisface la exclusión de Pauli es $1s^2 2s^2$. Por lo que tenemos dos subcapas más bajas llenas (cerradas). Se puede aplicar el mismo método variacional y encontrar ecuaciones de Hartree-Fock para P_{1s} y P_{2s} .
- El boro tiene 5 electrones, por lo que se propone como configuración base a $1s^2 2s^2 2p$. Hay un electrón fuera de las subcapas cerradas. Los electrones de capas cerradas no contribuyen al espín total del átomo.
- Para el electrón $2p$ hay 6 funciones de onda de un electrón (con $m = -1, 0, 1$ y $s = 1/2, -1/2$). Sin embargo, sin campos externos, la energía total no debería de depender de estas 6 proyecciones. Por lo tanto esperamos que el estado base del boro sea 6 veces degenerado.
- La interacción spin-órbita levantará parte de esta degeneración (tal como en los estados p del hidrógeno). Los momentos angulares totales son $J = 1/2$ y $J = 3/2$.
- Por lo que la descripción del boro es similar a la de los niveles $2p$ del hidrógeno.

Átomos con capas abiertas

Configuración, término y estado

- Para capas cerradas, el único valor posible del momento angular orbital es $L = 0$ y el spin es $S = 0$, por lo que contribuyen con $J = 0$ al momento angular total.
- Con un solo electrón fuera de las capas cerradas, el análisis es similar al de hidrógeno.
- **Carbón**
- La configuración es $1s^2 2s^2 2p^2$.
- Sus dos electrones $2p$ tienen valores de m_l posibles de $-1, 0, 1$ y cada uno tiene valores de $m_s = \pm 1/2$. Por lo que tenemos 6 opciones para el primer electrón y 5 para el segundo, para un total de 15 elecciones. Los estados se indican a continuación.

Tabla 4.1: Microestados de dos electrones $2p$.

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

- Por lo que tenemos una base de 15 productos de dos espin-orbitales de dos electrones, llamados microestados.
- Para estados con espines alineados (tripletes) sabemos que tienen una energía de repulsión menor que la de singletes.
- El estado $(1^+, 0^+)$ tiene $M_s = 1/2 + 1/2 = 1$ y $M_L = 1 + 0 = 1$ y no hay otro microestado con estas mismas proyecciones. Por lo que debe de haber un estado acoplado de electrones con $S = 1, L = 1$. Para este estado tenemos $(2S + 1)(2L + 1) = 9$ valores posibles de proyecciones.
- Por lo que hay 9 estados acoplados de dos electrones $2p$ con $L = 1, S = 1$.
- El estado $(1^+, 1^-)$ tiene $M_L = 2, M_S = 0$. Por lo que debe de ser posible tener estados de dos electrones $2p$ con $L = 2, S = 0$. En este caso hay $(2S + 1)(2L + 1) = 5$ proyecciones.
- Nos falta solamente un microestado con $L = 0, S = 0$

Tabla 4.2: Valores posibles de L y S de los estados acoplados de dos electrones en la capa $2p$. Cada uno de estos renglones constituye un término.

L	S	Término	proyecciones
1	1	3P	9
2	0	1D	5
0	0	1S	1

- El primer término es un triplete y los otros dos son singletes. Esperamos que el triplete tenga la energía más baja

Reglas de Hund

1. En una configuración dada, el término de máxima proyección de spin es el de mínima energía. (por ello el 3P es el término base del carbón).
Esto porque hay que maximizar el spin para minimizar la repulsión electrostática.
2. Si hay más de un valor de L para una misma proyección de Spin, el término de menor energía es el de mayor L .
En el caso del carbón, el 1D tiene menos energía que 1S .
Esto porque para mayores valores de L , es posible colocar los electrones en orbitales más separados.
3. Es para el orden de estados finos. El estado de menor J es el de menor energía si la capa abierta está menos de medio llena. El estado de mayor j es el de menor energía si la capa está más de medio llena. (no dice nada para átomos con capa justo medio llena).

