



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS



PROBABILIDADES DE TRANSICIONES
ELECTRÓNICAS:
MODELO EN EL ESQUEMA DE
PARTÍCULA INDEPENDIENTE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
F Í S I C O
P R E S E N T A:
EDUARDO SALGUERO HERNÁNDEZ



DIRECTOR DE TESIS: DR. ALEJANDRO AMAYA TAPIA



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA H
MIZERO

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Probabilidades de Transiciones Electrónicas: Modelo en el Esquema de Partícula Independiente"

realizado por Eduardo Salguero Hernández

con número de cuenta 08936827-3 , quién cubrió los créditos de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. ALEJANDRO AMAYA TAPIA

Propietario

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

Propietario

DR. JUAN CARLOS LOPEZ VIEYRA

Suplente

DR. FERMIN CASTILLO MEJIA

Suplente

DR. HORACIO MARTINEZ VALENCIA

Consejo Departamental de Física

DR. PATRICIA GOLDSTEIN MENAGHE
Coordinadora de Licenciatura



DEPARTAMENTO DE FÍSICA

AGRADECIMIENTOS

A MI MADRE; Consuelo Hernández Navarrete, por ser la mejor persona que he conocido pues me enseñó el sublime valor del AMOR, por amarme, por estar siempre conmigo. Gracias Mamá.

A MI PADRE; Miguel Salguero Montero, por enseñarme que la AMISTAD es una grandeza invaluable, por amarme y ser el primero y último de mis amigos. Gracias Papá.

A MI ESPOSA; Martha Alejandra Mondragón, por amarme, comprenderme, apoyarme y darle sentido a mi vida. Gracias.

A MIS HERMANOS: Miguel Ángel, Ana Ruth, Alejandra, Silvia, Eva y Beatriz, por amarme, comprenderme, confiar en mí y apoyarme durante toda mi formación académica. Gracias.

AGRADECIMIENTOS

A MI ASESOR; Dr. Alejandro Amaya Tapia, por su asesoría académica para la elaboración de mi tesis pues me ayudó a desarrollarla correctamente. Por confiar en mí incondicionalmente y hacerme parte de sus valores como amigo. A sí también por regalarme su tiempo invaluable para orientarme e impulsarme en el amplio campo de la Física. Gracias.

Al Dr. Horacio Martínez Valencia, por sus comentarios y análisis hacia esta obra que fueron un complemento esencial en los resultados. Por ofrecerme su amistad, ser mi maestro y enseñarme a trabajar con la Física figurando un juego grato que puede nunca terminar. Gracias.

Al M. en C. Pedro Guillermo Reyes Romero, por sus consejos e ideas innovadoras que ayudaron a mejorar esta obra. Por permitir ganarme su confianza, amistad y dejarme conocer sus valores humanos, familiares, amigos y seres queridos. Gracias.

A la Dra. Graciela Bravo Pérez, por proporcionarme parte de la información necesaria para alcanzar el objetivo central de esta obra. Gracias.

A mis sinodales:

Dr. Alejandro Amaya Tapia
Dr. Ramiro García García
Dr. Juan Carlos López Vieyra
Dr. Fermín Castillo Mejía
Dr. Horacio Martínez Valencia

por revisar, corregir y legitimar esta obra. Gracias.

AGRADECIMIENTOS

Al laboratorista Pedro Javier Vargas Palma por tener una gran calidad humana que le permitió motivarme a nunca claudicar y ayudarme técnicamente en mi desempeño como estudiante en el laboratorio de Física Moderna sin importar su horario, mismo que reproduce con todos los estudiantes en el laboratorio de Física Moderna de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Gracias

Al Físico Celedonio Anzaldo por hablarme de la física en mi infancia pues de este modo descubrí que era mi verdadera vocación, por ayudarme en los momentos más difíciles de mi carrera y no claudicar. Gracias.

A MIS AMIGOS; Marco Antonio Muñoz Mancera, Fernando Cruzaedo, Noé Martínez, Aquiles Suárez Sanchez, Alfredo Huerta Durán y Esteban Amano Toyomoto: por escucharme y permitirme compartirles mis sueños que fueron realizándose; llegando a ser una parte importante en mi desarrollo humano. Gracias.

A MIS COMPAÑEROS PROFESORES; Profr. Raúl Mota Rossainz, Profr. Carmelo Lagunas Reyes, Profr. Félix Cruz, Profr. Rufino San Miguel Torres y Roberto López Chico: por reconocer y apoyar mi proyecto de vida personal y profesional en todo momento. Gracias.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por proporcionarme todo lo necesario para mi formación personal y académica en la Preparatoria y Licenciatura, a si también por tener un reglamento que permite al estudiante no perder su permanencia por falta de recursos económicos.

A la facultad de Ciencias de la UNAM, por tener todos los recursos necesarios para mi formación personal y profesional, permitirme tener un criterio libre y analítico que aprendí de mis profesores, personal técnico y administrativo, y por último por tener un reglamento interno funcional que me ayudó aprobar mis materias finales en calidad de oyente.

A los proyectos:

CONACyT 32175-E
DGAPA IN-100392

Índice

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y su función de onda.	3
1.1 La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno.	3
1.2 La parte angular de la función de onda.	6
1.3 La parte radial de la función de onda.	18
1.4 Las energías de los estados estacionarios.	21
CAPÍTULO II Sistema de dos niveles.	24
2.1 Teoría de perturbación independiente del tiempo en un sistema de dos niveles de energía.	24
2.2 Teoría de perturbación independiente del tiempo en un sistema de uno o más niveles de energía.	29
2.3 Teoría de perturbación dependiente del tiempo en un sistema de dos niveles de energía.	35
2.4 Fórmula de Rabi.	39
2.5 El efecto de una perturbación que oscila.	42

CAPÍTULO III	Modelo del potencial del electrón débilmente ligado.	45
3.1	Modelo del potencial del electrón débilmente ligado.	45
3.2	Descripción de la ecuación de Schrödinger y su solución para el átomo de Hidrógeno.	48
3.3	Cálculo de la probabilidad de transición para el Cobre (Cu) del nivel $4S_{1/2}$ al $4P_{1/2}$.	52
CONCLUSIONES.		59
APÉNDICE.		60
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA.		67

Introducción

Las probabilidades de transiciones electrónicas en átomos son cantidades de gran importancia en muchas áreas de la física y química. Estas cantidades proporcionan información crucial sobre la estructura electrónica. A pesar de que se han desarrollado diferentes modelos para la obtención de probabilidades de transición más precisas, sigue siendo un gran desafío para la física experimental y teórica.

