

Fórmules útils

1. Oscil·lador harmònic: operadors i estats

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger) \quad p = -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a - a^\dagger)$$

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

2. Teoria de pertorbacions:

$$\text{Primer ordre: } (\delta E_n)_V^{(1)} = \langle n|V|n\rangle$$

$$\text{Segon ordre: } (\delta E_n)_V^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n|V|k\rangle|^2}{E_n - E_k}$$

3. Moment angular i armònics esfèrics

$$L_\pm Y_{lm} = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}Y_{l, m \pm 1} \quad L_\pm = L_x \pm iL_y$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}; \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\phi} \sin \theta;$$

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

$$Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{l,m}^*$$

4. Funcions radials àtom hidrogenoide

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{2,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{3,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2(Zr)^2}{27a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{3,1}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

Fórmulas

①

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-x^2} dx = \rho\left(\frac{n+1}{2}\right) ; \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} ; \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$$

$$\rho(1/2) = \sqrt{\pi} ; \rho(n) = (n-1) \rho(n-1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\alpha^{(n+1)/2}} \cdot \rho\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = \rho(n+1) = n! ; \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha^{n+1}} \cdot n!$$

$$\psi'(a+\varepsilon) - \psi'(a-\varepsilon) = \frac{2mg}{\hbar^2} \psi(a) \rightarrow \text{Discontinuidad tipo } \delta$$

Matrices

Identidad de Parseval $I = |e_i\rangle\langle e_i|$

Cambio base

$$|\tilde{e}_j\rangle = \underbrace{\langle e_i | \tilde{e}_j \rangle}_{\text{Bos}} |e_i\rangle$$

Operador

$$O_{ij} = \langle e_i | O | e_j \rangle$$

↓
Otra base:

$$S|\psi\rangle = |\psi\rangle \rightarrow \text{busco } \tilde{S}|\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle = \text{Bos}|\psi\rangle = \text{Bos}S|\psi\rangle$$
$$\tilde{S}|\tilde{\psi}\rangle = \text{Bos}S\text{B}_{10}|\tilde{\psi}\rangle$$

$$\hookrightarrow \tilde{S} = \text{Bos}S\text{B}_{10} \rightarrow \text{operador } S \text{ expresado en una nueva base}$$

Paridad

$\mathcal{P}\psi(x) = \psi(-x)$

$\mathcal{R}(x) = \mathcal{R}(-x)$ si V simétrico

en 1D \rightarrow E.L. no degenerados, paridad definida

$\mathcal{R}\psi_E(x) = E\psi_E(x)$

\rightarrow l. indep. \rightarrow base

$\mathcal{R}\psi_E(-x) = E\psi_E(x)$

$\psi_E = \begin{cases} \psi_E(x) + \psi_E(-x) \text{ par} \\ \psi_E(x) - \psi_E(-x) \text{ impar} \end{cases}$

T. 7 - OSCILADOR ARMÓNICO

• Analítico

$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\beta - \xi^2)\psi(\xi) = 0$

$-\xi^2 \gg \beta \rightarrow \sim e^{-\xi^2/2} \Rightarrow \psi(\xi) \sim H(\xi)e^{-\xi^2/2}$

$\rho = \frac{k^2}{2m} \frac{1}{\omega}$

$\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH}{d\xi} + (\beta - 1)H = 0$

Ec. de Hermite

(serie potes)

\rightarrow truncar $\beta = 2n + 1 \rightarrow E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$

H_n : polinomios de Hermite, paridad definida (n)

$H_0 = 1$
 $H_1 = 2\xi$

$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nm}$

$\psi_n(x) = \left(\frac{1}{2^n n!}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} H_n(\sqrt{\alpha} x)$



• Algebraico

$\frac{1}{2m} [p^2 + m\omega^2 x^2] \psi = E \cdot \psi$

Operadores $a_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} [m\omega \hat{x} \mp i\hat{p}] = (a_{\mp})^{\dagger}$, $[a_-, a_+] = 1$

a_+ operadores creación a_- destrucción/aniquilación

$\hbar\omega(a_+ a_- + 1/2)\psi = E\psi$, $\hbar\omega(a_- a_+ - 1/2)\psi = E\psi$

$a_- \psi_0 = 0 \rightarrow \hat{H}\psi_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \psi_0$, $\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$, $\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a_+)^n \psi_0$

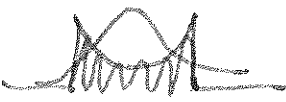
$a_+ \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}$, $a_- \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1}$

$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a_+ + a_-)$, $\hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a_+ - a_-)$

$\langle \hat{x} \rangle_n = 0$ en estado estacionario
 $\langle \hat{p} \rangle_n = 0$ en estado estacionario