Estructura Fina

- Para el boro con un electrón $2p$ fuera de capas cerradas, la interacción spin orbita es como la del hidrógeno. El Spin Orbita desdobla el único término 2P de la configuración base $1s^2 2s^2 2p(L=1, S=1/2)$ en los estados $J=1/2$ y $3/2$ en los estados con $J=1/2, 3/2$. Por lo que el estado base del boro es $^2P_{1/2}$.
- Para carbón y los demás átomos con capa $2p$ abierta, tenemos que agregar el término de interacción spin-orbita al Hamiltoniano:

$$H'_{SO} = \sum_{2p} \zeta_{2p} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

donde la suma es sobre los electrones de la capa abierta solamente.

- En carbón, la interacción spin-órbita trata de acoplar el momento angular orbital y el spin de cada electrón, mientras que la interacción de Coulomb trata de maximizar el spin. En átomos ligeros, la interacción Colombiana es dominante y por tanto hay que acoplar los spins de cada electrón y acoplar los momentos angulares.

Para átomos más pesados, es más conveniente tomar en cuenta el efecto de spin órbita primero.

Para el carbón por ejemplo, queremos ver cómo se desdobla 3P . Tenemos $L=1, S=1$, lo que da lugar a $J=0, 1, 2$. La tercer regla de Hund indica que el estado base corresponde a $J=0$. En los otros dos términos, $S=0$ y por tanto no hay interacción spin-órbita.

Tabla periódica

Equivalencia electrones y huecos

- Oxígeno: Tenemos capas cerradas hasta la $2s$ y luego 4 electrones en $2p$. Un microestado posible de estos cuatro es $(1^+ 1^- 0^- - 1^+)$. Esto es equivalente a un microestado con 2 huecos $(0^+ - 1^-)$. La suma de proyección de momento angular orbital es $1 + 1 + 0 - 1 = 1$ y de proyección de spin es $1/2 - 1/2 - 1/2 + 1/2 = 0$. Si consideramos los huecos, las cantidades son $0 - 1 = -1, 1/2 - 1/2 = 0$. Se puede demostrar que para cualquier microestado de electrones y el de huecos, la suma de proyecciones da 0. Por ello, para capas más de medio llenas es conveniente usar los huecos.

Para oxígeno tenemos 4 electrones en la capa $2p$ y 2 huecos. Los términos que se obtienen son los mismos que en carbón $^3P, ^1D, ^1S$.

- Fluor: Su configuración es $1s^2 2s^2 2p^5$ que da lugar a un solo término 2P y su estado base es un $^2P_{3/2}$.
- Ne on: Con 6 electrones en la capa $2p$, su estado base es 1S_0 .

Tabla 4.3: Configuraciones y estados base de los átomos en las filas $n=2$ y $3s, 3p$ de la tabla periódica.

Atomo	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
Config.	$2s$	$2s^2$	$2p$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$
Estado base	$^2S_{1/2}$	1S_0	$^2P_{1/2}$	3P_0	$^4S_{3/2}$	3P_2	$^2P_{3/2}$	1S_0
Atomo	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
Config.	$3s$	$3s^2$	$3p$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$
Estado base	$^2S_{1/2}$	1S_0	$^2P_{1/2}$	3P_0	$^4S_{3/2}$	3P_2	$^2P_{3/2}$	1S_0

Llenado de Capas

Vamos llenando las capas.

Lo raro es que después del $3p^6$ uno esperaría que se empiece a llenar la $3d$, pero no, se empieza a llenar la $4s$.

Esto se debe a que en realidad, para potasio y calcio, el orbital $4s$ tiene menor energía que el $3d$. Esto es debido a que los orbitales s tienen valor distinto de cero en $r = 0$ y por tanto pueden atravesar el apantallamiento y acercarse más al núcleo.

Hay otras sorpresas.

- La configuración $1s nl$ del singlete es $\frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) + u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}$ y el del triplete es $\frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) - u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}$.
Se pueden escribir ambas simultáneamente como $\frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}$ para poder probar cosas a la vez para ambas.

- El valor esperado que piden calcular es:

$$\begin{aligned}\langle H_0 \rangle_{1s, nl} &= \left\langle \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \middle| H_0 \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \middle| [h(1) + h(2)] \frac{u_{1s}(\vec{r}_1)u_{nl}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2)u_{nl}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \right\rangle\end{aligned}$$

Interacción con campos estáticos

- Veremos la interacción de un átomo con un campo eléctrico (efecto Stark) y con un campo magnético (efecto Zeeman).
- En un lab podemos crear campos eléctricos y magnéticos mucho menores a los que siente el electrón de un átomo y entonces usar perturbaciones.