El objetivo central de esta tesis es el desarrollo de un modelo que permita calcular la probabilidad de transición electrónica provocada por una perturbación electromagnética, de un electrón de valencia, en un sistema atómico, ajustable a un átomo hidrogenoide.

Se han desarrollado diferentes métodos¹⁻³ para determinar las probabilidades de transición. Basados en las ideas generales de estos métodos se desarrolló un programa de cómputo para obtener una probabilidad de transición ($4S_{1/2} - 4P_{1/2}$) electrónica.

Conviene hacer la aclaración que el objetivo de este trabajo fue evolucionando a lo largo del mismo de tal forma que un título más apropiado para esta tesis debió haber sido:

“ Modelo en el Esquema de Partícula Independiente para el Cálculo de Probabilidades de Transiciones Electrónicas ”, en vez del que fué originalmente registrado.

Esta tesis cuenta con tres capítulos y un apéndice. En los primeros dos capítulos se fundamenta esencialmente la física del modelo empleado en el

programa de cómputo; esta obra inicia con el estudio del átomo de hidrógeno, presenta y describe la ecuación de Schrödinger para este sistema, así como su función de onda que es la solución, después se desarrolla la teoría de perturbación para sistemas con dos niveles de energía. En el tercer capítulo se describe el modelo del electrón menos ligado y se muestra la factibilidad del mismo para la transición $4S_{1/2} - 4P_{1/2}$ del Cobre.

Por último, en el apéndice del presente trabajo se incluye el programa de cómputo en lenguaje Fortran.

La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y su función de onda

1.1 LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Un átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón con carga eléctrica $+e$ y $-e$, respectivamente. El electrón se mueve alrededor del protón (fig. 1.1). Para obtener la ecuación de Schrödinger de este sistema, se consideran dos aproximaciones⁴. La primera es que el núcleo está en reposo en un sistema inercial; esto es aceptable, ya que el núcleo es 1836 veces más masivo que el electrón, entonces para nuestros propósitos coincide con el centro de masa del átomo. La segunda aproximación es considerar que la interacción entre las partículas es un campo eléctrico cuyas fuentes puntuales están en el núcleo y en el electrón.

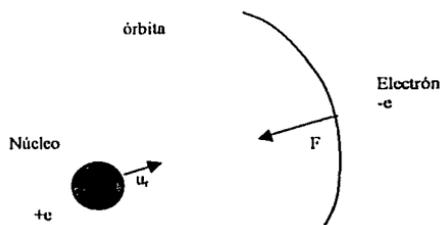


Fig. 1.1 Átomo de hidrógeno

El movimiento del electrón respecto del núcleo está determinado por la fuerza central F debida a la interacción eléctrica entre ambos:

$$F = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} u_r, \quad (1.1)$$

donde Z es el número atómico, ϵ_0 la permitividad del vacío, r la distancia núcleo-electrón y u_r la dirección radial. Entonces la energía potencial del sistema núcleo-electrón es:

$$E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.2)$$

El movimiento del electrón está determinado por la ecuación de Schrödinger con una energía potencial dada por la ec. 1.2, que toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2 \Psi}{4\pi\epsilon_0 r} = E\Psi, \quad (1.3)$$

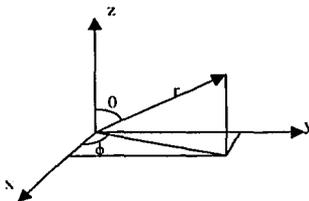
donde m_e es la masa del electrón y x, y, z son las coordenadas cartesianas de r .

La solución de la ecuación (1.3) se analizará en las secciones 1.3, 1.4 y 1.5.

Puesto que la energía potencial del sistema (ec. 1.2) es función solo de r y las derivadas parciales de la ec. 1.3 están respecto a las variables x, y, z , lo más conveniente es expresar la ecuación en términos de las coordenadas esféricas.

$$\begin{aligned}x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}$$

Fig.1.2 Coordenadas esféricas.



En coordenadas esféricas, la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno es:

$$\operatorname{sen}^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \operatorname{sen}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m_e \operatorname{sen}^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right) \Psi = 0 \quad (1.4)$$

La probabilidad de encontrar al electrón entre el punto (r, θ, ϕ) y $(r + dr, \theta + d\theta, \phi + d\phi)$ es proporcional al cuadrado del valor absoluto de la función de onda: $|\Psi|^2$ (o $\Psi\Psi^*$, si Ψ es compleja).

Antes de determinar Ψ se debe recordar los requisitos que debe cumplir :

1.- $|\Psi|^2$ es proporcional a la probabilidad **P** de encontrar el electrón en el punto (r, θ, ϕ) y $(r + dr, \theta + d\theta, \phi + d\phi)$

2.- La integral de $|\Psi|^2$ sobre todo el espacio debe ser finita, porque el electrón

tiene que estar en alguna parte del espacio; si $\int |\Psi|^2 dv \quad (1.5)$

es igual a cero, la partícula no existe.

3.- Ψ , $\frac{\partial \Psi}{\partial r}$, $\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$, y $\frac{\partial \Psi}{\partial \phi}$ deben ser continuas en todo el espacio.

4.- Si la función de onda Ψ cumple la condición

$$\int |\Psi|^2 dV = 1 \quad (1.6)$$

se dice que está normalizada. Esta es la afirmación matemática de que el electrón se encuentra en algún lugar del espacio.

La simetría esférica de la energía potencial, ec.(1.2), simplifica la obtención de la función de onda para la ecuación de Schrödinger, ec. (1.4). Se puede demostrar que la función de onda para un electrón en un campo central se puede escribir como el producto de dos factores, uno que depende de la distancia del electrón al origen y otro que depende de la orientación del vector de posición \mathbf{r} , especificada por los ángulos θ y ϕ . De este modo, la función de onda se puede escribir como

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (1.7)$$

y la ecuación de Schrödinger se puede separar.

1.2 LA PARTE ANGULAR DE LA FUNCIÓN DE ONDA

Para el movimiento bajo la acción de fuerzas centrales, el momento angular $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ respecto al centro de fuerza es una constante de movimiento.

Un análisis teórico y experimental detallado muestra que el momento angular está cuantizado; su cuadrado sólo puede tener los valores discretos⁽⁴⁾.

$$L^2 = l(l+1)h^2, \quad (1.8)$$

en donde $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ es un entero no negativo. En los átomos hidrogenoides los valores de l para cada nivel de energía están limitados por los valores de n correspondientes a dicho nivel, es decir; para cada valor de n que especifica un nivel de energía, hay n valores diferentes del momento angular, desde $l = 0$ hasta $l = n - 1$.