Probabilidad

Pelas $dx = \frac{2 dx/b}{T} \rightarrow P_{clas} = \frac{\omega}{\pi\omega} = \frac{1}{\pi\sqrt{A^2 - x^2}}$



coinciden $n \rightarrow \infty$

Teorema del Virial

$\langle T \rangle_{clas} = \frac{1}{T} \int_0^T f(x) dt$

$\langle x \rangle_{cl} = \langle p \rangle_{cl} = 0$, $\langle x^2 \rangle_{cl} = \frac{E_{cl}}{m\omega^2} \frac{A^2}{2}$; $\langle p^2 \rangle_{cl} = \frac{1}{2} m\omega^2 A^2 = m\omega^2 E_{cl}$

• En OA, E en promedio

• En FA se cumple $\langle x \rangle = 0$

se reparte x igual entre T y V en estados estacionarios:

$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n = \frac{E_n}{2}$

To 8 - MODELOS DE MOLECULAS

2x Pozo

$H_2^+ \rightarrow$ 2x pozo de potencial, estados ligados

V_{0b} : volumen de interacción $= g = \frac{t^2}{2m} \left(\frac{\lambda}{a}\right)$



\rightarrow Parid definida

Sols. pares $\rightarrow \rho + \rho \tanh \rho a = \frac{\lambda}{a}$, \exists sol. $\rho_p = \frac{\sqrt{\lambda}}{a}$, $\rho_0 < \rho_p < 2\rho_0$
 orbital enlazante

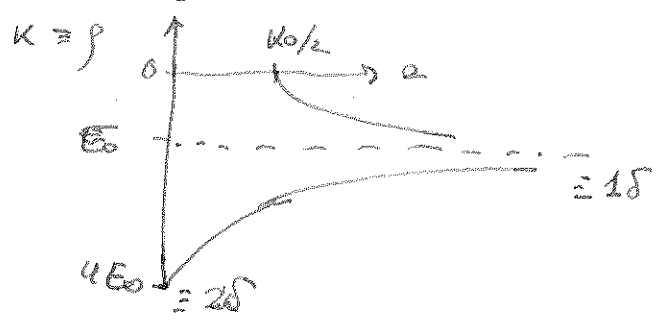
$x a \rightarrow 0, \lambda \rightarrow 0, \rho_p \rightarrow 0, \rho_0$ fijo, $\rho_p = 2\rho_0$ (2 δ s juntas), $E_p = 4E_0$
 1 δ 2 δ interacción

$x a \rightarrow \infty, \lambda \rightarrow \infty, \rho_p \rightarrow \infty \rightarrow$ 1 δ sin solapad, $\rho_p = \rho_0$
 $V_a + V_b$

Sols impares $\rightarrow \coth \rho a = \frac{\lambda}{\rho a} - 1$, \exists sol si $\lambda > 1$, $\rho_i = \frac{\sqrt{\lambda}}{a} < \rho_0 = \frac{\lambda}{2a}$
 $x a \rightarrow 0, \lambda \rightarrow 0, \exists \psi_s, \delta$ juntas \rightarrow no \exists sol. impares



$x a \rightarrow \infty, \lambda \rightarrow \infty, \rho = E_0 = 2$ pares
 $\psi_i(a \rightarrow \infty) \rightarrow$ mas estables
 $\psi_p(a \rightarrow 0)$

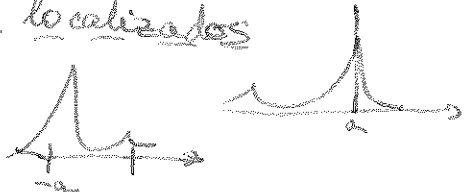


Aproximad Born-Oppenheimer, 2 protones, $V(a) = \frac{e^2}{2a} \Rightarrow$
 \exists minimo, $2a = 1,06 \text{ \AA}$, $E_{ligad} = 16,3 - 13,6 = 2,7 \text{ eV}$ Enlace covalente
 $6E = -16,3 \text{ eV}$

Estados moleculares localizados

$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_i + \psi_p)$

$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_p - \psi_i)$



$\langle x \rangle \approx a$

$\langle x \rangle \approx -a$

no son sols estacionarias, no propias de H

\rightarrow oscila entre ψ_1 y ψ_2 con $T = \frac{2\pi}{E_i - E_p}$, $P_1(t) = \cos^2 \omega t$, $\Delta E \rightarrow \omega t$
 $P_2(t) = \sin^2 \omega t$