Efecto Stark

- Ponemos un campo homogéneo y uniforme $\vec{\epsilon}_0$. La energía clásica de interacción de un electrón con este campo está dada por:

$$E = -e\vec{\epsilon}_0 \cdot \vec{r}$$

- Para resolver el problema, añadimos esta energía al Hamiltoniano. Supondremos que tenemos resuelto el problema del Hamiltoniano del átomo sin campo, que tiene eigenfunciones u_i y eigenvalores E_i . Si aplicamos teoría de perturbaciones, el efecto del campo a primer orden sobre la energía está dado por el valor esperado del término de perturbación

$$E_i^{(1)} = -e\vec{\epsilon}_0 \cdot \int u_i^* \vec{r} u_i d^3\vec{r}$$

- Usamos ahora que el operador de Paridad conmuta con el Hamiltoniano no perturbado y se puede ver que las funciones de onda atómicas deben de ser eigenfunciones del operador de paridad.
- Los orbitales de un electrón son de la forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

- Para evaluar el efecto del operador de paridad sobre este orbital, vemos que bajo este operador ($P(\vec{r}) = -\vec{r}$), los ángulos cambian como $\theta \rightarrow \pi - \theta$ y $\phi \rightarrow \pi + \phi$.
Y se puede demostrar que $Y_{lm_l}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_{lm_l}(\theta, \phi)$.
Por lo que la paridad del orbital de un electrón es $(-1)^l$.
- Entonces, los orbitales con l par son pares (no cambian signo al aplicar el operador de paridad) y los orbitales con l impar son impares (sí cambian signo).
- La paridad de funciones multielectrónicas (que son productos de orbitales de un electrón) está dada por la paridad de $\sum_i l_i$.
- Se puede probar que la paridad de una capa cerrada es siempre par.

- El término que agregamos al Hamiltoniano por efecto del campo eléctrico externo es impar. Y para calcular las correcciones en energía por perturbación es necesario evaluar la integral de esta función multiplicada por $|u_i|^2$ que es siempre par. Por lo que hay que calcular la integral de algo impar y el resultado es cero.

- Por lo tanto, a primer orden la corrección de energía es 0.

- Necesitamos las correcciones a segundo orden de perturbación:

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{e^2 \vec{\epsilon}_0 \left| \int u_j^* \vec{r} u_i d^3 \vec{r} \right|^2}{E_i - E_j}$$

- Se vuelve un cálculo complicado.
- No abundaremos más en las cuentas, pero sí podemos concluir que el efecto Stark depende del cuadrado del campo eléctrico.
- Para el estado base, el numerador es siempre positivo y $E_i - E_j$ es siempre negativo, por lo que la corrección tira la energía hacia abajo.
- Todo esto sólo es válido si no existen dos estados casi degenerados que tengan paridades opuestas y que por consiguiente se mezclen por acción del campo eléctrico externo.
- En este caso, tenemos que usar teoría de perturbaciones casi-degenerada para un efecto Stark lineal. Esto se da por ejemplo entre los estados $2p_{1/2}$ y $2s_{1/2}$ del hidrógeno que están a penas separados por el corrimiento lamb.

Efecto Zeeman

- La interacción de un átomo con un campo magnético externo. Sabemos que hay una interacción magnética spin-órbita que da lugar a un desdoblamiento.
- El efecto de una interacción magnética externa adicional hace que agreguemos dos términos al Hamiltoniano.
- La interacción spin-órbita acopla los momentos angulares \vec{L}, \vec{S} para dar como resultado el momento angular total \vec{J} . Causa una precesión de \vec{L}, \vec{S} respecto a \vec{J} y su hamiltoniano se puede escribir como:

$$H_{so} = \zeta \vec{L} \cdot \vec{S}$$

- Con un campo magnético externo, los momentos \vec{L}, \vec{S} interactúan con el campo \vec{B} . En este caso el Hamiltoniano de interacción es:

$$H_Z = -\mu_B [\vec{L} + g_S \vec{S}] \cdot \vec{B}$$

con $g_S \simeq 2$ es la razón giromagnética.