El momento angular, además de su limitación en módulo está restringido en cuanto a dirección; esta situación se llama *cuantización espacial*. Esto significa que el ángulo que \mathbf{L} forma con el eje Z (Fig. 1.3) no es arbitrario; en otras palabras: los valores de la componente L_z están cuantizados⁽⁴⁾ y dados por

$$L_z = m_l h, \quad (1.9)$$

donde $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$, esto es, m_l es un número entero entre 0 y l . El número cuántico m_l no puede ser mayor que l porque entonces L_z sería mayor que $|\mathbf{L}|$, lo cual es imposible.

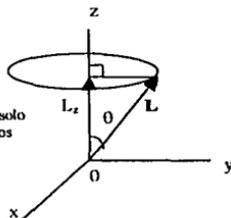


Fig. 1.3 La componente L_z solo puede tomar valores discretos $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

La fig. 1.4 ilustra esta situación para $l = 1$ y $l = 2$. La cantidad $g = 2l + 1$ se denomina *degeneración* del estado de momento angular. La tabla 1.1 da el valor de g para algunos valores de momento angular.

Tabla 1.1 Designación de los estados de momento angular l y su degeneración

Momento angular, l	0	1	2	3	4	5
Símbolo	s	p	d	f	g	h
Degeneración, $g = 2l + 1$	1	3	5	7	9	11

Para especificar la dirección del momento angular, se necesita conocer las otras dos componentes, L_x , L_y . Pero por el principio de incertidumbre, esto es imposible, ya que no se puede conocer exactamente más de una componente del momento angular. Por lo tanto, si se conoce L_z , lo más que podemos saber de L_x y L_y es que están dentro de las indeterminaciones ΔL_x y ΔL_y que satisfacen la relación de indeterminación

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq (1/2)\hbar L_z, \quad (1.10)$$

Esta relación es similar a las relaciones de indeterminación para la posición y momento, así como para la energía y el tiempo.

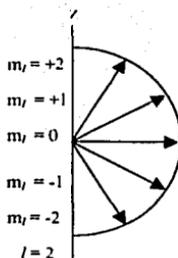
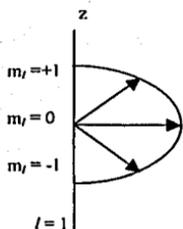


Fig.1.4 Cuantización espacial para $l=1$ y $l=2$.

La parte angular $Y(\theta, \phi)$ depende de los números cuánticos l y m_l . Esta función puede escribirse como el producto de una función que depende de θ y otra que depende ϕ .

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi) \quad (1.11)$$

A las funciones (1.11) se les conocen como armónicos esféricos. La parte ϕ de los armónicos esféricos es una función compleja pues contiene factores del tipo $e^{im_l\phi}$. Sin embargo, se verá en esta sección cómo una combinación adecuada de los armónicos esféricos produce sólo funciones de valor real, conocidas como armónicos esféricos reales.

A continuación se grafican algunas funciones angulares en coordenadas esféricas para los primeros estados cuánticos y así abordar el análisis de la parte angular del átomo de hidrógeno.

Armónicos esféricos reales

Como la probabilidad de transición es proporcional al cuadrado de la parte real de la función de onda Ψ , es necesario separar la parte imaginaria y real de los armónicos esféricos Y_{lm} (vea tabla 1.2), mientras con $m_l = 0$ no existe parte imaginaria.

Tabla 1.2 Funciones angulares del hidrógeno

l	m_l	$\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$
0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$(3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$
1	1	$(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{i\phi}$
1	-1	$(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{-i\phi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2}(\cos^2\theta - 1)$
2	1	$(15/8\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$
2	-1	$(15/8\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}$
2	2	$(15/32\pi)^{1/2}\sin^2\theta e^{2i\phi}$
2	-2	$(15/32\pi)^{1/2}\sin^2\theta e^{-2i\phi}$

Las partes real e imaginaria de las funciones angulares $\Phi_m(\phi)$ pueden obtenerse haciendo uso de la relación de Euler:

$$e^{im\phi} = \cos m\phi + i \sin m\phi, \quad (1.12)$$

Una solución para evadir los números complejos es trabajar con el módulo de los mismos, que es un número real. Así, el módulo de la función (1.12) es

$$|e^{im\phi}| = [\cos^2 m\phi + \sin^2 m\phi]^{1/2} = 1, \quad (1.13)$$

Una de las primeras funciones donde aparece $m \neq 0$ son las funciones (con números cuánticos $l=p$ y $m_l = +1, -1$) p_{+1} y p_{-1} , que tomadas de la tabla 1.2, son

$$Y_{1,1}(\theta, \phi) = (3/8\pi)^{1/2} \sin\theta e^{i\phi}, \quad (1.14)$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \phi) = (3/8\pi)^{1/2} \sin\theta e^{-i\phi}, \quad (1.15)$$

Aplicando (1.13), el módulo de ambas funciones resulta ser idéntico:

$$|Y_{1,1}(\theta, \phi)| = |Y_{1,-1}(\theta, \phi)| = (3/8\pi)^{1/2} \sin\theta, \quad (1.16)$$

Como se ve al tomar el módulo se ha perdido información acerca de la función de onda, pues así ya no se puede diferenciar entre p_{+1} y p_{-1} . Sin embargo, como lo que interesa en realidad es el cuadrado de la función de onda y que los cuadrados de (1.14) y (1.15) son iguales al de la función módulo (1.16), esta última resulta ser de utilidad. No obstante se acostumbra analizar las partes angulares haciendo combinaciones de las funciones complejas con objeto de obtener funciones de valor real. Para ello se aprovechan las siguientes relaciones,

$$\cos m\phi = \frac{e^{im\phi} + e^{-im\phi}}{2}, \quad (1.17)$$

$$\sin m\phi = \frac{(e^{im\phi} - e^{-im\phi})}{2i}, \quad (1.18)$$

Por ejemplo, las siguientes combinaciones de las funciones p_{+1} y p_{-1} resultan ser funciones de valor real:

$$Y_{1,\cos}^1(\theta, \phi) = \frac{Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}}, \quad (1.19)$$

$$Y_{1,\text{sen}}^1(\theta, \phi) = \frac{Y_{1,1}(\theta, \phi) - Y_{1,-1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}i}, \quad (1.20)$$

Esto es fácilmente demostrable sustituyendo (1.14) y (1.15) en (1.19) y (1.20), empleando las relaciones (1.17) y (1.18) para $m_l = 1$, de donde se obtiene

$$Y_{1,\cos}^1(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \cos\phi, \quad (1.21)$$

$$Y_{1,\text{sen}}^1(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta \text{sen}\phi, \quad (1.22)$$

y resulta claro por qué se escogieron los subíndices "cos" y "sen" para estas nuevas funciones. Los superíndices 1 se refieren a $|m_l|$.