Amonaco en un campo electrico

MASER
 microwave



$\vec{\mu} \cdot \vec{E}$

solo ves estructura si localizada

$\begin{pmatrix} E_p & \\ & E_i \end{pmatrix} \rightarrow$ cambio de base $\rightarrow \begin{pmatrix} E_0 & -\frac{1}{2} \Delta E \\ -\frac{1}{2} \Delta E & E_0 \end{pmatrix} \rightarrow$ aplica \vec{E} en direcciones 1-2

$\begin{pmatrix} E_0 + \mu E & -\frac{1}{2} \Delta E \\ -\frac{1}{2} \Delta E & E_0 - \mu E \end{pmatrix} \rightarrow$ $E \gg 1 \rightarrow$ comunicados en est. estacionarios
 \rightarrow diagonalizar: $E \approx E_0 \pm \left(\frac{1}{2} \Delta E + \mu^2 \frac{E^2}{\Delta E} \right)$

$\Delta E' = \Delta E + 2 \frac{\mu^2 E^2}{\Delta E} \rightarrow$ liga + enlaces anticu., $\vec{E} = -\nabla E = \vec{r} \mu^2 \frac{\nabla E^2}{\Delta E}$

separados ψ_i, ψ_p , cages ψ_i , desexcitacion entre ψ , adt $E(\omega), \omega \approx \omega_0 \rightarrow$ resonancia MASER

T. 3. POTENCIALES PERIÓDICOS (teoría de bandas) (3)

Modelo de Kronig-Penney

$$V(x+a) = V(x)$$

crystal, e^- libres

$$\psi(x+na) = e^{ik(na)} = e^{ika} e^{ikx} \rightarrow |\psi(x+na)|^2 = |\psi(x)|^2 \rightarrow \text{observables coinciden}$$

$$A_{n+1} = e^{i\phi} A_n, \quad \psi(R_{n+1}) = \psi(R_n) \cdot e^{i\phi} \rightarrow \text{periodicidad de valores esperados}$$

$$\cos\phi = \cos ka + \frac{\lambda}{2ka} \sin ka$$

$$\equiv \text{Teoría de Bloch}$$

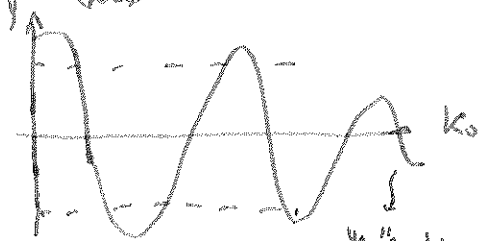
$$\psi(x+a) = \psi(x) \cdot e^{ika}$$

$$\phi: \psi(R_n + N) = \psi(R_n) \rightarrow \text{condición extra}$$

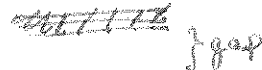
$$e^{i\phi N} = 1 \rightarrow \phi = \frac{2\pi m}{N} \rightarrow \phi \text{ cuantizado}$$

$\phi = q \cdot a$, $q \equiv n$ de ondas del e^- en una caja de tamaño Na

$$q = \frac{2\pi}{Na} m \quad \text{modo cuantizado del } e^-$$



→ estructura de bandas



zona permitida, continua

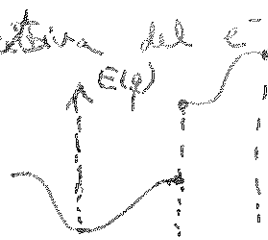
Esquema de bandas de un cristal

discretas

$q \equiv$ modo efectivo, con masa efectiva del e^- en cristal

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq}, \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$

se anula en extremo banda



no bandas depende de λ

Campo eléctrico externo F

$$\frac{dE}{dt} = F \cdot v_g$$

$$\frac{d(\hbar q)}{dt} = F \rightarrow a_q = \frac{dq}{dt} = \left(\frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dq^2} \right) F \quad \text{aceleración efectiva}$$

masa efectiva $m^*(q) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dq^2}$

$m^* < 0$ → se comporta como carga positiva
 $m^* > 0$ → partícula libre



banda de conducción

juntamos átomos, e^- libres, llenare banda de conducción, λ dos $\ll E$

$\Delta E_{gap} \rightarrow$ aislante

tamaño gap → mejor o peor aislante

conductor → alto calor específico

banda superior no llena, o.s. estados, si muy llena, $\frac{1}{m} < 0$, se frena e^- , mal conductor

semiconductor

gap pequeño, calor lo hace saltar (arriba vacío)

estructura bandas con libre propiedades eléctricas, térmicas

PROBLEMAS 3D

T.10

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x,y,z) \right) \psi(x,y,z)$$

Cartesianas: $-\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E, \psi = xyz; \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k_x^2 \psi = 0$