- Ambas interacciones son muy pequeñas y se puede usar perturbaciones. Sin embargo, la interacción spin orbita es diagonal en la base $LSJM_J$ mientras que el de Zeeman es diagonal en LM_LSM_S .
- Por lo que se acostumbra tratar los dos límites por separado. Cuando $H_{SO} > H_Z$, se utiliza la base LSJ acoplada y una aproximación para tomar en cuenta el campo externo y se habla de *efecto zeeman*.
- Cuando $H_Z > H_{SO}$ se usa la base desacoplada LM_LSM_S , en la que la energía Zeeman resulta de la interacción por separado de \vec{L}, \vec{S} con el campo y resulta:

$$E_Z = -\mu_B [M_L + g_S M_S] B$$

luego se incluye el efecto SO calculado como perturbación.

Interacción con Radiación

Perturbaciones dependientes del tiempo

Hasta ahora hemos estudiado interacción con campos estáticos. Ahora nos interesa la interacción con campos oscilantes como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \hat{e} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

- Suponemos conocido el Hamiltoniano H_0 del átomo y resuelto. Esto es, conocemos las eigenfunciones y eigenvalores $\{\phi(\vec{r}, t), E_i\}$ tales que:

$$H_0 \phi_i(\vec{r}, t) = E_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) u_i(\vec{r})$$

donde escribimos explícitamente la eigenfunción ϕ_i como el producto de la exponencial dependiente del tiempo y la espacial u_i .

- Supongamos que tenemos un átomo de un electrón. El electrón interactúa con el campo eléctrico de la onda. La energía de interacción es:

$$V(\vec{r}, t) = -e \vec{E} \cdot \vec{r}$$

- Nos preguntamos el efecto de agregar este término al Hamiltoniano. Esto es, queremos resolver

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

donde el nuevo Hamiltoniano es $H = H_0 + V(\vec{r}, t)$.

- Para resolverlo, se usa la **teoría de perturbaciones dependiente del tiempo**.
 - Como la base $\{\phi_i\}$ (la solución al hamiltoniano original) es completa, se tiene que la solución al problema completo es:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_i c_i(t) \phi_i(\vec{r}, t)$$

- Sustituimos esta expresión en la ecuación de Schrodinger, lo que resulta en:

$$\sum_i c_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) V u_i = i\hbar \sum_i \dot{c}_i \exp(-\frac{i}{\hbar} E_i t) u_i$$

- Multiplicamos por u_j^* e integramos sobre todo el espacio. Definimos $V_{ji}(t) = \int u_j^* V(\vec{r}, t) u_i d^3 \vec{r}$. Resultando en:

$$\dot{c}_j = -\frac{i}{\hbar} \sum_i c_i \exp[-i \frac{E_i - E_j}{\hbar} t] V_{ji}(t)$$

Llamamos $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ y obtenemos una ecuación para la evolución temporal de los coeficientes c_i , que es totalmente equivalente a la ecuación de Schrodinger:

$$\dot{c}_j = -\frac{i}{\hbar} \sum_i c_i \exp(-i\omega_{ij} t) V_{ji}(t)$$

- Suponemos que a $t = 0$ el estado estaba en un eigenestado de H_0 , el n -ésimo. Esto implica que $c_n(0) = 1$ y que $c_i(0) = 0$ para todo $i \neq n$.

-
- Hacemos la aproximación de que nunca nos alejamos mucho de esta condición inicial. Es decir $c_i = \delta_{in}$ para todo tiempo posterior. Esto resulta en la ecuación diferencial:

$$\dot{c}_j = -\frac{i}{\hbar} \exp(-i\omega_{nj}t) V_{jn}(t)$$

Que se puede integral trivialmente como:

$$c_j(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(-i\omega_{nj}t') V_{jn}(t') dt'$$

Nos permite resolver de manera aproximada la ec de Schrodinger dependiente del tiempo, mediante los coeficientes de la expansión c_j . $|c_j(t)|^2$ es la probabilidad de encontrar al átomo en el estado j , que a tiempo $t = 0$ se encontraba en el estado n . Diremos entonces que $|c_j(t)|^2$ es la probabilidad de transición del estado n al j .