Los armónicos esféricos obtenidos por este procedimiento se conocen como armónicos esféricos reales. El precio que se debe pagar por haber evitado los números complejos es que las nuevas funciones no están caracterizadas más que por el número cuántico l y la paridad (seno o coseno) de la función de ϕ . Se ha perdido el número cuántico m_l , pues los armónicos esféricos reales se obtienen por combinaciones entre dos soluciones con diferentes valores de m_l ,

Tabla 1.3 Armónicos esféricos reales normalizados

	Nombre	Función
$Y_{0,0}$	s	$(1/4\pi)^{1/2}$
$Y_{1,0}$	p_z	$(3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$
$Y_{1,\cos}^1$	p_x	$(3/4\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$
$Y_{1,\sin}^1$	p_y	$(3/4\pi)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$
$Y_{2,0}^2$	$d_z^{2^*}$	$(3/16\pi)^{1/2} (\cos^2\theta - 1)$
$Y_{2,\cos}^1$	d_{xz}	$(15/4\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$
$Y_{2,\sin}^1$	d_{yz}	$(15/4\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$
$Y_{2,\cos}^2$	$d_{x^2-y^2}$	$(15/16\pi)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\phi$
$Y_{2,\sin}^2$	d_{xy}	$(15/16\pi)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\phi$

$d_z^{2^*}$ debería llamarse $d_{z^2-r^2}$, pero se ha generalizado el nombre.

Funciones s

Las funciones s, como puede verse en la tabla 1.3, son funciones constantes. Para cualquier función especificada por los ángulos θ y ϕ , la función siempre vale $(4\pi)^{1/2} = 0.282$:

$$Y_{0,0} = 0.282,$$

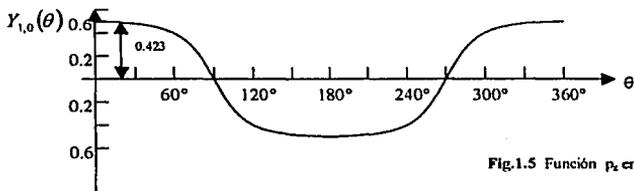
Por tanto, su gráfica en coordenadas esféricas polares es una esfera. El cuadrado de esta función representa la contribución de la parte angular del orbital en la densidad de probabilidad. Pero, ya que $Y_{0,0}^2 = 0.0796$ es también

una constante, su gráfica es así mismo una esfera. Esto indica que la densidad de probabilidad de encontrar el electrón es la misma independientemente de la dirección que se desee tomar (a partir del núcleo).

Funciones p

En la tabla 1.3 puede observarse que el factor de normalización, $A = (3/4\pi)^{1/2} = 0.4886$, es el mismo para los tres armónicos esféricos tipo p. Sin embargo su dependencia angular resulta ser diferente, pero como veremos adelante son equivalentes.

La gráfica cartesiana de la función coseno afectada por el factor de normalización, A, es la siguiente:



De acuerdo con la fig.(1.5), los valores de la función se representan como una distancia vertical, según se ha ejemplificado para $\theta = 30^\circ$, donde $p_z(30^\circ) = 0.423$. Puede verse que la función toma valores negativos para ángulos entre 90° y 270° y que su valor máximo se da para $\theta = 0^\circ$.

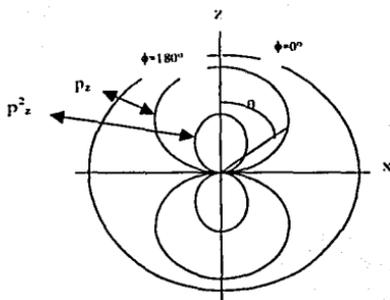


Fig. 1.6 Gráfico de p_z y p_z^2 en el plano zx .

En la fig 1.6 se observa el plano zx que está compuesto por los dos hemiplanos con $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 180^\circ$. En cada uno de ellos se grafica para todo valor de θ , midiendo el ángulo θ a partir del eje z . Vale la pena notar que por debajo del eje x ($\theta > 90^\circ$), la función p_z es negativa, pero como lo que se grafica es su valor absoluto, se pierde esta información. Para $\theta = 90^\circ$ (ecuación del plano xy), la función p_z vale cero, por lo que todo el plano xy es una superficie nodal. Se ve que para las funciones angulares las superficies nodales son planos.

Mientras que la gráfica p_z resulta constar de dos círculos tangentes en el origen, su cuadrado tiene una forma oblonga. Así la contribución angular a la densidad de probabilidad es mayor sobre las direcciones cercanas al eje z y disminuye al alejarse de él, hasta anularse sobre el plano xy .

La función p_z es independiente del ángulo ϕ , lo cual implica que es simétrica alrededor del eje z . La gráfica de la fig.1.6 resulta la misma a pesar de que se

escoja cualquier par de hemiplanos (ϕ y $\phi + 180^\circ$) que contengan al eje z . Así la gráfica total de p_z en coordenadas esféricas polares resulta ser un par de esferas tangentes en el origen colocadas sobre el eje z . Las gráficas correspondientes a los orbitales p_x y p_y son equivalentes a p_z , con la diferencia de que las esferas están ahora colocadas sobre el eje x y el eje y , respectivamente.

Funciones d

A diferencia de los tres armónicos esféricos tipo p , que son equivalentes, las cinco funciones d de la tabla 1.3 no tienen gráficas equivalentes. Por ejemplo, al graficar la función d_{xz} sobre el plano xz (fig. 1.7); para $\phi = 0^\circ$ (mitad derecha del plano xz), $\cos \phi = 1$ y $d_{xz}(\theta, 0) = 1.093 \text{ sen } \theta \text{ cos } \theta$. Para $\phi = 180^\circ$ (mitad izquierda del plano xz), $\cos \phi = -1$, $d_{xz}(\theta, \pi) = -1.093 \text{ sen } \theta \text{ cos } \theta$.

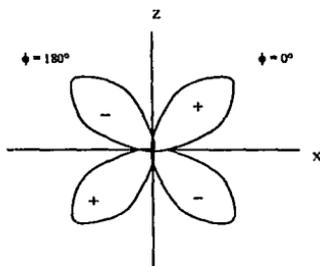


Fig.1.7 Gráfica del armónico esférico d_{xz} . En los lóbulos con signo menos, la función toma valores negativos.

Comparación de la funciones s, p y d.