↳ Partícula en caja $\psi_{n_x n_y n_z} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$
 $E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{n_x \pi}{a} \right)^2 + \dots \right) \rightarrow$ hiperboloide fundam: (1,1,1)

Esféricas:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$$\Omega Y = \alpha Y$$

↳ $m \neq 0$ angular orbital

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$L_i = \epsilon^{ijk} x_j p_k, [L_i, L_j] = i \hbar \epsilon_{ijk} L_k \quad \text{No conmutan}$$

$$\left(\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} \right) \psi = (E - V(r)) \psi, L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad L_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Tod potenciales centrales my parte angular $\psi = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$

$$L^2 Y_l = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \phi)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \rightarrow \Phi(\phi) = e^{im\phi}, \Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \rightarrow m \in \mathbb{Z}$$

$$L_z \Phi(\phi) = m \hbar \Phi(\phi) \rightarrow \Theta v = \lambda v \rightarrow L_z \text{ cuantizado}$$

Ec. Legendre en Θ , finitas si $\alpha = l(l+1), |m| \leq l$

$$P_l(x) = P_l^m(\cos \theta); P_l^m(P_e), P_0 = 1; P_1 = x; P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1); P_3 = \frac{1}{2}(\sqrt{3}x^3 - 3x)$$

$$\int_{-1}^1 dx P_l(x) P_l'(x) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$$

$$P_l(-x) = P_l(x) \cdot (-1)^l$$

$$Y_{lm} = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$



$$\cos \beta = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} \rightarrow \max \frac{l}{\sqrt{l(l+1)}} \neq 1$$

Armónicos esféricos

$$\int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) d\phi Y_{lm}^* Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi) \quad L_{\pm} = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{l, m \pm 1}$$

$Y_{00} \rightarrow$ esfera

$P \infty \delta \delta$

$\{L_+, L_-\}$ Base de Cartan

$|Y_{20}|^2 \rightarrow$ orbital π

$|Y_{21}|^2$

$|Y_{22}|^2$

Oscilador armónico 3D isotrópico

$V = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$ → si anisótro → separa de variables

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Psi) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \Psi = (E - V(r)) \Psi$$

$\Psi = R(r) Y(\theta, \phi)$

Barrera centrífuga

unid. con ψ en 0

$u = r R$

• Barrera en 0 → todas R se anulan → $\partial^2 u$, $u \sim r^{l+1}$

• Coulomb $\sim 1/r$

$k = \frac{2mE}{\hbar^2}$

$R \sim r^l e^{-\frac{1}{2} k r^2}$

• $r \rightarrow \infty$ sin Coul. → sacos E

→ Partícula libre → f. esféricas de Bessel, Neumann, Hankel $h_e^{(n)} = j_e + i n_e$
 $h_e^{(n)} = -$

Laguerre, $E_{nl} = (2n + l + 3/2) \hbar \omega$ → degenera!

$l, n = 0, 1, \dots$

• sol. general → quitas irreg

↳ es normalizable

↳ incorporas comportas asintót ka f dominen extremos

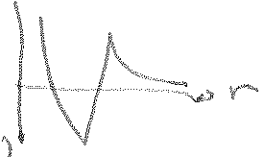
↳ resuelves EDO en serie → tabulada

↳ te quedas con sol. regular

↳ analitas o converge → exigis truncas → da cuantiza

Pozo cuadrado 3D

$V(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$



① $r \leq a$ $R(r) = A j_l(kr)$

$r \geq a = B j_l(ipr) + C h_e^{(1)}(ipr) \rightarrow$ é xa q converge $j_l \sim \sin$ cos

$= B' h^{(1)}(ipr)$

② $r > a$

① $e^{-\kappa r}$

Caja esférica ∞

$A j_l(x_a) = 0 \rightarrow$ ceros de la función de Bessel

nota espectroscópica.

- n = l
- # = $l \pm s$
- 1 = p
- 2 = d

T. 12 - ÁTOMO DE HIDRÓGENO

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

$$\int |\psi|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

$$H = H_1 + H_2 + H_{12} \rightarrow \text{c. variable en } \vec{R} = \frac{1}{m_1 + m_2} (m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2)$$

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$M_{\text{total}} \text{ del sistema } \vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$$

$$M_{\text{relativo}} \vec{p} = \frac{1}{m_1 + m_2} (m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