Aproximación Dipolar Eléctrica

Ahora sustituimos la expresión para $V(\vec{r}, t)$ y podemos calcular $V_{jn}(t)$ como:

$$V_{jn}(t) = -eE_0 \int u_j^* \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) u_n d^3\vec{r}$$

Suponemos que la onda está polarizada en la dirección x , esto es $\hat{\epsilon} = \hat{i}$ y por tanto $\hat{\epsilon} \cdot \vec{r} = x$. Por lo que $V_{jn}(t)$ queda como:

$$V_{jn}(t) = -eE_0 \int u_j^* x \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) u_n d^3\vec{r}$$

- Hacemos la aproximación $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$, que es válida (**aproximación dipolar eléctrica**). En ese caso, nos queda que:

$$V_{jn}(t) = -eE_0 x_{jn} \cos(\omega t)$$

donde:

$$x_{jn} = \int u_j^* x u_n d^3\vec{r}$$

- Podemos sustituir $V_{jn}(t)$ en la expresión para $c_j(t)$ y nos queda $c_j(t) = \frac{i}{\hbar} eE_0 x_{jn} \int_0^t \exp(-i\omega_{nj}t') \cos(\omega t') dt'$. Al resolver llegamos a que:

$$c_j(t) = -\frac{eE_0 x_{jn}}{2\hbar} \left[\frac{\exp[-i(\omega_{nj} - \omega)t] - 1}{\omega_{nj} - \omega} + \frac{\exp[-i(\omega_{nj} + \omega)t] - 1}{\omega_{nj} + \omega} \right]$$

Donde recordamos que ω es la frecuencia de la radiación EM y $\hbar\omega_{nj} = E_n - E_j$ es la frecuencia asociada a la diferencia de energías entre el estado inicial n y el final j .

Ejemplo:

- Supongamos que $E_n < E_j$. Por lo tanto $\omega_{nj} < 0$ y supongamos que la radiación $\omega \simeq |\omega_{nj}|$. Entonces uno de los denominadores es casi cero y ese término predomina:

$$c_j(t) = -\frac{eE_0 x_{jn}}{2\hbar} \frac{\exp[-i(\omega_{nj} + \omega)t] - 1}{\omega_{nj} + \omega}$$

Decimos que el átomo absorbe la energía EM y pasa a un estado superior.

- Si $E_n > E_j$ y $\omega_{j,n} \simeq \omega$, entonces cambian los roles de las fracciones y nos queda:

$$c_j(t) = -\frac{eE_0x_{jn}}{2\hbar} \frac{\exp[-i(\omega_{nj} - \omega)t] - 1}{\omega_{nj} - \omega}$$

Decimos que hubo una emisión estimulada por el campo de radiación.

- Si definimos $\Delta\omega = \omega - |\omega_{nj}|$, podemos tratar a los dos casos a la vez y llegar a que:

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 E_0^2 |x_{jn}|^2}{4\hbar^2} \frac{[\exp(i\Delta\omega t) - 1][\exp(-i\Delta\omega t) - 1]}{\Delta\omega^2} = \frac{e^2 E_0^2 |x_{jn}|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right)}{\left(\frac{\Delta\omega}{2}\right)^2}$$

- La probabilidad de transición es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico de la onda (proporcional a la intensidad).
- Es proporcional al cuadrado de x_{jn} .
- La función $\sin^2 /$ tiene un máximo pronunciado cuando $\Delta\omega = 0$, esto es, cuando la frecuencia de la onda EM es igual a la frecuencia angular entre los dos niveles de energía. Nos recuerda a la imagen de que la radiación produce transiciones entre dos estados siempre y cuando $\hbar\omega = E_a - E_b$.
- La proba de transición es máxima cuando se cumple esto. Sin embargo, pueden haber transiciones que no lo cumplan.