Con respecto a la contribución de la parte angular a la densidad de probabilidad para el electrón, se debe analizar el cuadrado de las funciones angulares. Mientras la función s aporta la misma contribución en cualquier dirección del espacio, los cuadrados de las funciones p toman valores mayores hacia donde apuntan los lóbulos de sus gráficas. Esto hace que la función s no tenga dirección preferencial para el electrón. Sin embargo, si el electrón ocupa el orbital $2p_z$, se tendrá una densidad de probabilidad máxima en la dirección del eje z, la que decrece al alejarse de éste. Entonces el electrón $2p_z$ será más localizable que el $1s$, por lo que se acostumbra decir que los orbitales p son más localizados que los s.

En la tabla 1.4 se presentan los valores que toman los cuadrados de las funciones angulares s, p_z y d_z^2 , en la cercanía del eje z.

Como se ve, la máxima densidad de probabilidad de encontrar al electrón, al menos en lo que se refiere a la coordenada angular, se tiene siempre en la dirección del eje z para todos estos orbitales. Sin embargo, al alejarse de este eje la disminución más rápida de dicha probabilidad se tiene para los electrones d, seguida de los p y finalmente de los s, para los cuales la probabilidad permanece constante.

Tabla 1.4 Valores de las funciones s , p_z y d_z^2 al cuadrado a la cercanía del eje z .

$\theta(^{\circ})$	s^2	p_z^2	d_z^2
0	0.0796	0.2387	0.3979
5	0.0796	0.2369	0.3889
10	0.0796	0.2315	0.3617
15	0.0796	0.2227	0.3219
20	0.0796	0.2108	0.2705

1.3 LA PARTE RADIAL DE LA FUNCIÓN DE ONDA

La parte radial de la función de onda $\Psi(r, \theta, \phi)$ depende de la energía y del módulo del momento angular, pero no de su orientación. Se obtiene esto porque dada la simetría esférica de un campo central, la distribución radial del movimiento electrónico debe ser independiente de la orientación de su momento angular, o sea independiente de m_l . Por lo tanto la función radial depende del número cuántico n asociado con la energía, y de l . De este modo las funciones radiales se representan por $R_n(r)$ y la función de onda total es

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.23)$$

La tabla 1.5 da las funciones radiales correspondientes a los primeros tres niveles de energía de los átomos hidrogenoides. La figura 1.8 muestra estas funciones. La flecha indica en cada caso el radio clásico de la órbita.

Tabla 1.5 Funciones de onda radiales de los átomos hidrogenoides

n	l	$R_{n,l}(r) \quad \left(\rho = \frac{2Zr}{na_0} \right)$
1	0	$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$R_{2,0}(r) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
	1	$R_{2,1}(r) = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$R_{3,0}(r) = \left(\frac{1}{9\sqrt{3}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$
	1	$R_{3,1}(r) = \left(\frac{1}{9\sqrt{6}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho(4 - \rho) e^{-\rho/2}$
	2	$R_{3,2}(r) = \left(\frac{1}{9\sqrt{30}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

a_0 es el radio clásico de la órbita para el estado base.

De acuerdo con las funciones radiales Fig.(1.8), aunque lo más probable es que el electrón se encuentre dentro del radio clásico de la órbita, también se puede encontrar a distancias mayores.

Una particularidad interesante que se observa también en esta figura es que las funciones radiales para los electrones s tienen valores relativamente grandes para r pequeño.

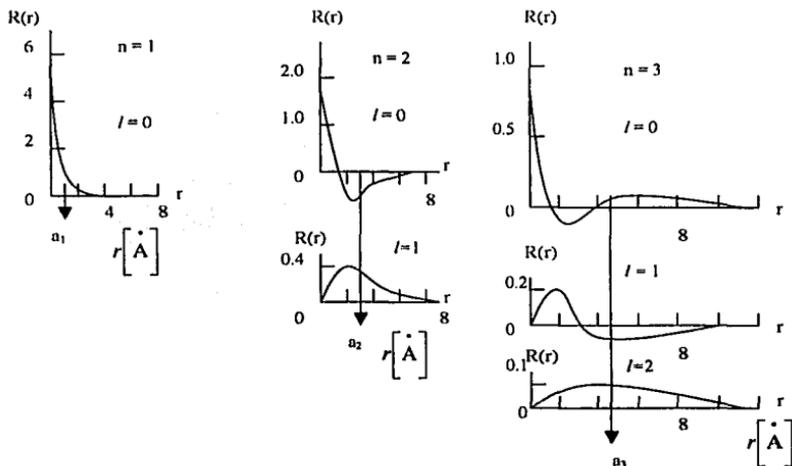


Fig. 1.8 Funciones radiales del hidrógeno para $n = 1, 2$ y 3 . En cada caso, la ordenada de la curva es $(R_{nl}(r) m^{3/2}) \times 10^{-8}$. a_n es el radio clásico de la órbita.

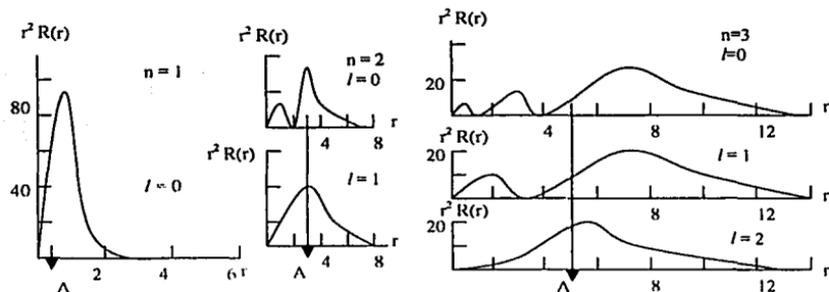


Fig. 1.9 Distribución radial de amplitud de probabilidad en el hidrógeno para $n = 1, 2$ y 3 . La ordenada es $(r^2 R_{nl}(r) m^{-1}) \times 10^{15}$.

Se dice que los electrones s describen órbitas penetrantes que llegan muy cerca del núcleo. Los electrones p son menos penetrantes, los electrones d aún menos y así sucesivamente para valores crecientes del momento angular. Por otro lado, la amplitud de probabilidad de encontrar al electrón dentro de una capa esférica de radios r y $r + dr$ independientemente de su posición angular es proporcional a $r^2 (R_n(r))$. La fig. 1.9 muestra estas probabilidades.

Conforme se eleva el número n , incrementa el número de oscilaciones, y la función de onda toma valores mas lejos del origen.

Respecto al número de superficies nodales, es claro que cada función presenta l de ellas. Ya que existen $(n-1-l)$ nodos radiales, el número total de nodos para cualquier orbital $\Psi(r, \theta, \phi)$ resulta ser $(n-1)$. Como la energía crece si n aumenta, se puede decir que el número de superficies nodales permite estimar la energía del orbital: a mayor número de nodos, mayor energía.