2 masas \rightarrow 2 f.d.c., una con M_{total} , otra con μ

lo reduces a libre (CM) + V

Modelo capas, Fís. Átom. \rightarrow Ley de Moseley

\rightarrow my parte angular

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u(r) = 0$$

$E = E_{\text{relativa}}$



$E > 0$ orbitas de escape

$E < 0$ " cerradas

$$a \approx \text{radio de Bohr} = \frac{\hbar^2}{2e^2 \mu}$$

$$\rho = \frac{2r}{a}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 \mu}$$

$$v = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-E}}$$

$$r \rightarrow \infty, r \rightarrow 0 \rightarrow v = n = nr + l$$

$$\Rightarrow E_{nl} = -\frac{1}{2} \mu \left(\frac{Ze^2}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{1}{n^2}$$

\rightarrow degeneración $n = 1, 2, 3, \dots$
" $n^2 = \sum (l+1)$ estados

$$= \frac{1}{n^2} \frac{1}{2n}$$

$n=1, l=0 \rightarrow$ est. fund. Bohr \neq x_{q} $l_{\text{min}} = 1$

Bohr \neq x_{q} $l_{\text{min}} = 1$

$$\frac{v_{\text{Bohr}}}{\langle v \rangle_{n, l_{\text{max}}}} = \frac{n^2}{n^2 + 1/2}$$

$$l = 0, \dots, n-1, -l \leq m \leq l$$

$l = l_{\text{max}} = n-1 \rightarrow$ no tienen nodos

$$\frac{1}{\lambda} = R_A \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Lyman
Balmer
Paschen
Brackett
fund

salvo en origen (todos excepto $l=0$ $r=0$)

$R_{nl} \rightarrow$ polinomio grado $n-1$

$$\frac{(\Delta r)_{n, n-1}}{\langle r \rangle_{n, n-1}} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}}$$

$n \rightarrow \infty$
dib. clásicos

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi = H \psi \quad H = T + V$$

$$u = rR, \int dr r^2 R^2 d\Omega \int_{\text{Vol}} \psi^2 = 1$$

$$u \sim r^{l+1} e^{-\frac{1}{2} \rho r}$$

$$e^{-\frac{\rho}{2} r} \rightarrow \rho = n \rightarrow \text{orbitales + alejados, - ligados} \rightarrow \tilde{a} = n^2 a_0$$

Degeneración $\left\{ \begin{array}{l} \text{accidental } \times \text{ ser } V \text{ esférica, no depende } \rho, \mu \\ \text{particular } \times \text{ } V_{\text{orbital}}, \text{ no depende de } l \end{array} \right.$

\rightarrow xa cualquier átomo hidrogenoide

resto átomos: multielectrónicos \rightarrow H separable en sumas, $E_{\text{min}} \neq N E_0$
 \rightarrow 2 e^- en la naturaleza con el my estado \times p.p.o. Pauli

T. 12 - PERTURBACIONES ESTACIONARIAS

(7)

perturbación

$$H = H_0 + \lambda V$$

$$H_0 \psi_n = E_n \psi_n$$

$$H \psi_n = E_n(\lambda) \psi_n$$

$$(H_0 + \lambda V) N(\lambda) \left\{ \psi_n + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \psi_k + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} \psi_k + \dots \right\}$$

$$= (E_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (N(\lambda)) (\psi_n + \dots)$$

$$E_n^{(1)} = \langle V \rangle_n$$

$$C_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \psi_m | V | \psi_n \rangle}{E_n - E_m}$$

$$N(\lambda) = 1$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{n \neq k} \frac{|\langle \psi_n | V | \psi_k \rangle|^2}{E_n - E_k} \dots$$

• Caso degenerado

$$H_0 \psi_n = E_n \psi_n \quad (n = 0, 1, \dots)$$

$$E_n^{(1)} \alpha_i = \sum_j \langle \psi_n^i | V | \psi_n^j \rangle$$

→ diagonalizar, autovectores
autovalores

↳ ΔV corrige energía en estado |n⟩

Método variacional

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

$$\psi = \sum c_n \psi_n$$

$$\frac{\langle H \rangle}{\langle 1 \rangle} = \frac{\sum |c_n|^2 E_n}{\sum |c_n|^2} > \frac{(\sum |c_n|^2) E_0}{\sum |c_n|^2} = E_0$$

$$\frac{\delta(E(\psi))}{\delta(\psi)} = 0 \quad \rightarrow \text{parametrizar, buscar familia adecuada}$$

puede salir bien E y no ψ

estado excitado, > E, encontrar imponiendo parís, algo que no tenga el fundamental

T. 13 - INTERACCIÓN CON EL CAMPO EM.

$\vec{M} = I \cdot S \cdot \hat{n} \times \vec{B}$, $\vec{\mu} = I \cdot S \cdot \hat{n}$ *Mos magnético*, $\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}$, $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

$\frac{dS}{dt} = \frac{L}{2m}$ $\rightarrow \vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$ *dinámico*