Fuentes no monocromáticas: Regla de Fermi

La mayoría de las fuentes no son monocromáticas. Digamos que la fuente produce radiación con densidad $\rho(\omega)d\omega$. Esto es, $\rho(\omega)d\omega$ es la energía por unidad de volumen entre las frecuencias ω y $\omega + d\omega$. Esta energía es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico,

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{\epsilon_0 |\vec{E}|^2}{2}$$

Por lo tanto, sustituimos $|\vec{E}|^2$ por $2/\epsilon_0 \rho(\omega)d\omega$ en la probabilidad. Entonces nos queda:

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |x_{jn}|^2}{4\hbar^2} \frac{2}{\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\frac{\Delta\omega}{2}t)}{(\frac{\Delta\omega}{2})^2} \rho(\omega)d\omega$$

Suponemos que $\rho(\omega)$ varía lentamente, por lo que podemos cambiarla por su valor en ω_{nj} y nos queda:

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |x_{jn}|^2}{2\hbar^2} \frac{\rho(|\omega_{nj}|)}{\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\frac{\Delta\omega}{2}t)}{(\frac{\Delta\omega}{2})^2} d\omega$$

Nos queda luego que:

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |x_{jn}|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \rho(|\omega_{nj}|) \pi t$$

Pero si la fuente no es monocromática, probablemente tampoco está linealmente polarizada, por lo que tenemos

$$|c_j(t)|^2 = \frac{e^2 |\vec{r}_{jn}|^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \rho(|\omega_{nj}|) \pi t$$

Finalmente, llegamos a la **regla de oro de Fermi**:

$$\frac{d|c_j(t)|^2}{dt} = \frac{e^2 |\vec{r}_{jn}|^2 \pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} \rho(|\omega_{nj}|)$$

Relación cuantitativa entre la tasa de transición en un sistema cuántico y la densidad de energía del campo que produce esas transiciones.

Átomos Multielectrónicos

Estos resultados se pueden aplicar a átomos con un electrón fuera de las capas cerradas.

Reglas de Selección

Vimos que la probabilidad de transición dipolar entre dos niveles es proporcional al elemento de matriz dipolar eléctrico

$$\vec{r}_{jn} = \int u_j^* \vec{r} u_n d^3\vec{r}$$

Hay transiciones en las que $\vec{r}_{jn} = 0$, en cuyo caso no hay transiciones dipolares eléctricas entre los estados j y n . Esto da lugar a las reglas de selección:

1. $\vec{r}_{jn} \neq 0$ sólo si u_j y u_n son de paridades opuestas.
2. El fotón tiene un momento angular $\vec{j}_\gamma = 1$. Por lo que debe de ser posible obtener el momento angular total del estado final al sumar un momento angular $\vec{j}_\gamma = 1$ al momento angular total del estado inicial.

Para átomos de un electrón (alcalinos o hidrogenoides) estas condiciones se traducen a:

$$\begin{aligned}\Delta l &= l_j - l_n = \pm 1 \\ \Delta m_l &= 0, \pm 1\end{aligned}$$

En átomos con más electrones hay dos tipos de reglas de selección. Unas son obedecidas estrictamente y son:

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

Por lo tanto, se tienen las reglas de selección:

$$\begin{aligned}\Delta L &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0\end{aligned}$$

- Qué pasa con los niveles de un átomo para los que $\vec{r}_{jn} = 0$? En estos casos la teoría que tenemos dice que no hay transición, pero sí la puede haber si consideramos transiciones cuadrupolares eléctricas.

Enfoque de mecánica estadística

- Einstein hizo un análisis estadístico de un conjunto de átomos dentro de un cuerpo negro, en equilibrio con el campo de radiación.
- Se considera que los átomos tienen dos niveles E_a, E_b con $E_a > E_b$ con una frecuencia $\hbar\omega_{ab} = E_a - E_b$.
- El principio de balance detallado nos dice que si los átomos están en equilibrio y la freq ω_{ab} de la radiación produce transiciones entre los estados a y b , debemos de poder aplicar las condiciones de equilibrio a los átomos y el campo de freq ω_{ab} . Esto es, la densidad de estados a esta frecuencia debe ser la que se obtiene de la expresión de cuerpo negro de Planck.
- Supongamos que tenemos N átomos, con N_a en a y N_b en b , $N = N_a + N_b$.
- El campo EM de freq ω_{ab} produce transiciones de absorción en las que un átomo del estado b pasa al estado a y de emisión estimulada en la que un átomo pasa de a a b y emite un fotón.
- Para considerar en equilibrio al sistema, es necesario considerar transiciones espontáneas de a hacia b que ocurren no estimuladas.