Además, un ensanchamiento se presenta cuando l incrementa, es decir, el electrón es menos penetrante y está menos ligado al núcleo; como se mencionó para las funciones radiales del gráfico (1.8).

1.4 LAS ENERGÍAS DE LOS ESTADOS ESTACIONARIOS

Los niveles de energía posibles para los estados estacionarios ligados del electrón, que se obtienen de la ecuación (1.3), están dados por la expresión

$$E_n = - \frac{R_n hc Z^2}{n^2} = - \left(2180 \times 10^{18} \frac{Z^2}{n^2} \right) \text{joules} \quad (1.24)$$

Donde $n = 1, 2, 3, \dots$

Los valores de la energía total son negativos y esto concuerda con el resultado clásico para el movimiento bajo la acción de una fuerza inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, en donde la órbita es elíptica, es decir, ligada.

La expresión (1.24) se aplica a cualquier átomo que tiene un sólo electrón. Vale entonces para el hidrógeno $Z = 1$

$$E_n = - \left(\frac{2180 \times 10^{-18}}{n^2} \right) \text{joules} \quad (1.25)$$

Sin embargo, en un sistema inercial, el núcleo no está en reposo; en realidad el núcleo y el electrón se mueven alrededor del centro de masa del sistema. Se puede analizar el movimiento relativo del electrón y el núcleo; sustituyendo en la ec. (1.24) la masa del electrón por la masa reducida del sistema electrón-núcleo por medio de la constante de Rydberg R_∞ . Si M es la masa del núcleo, la masa reducida del átomo es

$$\mu = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M}} \quad (1.26)$$

En la ec. (1.24) se debe reemplazar la constante de Rydberg por

$$R = \frac{\mu c^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = R_\infty \left(\frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \right)$$

De modo que los niveles de energía están dados por

$$E_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2}$$

Cabe mencionar que sólo se consideran estados de energía negativos o estados *ligados*. Los estados de energía positiva, que en una descripción clásica corresponden a órbitas hiperbólicas, son estados *no ligados*, en los cuales un electrón con suficiente energía cinética se aproxima al núcleo desde una gran distancia y después de desviarse de su movimiento rectilíneo debido a su interacción coulombiana con el núcleo, vuelve nuevamente al infinito.

Los estados de energía positiva no están cuantizados, ya que la energía cinética inicial puede tener cualquier valor arbitrario, por lo que constituyen un continuo de estados.

Sistema de dos niveles

Las dos primeras secciones del presente capítulo presentan la teoría de perturbación independiente del tiempo para un sistema de dos o mas niveles de energías, esta teoría, a pesar de que no se utiliza en el modelo presentado por el capítulo 3, se considera de utilidad para el lector en un sentido didáctico. Por otro lado, las últimas tres secciones de este capítulo describen la teoría de perturbación dependiente del tiempo con el fin de desarrollar una relación para la probabilidad de transición, en función del tiempo, que permita encontrar a un sistema, en uno de dos estados posibles, debido a una perturbación que oscila con el tiempo.

2.1 TEORÍA DE PERTURBACIÓN INDEPENDIENTE DEL TIEMPO EN UN SISTEMA DE DOS NIVELES DE ENERGÍA

La Teoría de Perturbación Independiente del Tiempo considera situaciones en donde los Hamiltonianos para el sistema no perturbado y el sistema perturbado difieren por una cantidad pequeña independiente del tiempo.

Sea un sistema en el cual hay sólo dos niveles de energía. Se escribe el Hamiltoniano del sistema perturbado como H y del sistema no perturbado $H^{(0)}$. H y $H^{(0)}$ difieren por una cantidad representada por la *perturbación* $H^{(1)}$, así que $H = H^{(0)} + H^{(1)}$. Se supone que las dos eigenfunciones de $H^{(0)}$ son conocidas y se les llama Ψ_1 y Ψ_2 . Estas corresponden a las energías E_1 y E_2 , de este modo

$$H^{(0)}\Psi_m = E_m\Psi_m, \quad m=1,2. \quad (2.1)$$

Las funciones de onda y las energías del sistema perturbado difieren ligeramente de éstos. De este modo se debe intentar resolver la ecuación de eigenvalores

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.2)$$

en términos de los estados de $H^{(0)}$, es decir,

$$\Psi = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2, \quad (2.3)$$

donde a_1 y a_2 son constantes. En lo sucesivo se usará la notación de bra-ket. Si esta ecuación se sustituye en (2.2), se obtiene

$$a_1(H - E)|1\rangle + a_2(H - E)|2\rangle = 0. \quad (2.4)$$

Cuando esta ecuación es multiplicada por la izquierda por $|1\rangle$ y $|2\rangle$, y usando la ortonormalidad de las funciones Ψ_1 y Ψ_2 ($\langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$), se obtiene

$$a_1(H_{11} - E) + a_2H_{12} = 0 \quad \text{y} \quad a_1H_{21} + a_2(H_{22} - E) = 0, \quad (2.5)$$

donde $H_{m,n} = \langle m|H|n\rangle$. La condición para la existencia de soluciones no triviales de este par de ecuaciones es que el determinante de los coeficientes de a_1 y a_2 debe ser cero :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Este determinante está resuelto para los siguientes valores de E :

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \left\{ (H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21} \right\}^{1/2}. \quad (2.6)$$

En el caso especial (pero común de una perturbación) para la cual $H_{11}^{(0)} = H_{22}^{(0)} = 0$, los elementos de la diagonal H_{mm} son igual a $H_{mm} = E_m$. De este modo, $H_{12} = H_{12}^{(0)}$ (porque $H^{(0)}$ es diagonal en su propio eigenestado),

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2} \left\{ (E_1 - E_2)^2 + 4H_{12}^{(0)}H_{21}^{(0)} \right\}^{1/2},$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2} \left\{ (E_1 - E_2)^2 + 4\varepsilon^2 \right\}^{1/2}, \quad (2.7)$$

donde $\varepsilon^2 = H_{12}^{(0)}H_{21}^{(0)}$. Las energías del sistema perturbado, E , son por lo tanto desplazadas desde E_1 y E_2 , fig. 2.1, y es importante notar que el nivel de energía superior aumenta en energía y el nivel de energía inferior disminuye. La perturbación causa un tipo de repulsión entre ellos. Además, las energías más cercanas E_1 y E_2 en un sistema no perturbado forman el mayor de los efectos de una perturbación dada. Finalmente, cuando $E_1 = E_2$, $E_+ - E_- = 2\varepsilon$, y así la perturbación genera la mayor repulsión de los niveles. El comportamiento de la energía de un sistema perturbado para valores diferentes $\Delta E = E_2 - E_1$ se muestra en mayor detalle en la figura 2.2.