$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{L}$, $\Omega = \frac{e}{2m} B$ *frecu. de Larmor*

$\vec{F} = (\vec{\mu} \cdot \nabla) \vec{B}$

$\langle \mu^2 \rangle = \left(\frac{e\hbar}{2m}\right)^2 k^2 \frac{l(l+1)}{2} = \mu_B^2 g_e^2 \frac{l(l+1)}{2}$ $\langle \mu_z \rangle = -\frac{e\hbar}{2m} \frac{l(l+1)}{2} \cdot m = -\mu_B g_e m$

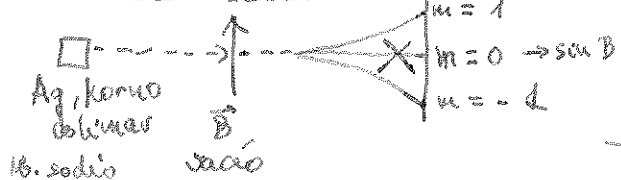
$\vec{\mu} = -\mu_B g_e \frac{\vec{L}}{\hbar}$ $g_e \approx 2$

$H_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \rightarrow \langle H \rangle = \frac{A}{n^2} + Bm$



Fraunck-Hertz $\rightarrow 4.9 eV$, colisión inelástica

Stern Gerlach



$F_z = m \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z}$ \rightarrow *níveis cuantizados* \neq *no contínuo*

separa controlada x B

\rightarrow *pero no encuentras m=0*

$1e^-$ en capa s $\rightarrow m=0, l=0 \rightarrow$ no debería desviarse \rightarrow se ven 2 picos simétricos y nada en 0

$2l+1$ estados $\leftrightarrow n^2$ par de picos \rightarrow el semicentero?

1922 S-G; 1925 Uhlenbuech - Gdd.; 1927 Phipps - Taylor \rightarrow hidrógeno

- en H^2 + claro xq sabes q $l=0$ (T baja), $m=0$, esperas que pico central

\hookrightarrow se divide en dos $\rightarrow \mu_{extra}$

Esplín del e^-

$\vec{\mu}_s = -\mu_B g_s \cdot \vec{S}$ \rightarrow *Mos magnético anómalo del e^-* $\vec{\mu}_e = -\mu_B g_e \vec{L}$ $\vec{\mu} = \mu_B (g_e \vec{L} + g_s \vec{S})$

$\langle \mu^2 \rangle_{s m_s} = \mu_B^2 g_s^2 S(S+1)$ $\rightarrow S = 1/2, m_s = \pm 1/2$ *sin pasar x 0*

$\langle \mu_z \rangle_{s m_s} = -\mu_B g_s m_s$ $g_s = 2$

$\Delta E = -\mu_s B$, $F_z = -\frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_B g_s m_s$

$\uparrow \downarrow$ $1s^1, 1s^2$ $\rightarrow 2n^2$ estados \rightarrow *tabla periódica coincide Balmer ou B*

$[S_x, S_y] = i\hbar S_z$ $S = 1/2$ *xa fermiones*

$\Psi_{n l m_s} = \Psi_{n l m} \otimes \mathcal{R}_{s m_s} = \Psi_{n l m}(\vec{r}) \cdot \chi_{1/2 m_s}$, $\chi_{1/2 1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$; $S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$; $S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\chi_{1/2 -1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

\hookrightarrow *matrices de Pauli*

$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ $S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $S_{\pm} |s m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s \pm 1) - m_s(m_s \pm 1)} |s m_s \pm 1\rangle$

$\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$

Interacción espín órbita (campos magnéticos)

$H_s = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$ → x campos magnéticos dentro del átomo

Precesión de \vec{J} como \vec{L}

$\Delta E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = \frac{195}{2} \frac{e\hbar}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} \sim \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r^3}$ (Thomson 1926)

$\langle \vec{S} \cdot \vec{L} \rangle \sim \hbar^2$, $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{l=2} \sim \frac{1}{(300)^3}$ → $\Delta E \sim 10^{-5} \text{ eV}$ → Estructura fina

$V_{so} \sim \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{\hbar^2}{r^3}$

→ fórmulas semirelativistas → my orden de corrección $\sim \alpha^4 Z^4$

→ $E(n, l)$ → rompes degenera

$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ Mo ϕ angular total

$[L_i, S_j] = 0$ p μ en ψ_{lm}

$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$ → Composición de mo ϕ angular