-
- Einstein supuso que las tasas de absorción y emisión estimulada son proporcionales a $\rho(\omega_{ab})$, algo a lo que nosotros llegamos. Entonces, las tasas son:

- Absorción: $N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab})$
- Emisión estimulada: $N_a B_{ab} \rho(\omega_{ab})$
- Emisión espontánea: $N_a A_{ab}$

- Entonces, la tasa de cambio de la población en b está dada por:

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab}) + N_a B_{ab} \rho(\omega_{ab}) + N_a A_{ab}$$

y la tasa de cambio del estado a es:

$$\frac{dN_a}{dt} = N_b B_{ba} \rho(\omega_{ab}) - N_a B_{ab} \rho(\omega_{ab}) - N_a A_{ab}$$

- En equilibrio las cantidades no deben de cambiar, por lo que podemos igualar a 0, esto nos lleva a:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{B_{ba} \rho(\omega_{ab})}{B_{ab} \rho(\omega_{ab}) + A_{ab}}$$

Pero en equilibrio, la relación N_a/N_b está dada por la relación de Boltzmann $\exp(-\frac{\hbar\omega_{ab}}{kT})$, lo que nos lleva a:

$$\rho(\omega_{ab}) = \frac{A_{ab}}{B_{ba} [\exp(\frac{\hbar\omega_{ab}}{kT}) - 1]}$$

Pero ρ está dado por la expresión de Planck: $\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 [\exp(\frac{\hbar\omega_{ab}}{kT}) - 1]}$, lo que nos lleva a que:

$$\begin{aligned} \frac{A_{ab}}{B_{ba}} &= \frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3} \\ \frac{B_{ab}}{B_{ba}} &= 1 \end{aligned}$$

- Pero por la regla de oro de Fermi, tenemos que:

$$\begin{aligned} B_{ba} &= B_{ab} = \frac{e^2 |\vec{r}_{ab}|^2 \pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} \\ A_{ab} &= \frac{\omega_{ab}^2 e^2 |\vec{r}_{ab}|^2}{3\pi \epsilon_0 c^3 \hbar} \end{aligned}$$

1 Moléculas

Moléculas de hidrógeno

Dos núcleos y un electrón H_2^+

- Dos protones separados una distancia R y un electrón, el hamiltoniano es:

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right]$$

- Si consideramos a los protones fijos, nos queda:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right]$$

- Si $R \rightarrow \infty$, sabemos que el electrón se encuentra localizado en uno de los protones. Tomamos como función de onda el estado $1s$ en una superposición del protón a y b .

$$\psi(\vec{r}) = c_a\phi_{1s}(a) + c_b\psi_{1s}(b)$$

Donde cada una de estas está normalizada. La norma de la función de onda es:

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 dV = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S$$

donde $S = \int \phi_{1s}(a)\phi_{1s}(b)dV$ es la **integral de traslape**.

- Queremos el principio variacional para obtener los mejores valores de c_a y c_b . Es decir, los coeficientes

$$c_a, c_b \text{ tales que } \varepsilon = \frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int |\psi|^2 dV} \text{ sea mínimo.}$$

Resulta que $\int \psi H \psi dV = c_a^2 \alpha + 2c_a c_b \beta + c_b^2 \alpha$.

Donde $\alpha = \int \phi_a H \phi_a dV = \int \phi_b H \phi_b dV$ y $\beta = \int \phi_a H \phi_b dV = \int \phi_b H \phi_a dV$.

El denominador es $c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S$.

- Luego, resulta que el mínimo de ε se consigue cuando:

$$c_a(\alpha - \varepsilon) + c_b(\beta - S\varepsilon) = 0$$

$$c_a(\beta - S\varepsilon) + c_b(\alpha - \varepsilon) = 0$$

que son las **ecuaciones seculares**.

- Resulta que las energías son:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Y los coeficientes siguen $c_{b\pm} = \pm c_{a\pm}$

Por lo tanto, las funciones de onda son:

$$\psi_{\pm} = N(\phi_{1s}(a) \pm \phi_{1s}(b))$$

donde N normaliza.