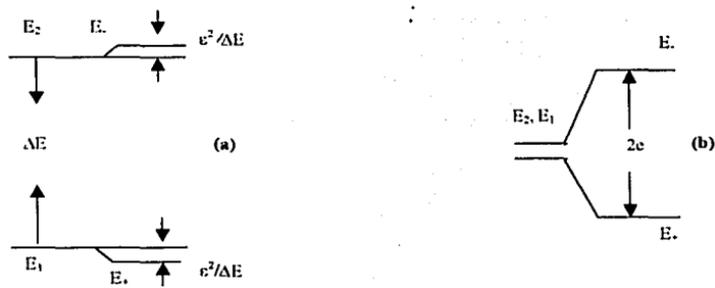


Fig.2.1 Efecto de una perturbación sobre (a) un sistema no degenerado, (b) un sistema degenerado

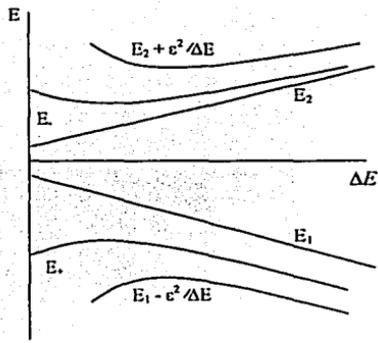


Fig.2.2 Energías no perturbadas (E_1, E_2), energías perturbadas exactas ($E_2 + e^2/\Delta E, E_1 - e^2/\Delta E$), y la aproximación por la perturbación debido a $e/\Delta E \ll 1$

Como las energías perturbadas surgen de las no perturbadas, éstas se pueden deducir al considerar los valores de E_{\pm} cuando la perturbación es mucho más

pequeña que la energía de separación, de este modo $\frac{\epsilon}{\Delta E} \ll 1$. En este caso la ecuación 2.7 puede ser desarrollada usando $(1+x)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}x + \dots$; entonces

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}(E_1 - E_2) \left\{ 1 + \frac{2\epsilon^2}{\Delta E^2} + \dots \right\},$$

lo cual para el segundo orden en ϵ se tiene

$$E_+ = E_1 + \frac{\epsilon^2}{\Delta E}, \quad E_- = E_2 + \frac{\epsilon^2}{\Delta E}. \quad (2.8)$$

Observe la figura 2.2; cuando $\epsilon \approx \Delta E$ las expresiones aproximadas divergen marcadamente de sus valores verdaderos. Sin embargo, las correcciones de energías $\pm \frac{\epsilon^2}{\Delta E}$ en estas expresiones aproximadas son fáciles de calcular y son una guía razonable para el verdadero comportamiento cuando las perturbaciones son débiles y las energías de separación grandes.

Las funciones de onda perturbadas se obtienen al resolver las ecuaciones 2.4 para los coeficientes, usando $E = E_+$ (para obtener Ψ_+) y $E = E_-$ (para obtener Ψ_-). Una manera conveniente de escribirlos es

$$\Psi_+ = \Psi_1 \cos \beta + \Psi_2 \sin \beta, \quad \Psi_- = -\Psi_1 \sin \beta + \Psi_2 \cos \beta, \quad (2.9)$$

$$\text{donde } \tan 2\beta = \frac{2H_{12}^{(1)}}{(E_1 - E_2)}.$$

En el caso degenerado en el sistema inicial ($E_1 = E_2$), $\tan 2\beta = \infty$ donde $\beta = \pi/4$. En este caso las funciones de onda perturbadas son

$$\Psi_+ = \frac{(\Psi_1 + \Psi_2)}{\sqrt{2}}, \quad \Psi_- = \frac{(-\Psi_1 + \Psi_2)}{\sqrt{2}}, \quad (2.10)$$

y en cada caso hay un 50% de mezcla de los dos estados originales.

En el caso de una perturbación débil actuando sobre estados ampliamente separados en energía $\frac{H_{12}^{(1)}}{\Delta E} \ll 1$ y así $\tan 2\beta = 2\beta = \frac{-2H_{12}^{(1)}}{\Delta E}$. Además, como $\beta \ll 1$ en este caso, $\text{sen}\beta \approx \beta$ y $\text{cos}\beta \approx 1$. Por lo tanto

$$\Psi_+ \approx \Psi_1 - \frac{H_{12}^{(1)}}{\Delta E} \Psi_2, \quad \Psi_- = \Psi_2 + \frac{H_{12}^{(1)}}{\Delta E} \Psi_1, \quad (2.11)$$

Se observa en (2.11) que cada estado está débilmente contaminado por los originales.

2.2 TEORÍA DE PERTURBACIÓN INDEPENDIENTE DEL TIEMPO EN UN SISTEMA DE UNO O MÁS NIVELES DE ENERGÍA

En esta sección se generalizan los resultados de la sección anterior. Para un sistema que consiste de varios niveles de energía, se obtienen las aproximaciones de las funciones de onda y las energías.

Supongamos conocidas todas las eigenfunciones y eigenvalores de un sistema modelo con Hamiltoniano $H^{(0)}$ el cual difiere del Hamiltoniano para el sistema perturbado H por una cantidad pequeña. De este modo, supongamos que se conocen las soluciones de las ecuaciones

$$H^{(0)}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.12)$$

Siempre que sea conveniente se reemplazarán las funciones no perturbadas Ψ_n por los kets $|n\rangle$. Cualquier estado perturbado que se este determinando junto con su energía, será denotado como $|0\rangle$, su función de onda no perturbada Ψ_0 y su energía no perturbada E_0 . Cuando $|0\rangle$ es perturbado, su función de onda cambia de Ψ_0 a Ψ y su energía de E_0 a E . $|0\rangle$ no es necesariamente el estado base, pero a menudo lo es.

Como el Hamiltoniano para el sistema perturbado es muy similar a aquel para el sistema modelo, éste se puede expresar como,

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} + \dots, \quad (2.13)$$

donde $H^{(1)}$ es el Hamiltoniano de primer orden en pequeña cantidad (por ejemplo, la intensidad del campo eléctrico), $H^{(2)}$ es de segundo orden, y así sucesivamente. Para mantener el orden de los términos en mente se escribe

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots, \quad (2.14)$$

donde λ significa el orden de magnitud de la perturbación. Al final del cálculo, cuando se han juntado todos los términos del mismo orden de magnitud, se eliminan todas la λ s. Debido a que los sistemas modelo y perturbado son muy similares, se puede escribir la función para el nivel de interés del sistema perturbado, Ψ , como

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda\Psi_0^1 + \lambda^2\Psi_0^2 + \dots \quad (2.15)$$

Del mismo modo, debido a que las energías de este sistema son similares a aquellas del sistema modelo,

$$E = E_0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 + \dots, \quad (2.16)$$

E_0^1 es la corrección de primer orden para la energía, E_0^2 la corrección de segundo orden, y así sucesivamente.