$E_{tot} = E_n + E_{so} + E_{rel}$

Estructura hiperfina

- interacción \vec{B}_{nucleo} con $\vec{\mu}_e$ → fina

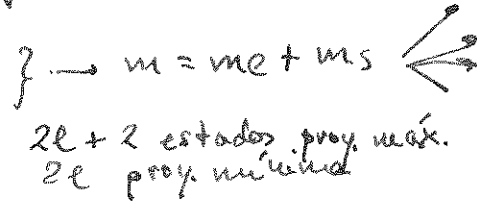
- " \vec{B}_e con $\vec{\mu}_n$ → hiperfina $\mu_p \sim \frac{\mu_e}{2000}$

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

$J^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle$

$J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$

$J_z = L_z + S_z$



$l + 1/2$ alineaz
 $-l - 1/2$ antialineaz
 proy. máx. máx.

total: $4l$

$l=1 \rightarrow \begin{pmatrix} 3/2 \\ 1/2 \\ -1/2 \\ -3/2 \end{pmatrix}$

→ $j = l \pm 1/2$ → 2 ángulos!
 (proyecc. + altura $m \rightarrow j'$)

$[L, S] = 0$ → cambio base

$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$, $j = l \pm 1/2$

proyecciones se suman o se restan
 vector nueva entero sobre eje de medida, conocerías l a la vez, $l \pm 2$

$[J_x, J_y] = i\hbar J_z$

$g_p = 2 \times 2,79$, $g_n = -2 \cdot 1,81$

$H \sim \vec{\mu}_I \cdot \vec{I}$ \vec{I} : Mo ϕ magn. protón

$I \rightarrow 1/2$
 $S \rightarrow 1/2$

$\vec{F} = \vec{I} + \vec{S} \rightarrow S \cdot I = \frac{1}{2} (F^2 - I^2 - S^2)$

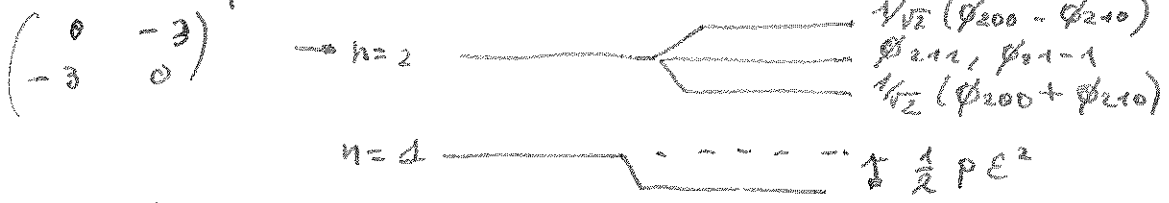
$f \begin{cases} 2 & \text{si suman} \\ 0 & \text{si restan} \end{cases}$

⇒ desdoblaz en 2 niveles, Lambdshift $\lambda = 2,4 \text{ cm}$

$\frac{1}{4}$ terómetro, onda universo

Efecto Stark

- campo eléctrico sobre átomo hidrogenoide
- sustancia con polarizabilidad permanente $H_E = -\vec{d} \cdot \vec{E}$
- Teoría perturbada $H_E = -d_{ind} E$ $\vec{d}_{ind} = \frac{1}{2} p \cdot \vec{E}$



- desplazamiento central muy fino, si se ve desdoblado en tres líneas Lyman
- $\Delta E \propto E \rightarrow$ controlas separación niveles

Efecto Zeeman

- $j = l \pm 1/2$
- sometes al átomo a un campo magnético externo
- $H_B = -\frac{e}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \rightarrow B_z \rightarrow H_B = -\mu_B (L_z + 2S_z) \approx 10^{-6} eV$ si $B \ll 1$
- T.P. respecto a estr. fina, $\Delta E_B = \mu_B B m_j (1 + \frac{1}{2l+1})$
- $l = 0 \rightarrow j = 1/2$ (3 p/2, 2 rayas $\rightarrow 10$)
- $l = 1, l = 0 \rightarrow j = 1/2$ (3 p/2, 2 rayas $\rightarrow 10$)
- rompimiento degeneración en m_j
- \rightarrow Stark + Zeeman \rightarrow todos niveles

Efecto Paschen-Back

- campos grandes, corrección orden $\frac{1}{2} E_{fine} \rightarrow$ no T.P.
- $H = H_0 + H_B$
- $\frac{\mu_B B}{\hbar} \langle \psi | L_z + 2S_z | \psi \rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} (m_l + 2m_s)$
- $2s2p$ and $1s$ energy level diagrams showing splitting into $m_l = m_s$ and $m_l = -m_s$ states.

Partículas idénticas T. 14

- indistinguibilidad

$$H(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

- $H\psi = E\psi \rightarrow \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \phi(\vec{r}_2) \rightarrow P \rightarrow$ no cambia E

- $H(P\psi) = P(H\psi) = E P\psi \rightarrow$ degeneración de intercambio

- $n!$ soluciones, tantas como elems del grupo simétrico

↳ restringes por Postulado de simetría

en la naturaleza sólo aparecen ψ s simétricas o antisimétricas

Principio de conexión espín-estadística

↳ fermiones espín semientero \rightarrow necesaria ϕ antisimétrica \rightarrow estad. Fermi-Dirac
↳ bosons " entero \rightarrow " simétr. \rightarrow Bose-Einstein

$$\psi_f(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1) \psi_f(\vec{r}_2) \neq 0$$

to 2 grados: $\psi_1(\alpha) \psi_2(\beta) = \psi_1(\beta) \psi_2(\alpha) \frac{1}{\sqrt{2}}$

en todos los grados de libertad

Grados de espín singlete y triplete

$$| \frac{1}{2} m_a \rangle \otimes | \frac{1}{2} m_b \rangle = \sigma_{m_a m_b} \quad m_{\text{total}} \quad \vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \otimes | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle$$

$$\chi_{S=1} \quad m \begin{cases} 1 & m=1 \rightarrow \sigma^+ + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ 0 & m=0 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma^+ - \sigma^-) \\ -1 & m=-1 \rightarrow \sigma^- - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \end{cases} \quad \text{triplete} \rightarrow \chi \text{ simétrico}$$

$$\chi_{S=0} \quad m=0 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma^+ - \sigma^-) \quad \text{singlete} \rightarrow \chi \text{ antisimétrico}$$

$$\phi_{ab}^S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1))$$

$$\phi_{ab}^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1))$$

Triplete $\rightarrow \phi$ antisimétrico

Singlete $\rightarrow \phi$ simétrico

$\psi(1,2) = -\psi(2,1) \rightarrow$ x separado χ, ϕ

$$S^2 \chi_{11} = 2\hbar^2 \chi_{11} \quad S^2 \chi_{10} = \hbar^2 \chi_{10} \\ S^2 \chi_{1-1} = 2\hbar^2 \chi_{1-1} \quad S^2 \chi_{00} = 0 \chi_{00}$$

$$\text{Triplete} \begin{cases} \chi_{11} = \chi_+ \chi_+ \\ \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+ \chi_0 + \chi_0 \chi_+) \\ \chi_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0 \chi_- + \chi_- \chi_0) \end{cases}$$

$$\text{Singlete} \quad \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+ \chi_- - \chi_- \chi_+)$$

↳ espín 0, si no se anula total, si = 1 \rightarrow 1 fund, 1 excitado

2 partículas en estado fundamental

Fuerzas de intercambio

→ efectos masidramáticos observables

Triplete $R_{antisim} \rightarrow$ probabilidad juntarse $l y 2 \approx 0 \rightarrow$ "fuerza" repulsiva
 Singlete $R_{sim} \rightarrow$ " " " $\approx \text{Max} \rightarrow$ " " atract

La división potencial Coulomb

→ en triplete afecta poco, están lejos, espín 1

→ en singlete → afecta mucho, espín 0 $\uparrow \downarrow$, se repelen,

(regla Hundt)

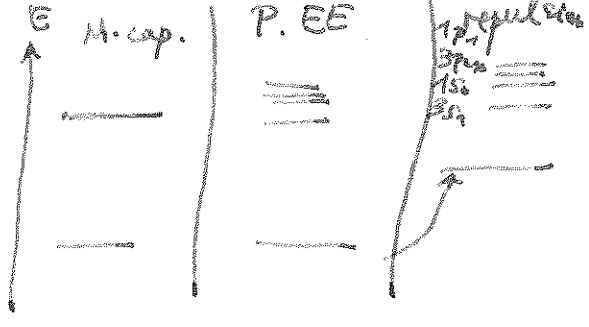
Atomo de helio

$E_{12} = -68 \text{ eV}$, $E_{11} = -109 \text{ eV}$ l cambia

repto singlete, triplete
 + repulsión (depende l)

+ efecto l

→ el + ligado es triplete $\times a = l$



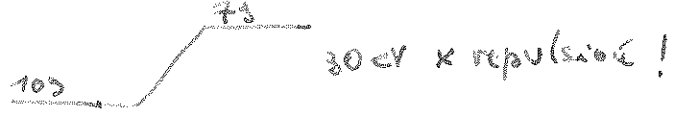
X Singlete → parahelio → repulsión $> e^- \rightarrow$

X tripl → ortohelio → " $<$

- sólo \times restringir soluciones, sin cambiar dinámica



- todos hacia arriba, triplete
 menos salto



- problema en otras partículas → aún de nuevo → grados libertad: color, sabor, extrañeza
 - todo son singletes en color → nuevo →