La ecuación a resolver es

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.17)$$

se sustituye (2.13), (2.14) y (2.15) en (2.17) y se ordena por potencias de λ ,

$$\begin{aligned} & \lambda^0 \{H^{(0)}\Psi_0 + E_0\Psi_0\} + \lambda^1 \{H^{(0)}\Psi_0^1 + H^{(1)}\Psi_0^1 - E_0\Psi_0^1 - E_0\Psi_0\} + \\ & + \lambda^2 \{H^{(0)}\Psi_0^2 + H^{(1)}\Psi_0^1 + H^{(2)}\Psi_0 - E_0\Psi_0^2 - E^1\Psi^1 - E_0^2\Psi_0\} + \dots = 0, \end{aligned}$$

como λ es un parámetro arbitrario, el coeficiente de cada λ^n tiene que ser igual a cero por separado, de este modo se obtienen las ecuaciones:

$$H^{(0)}\Psi_0 = E_0\Psi_0, \quad (2.18)$$

$$\{H^{(0)} - E_0\}\Psi_0^1 = \{E_0^1 - H^{(1)}\}\Psi_0, \quad (2.19)$$

$$\{H^{(0)} - E_0\}\Psi_0^2 = \{E_0^2 - H^{(2)}\}\Psi_0 + \{E_0^1 - H^{(1)}\}\Psi_0^1, \quad (2.20)$$

La solución de la ecuación (2.18) se considera conocida. Para encontrar la corrección de primer orden para la función de onda Ψ_0^1 ; ésta se escribe como una combinación lineal de las funciones conocidas

$$\Psi_0^1 = \sum_n a_n \Psi_n \dots \quad (2.21)$$

La suma es sobre todas las funciones del sistema modelo. Cuando el desarrollo (2.21) se sustituye en la ecuación (2.19) usando la notación ket; se tiene

$$\sum_n a_n \{H^{(0)} - E_0\} n = \sum_n a_n \{E_n - E_0\} n = \{E_0^1 - H^{(1)}\} 0, \quad (2.22)$$

se multiplica el bra $\langle 0 |$ por la izquierda a (2.22) y como Ψ_n es un conjunto ortonormal

$$\sum_n a_n \{E_n - E_0\} \delta_{0n} = E_0^1 - \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle, \quad (2.23)$$

como el lado izquierdo de la igualdad (2.23) es igual a cero, la corrección de primer orden para la energía del estado $|0\rangle$ es

$$E_0^1 = \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle = H_{00}^1. \quad (2.24)$$

El elemento de matriz $H_{00}^{(1)} = \int \Psi_0^* H^{(1)} \Psi_0$ es un promedio de la perturbación de primer orden sobre el sistema.

Ahora para encontrar la corrección de primer orden para la función de onda, se multiplica (2.22) por el lado izquierdo por el bra $\langle k |$, donde $k \neq 0$. De acuerdo con la ortonormalidad de las funciones, se obtiene

$$\sum_n a_n \{E_n - E_0\} \delta_{kn} = a_k \{E_k - E_0\} = E_0^1 \langle k | 0 \rangle - \langle k | H^{(1)} | 0 \rangle = -\langle k | H^{(1)} | 0 \rangle = -H_{k0}^{(1)}. \quad (2.25)$$

La suma es sobre todas las funciones del sistema modelo. Cuando el desarrollo (2.21) se sustituye en la ecuación (2.19) usando la notación ket; se tiene

$$\sum_n a_n \{H^{(0)} - E_0\} |n\rangle = \sum_n a_n \{E_n - E_0\} |n\rangle = \{E_0^1 - H^{(1)}\} |0\rangle, \quad (2.22)$$

se multiplica el bra $\langle 0|$ por la izquierda a (2.22) y como Ψ_n es un conjunto ortonormal

$$\sum_n a_n \{E_n - E_0\} \delta_{0n} = E_0^1 - \langle 0|H^{(1)}|0\rangle, \quad (2.23)$$

como el lado izquierdo de la igualdad (2.23) es igual a cero, la corrección de primer orden para la energía del estado $|0\rangle$ es

$$E_0^1 = \langle 0|H^{(1)}|0\rangle = H_{00}^1. \quad (2.24)$$

El elemento de matriz $H_{00}^{(1)} = \int \Psi_0^* H^{(1)} \Psi_0$ es un promedio de la perturbación de primer orden sobre el sistema.

Ahora para encontrar la corrección de primer orden para la función de onda, se multiplica (2.22) por el lado izquierdo por el bra $\langle k|$, donde $k \neq 0$. De acuerdo con la ortonormalidad de las funciones, se obtiene

$$\sum_n a_n \{E_n - E_0\} \delta_{kn} = a_k \{E_k - E_0\} = E_0^1 \langle k|0\rangle - \langle k|H^{(1)}|0\rangle = -\langle k|H^{(1)}|0\rangle = -H_{k0}^{(1)}. \quad (2.25)$$

Como la discusión se ha restringido a un nivel no degenerado $|0\rangle$, todas las diferencias $E_k - E_0$ son diferentes de cero para $k \neq 0$, además que los coeficientes están dados por

$$a_k = \frac{H_{k0}^{(1)}}{E_0 - E_k} \quad (2.26)$$

La función de onda para un primer orden en la perturbación

$$\Psi \approx \Psi_0 + \sum_k \frac{H_{k0}^{(1)}}{E_0 - E_k} \Psi_k \quad (2.27)$$

Donde la notación prima en la suma significa que el estado con $k = 0$ debe ser omitido. Esta es una ecuación importante (y la generalización de la ecc. (2.11)), pues muestra como la perturbación guía hacia la verdadera función. La distorsión de la función de onda del estado de interés está descrita por la mezcla de los otros estados del sistema.

Ahora se obtendrá la corrección de segundo orden para la energía, y para obtener esta información de la ecc.(2.20), se usa la misma aproximación como anteriormente. La corrección de segundo orden para la función de onda esta escrita como

$$\Psi_0^2 = \sum_n b_n \Psi_n \quad (2.28)$$

la ecc. (2.28) se sustituye en la (2.20), misma con la notación ket es

$$\sum_n b_n \{E_n - E_0\} |n\rangle = \{E_0^2 - H^{(2)}\} |0\rangle + \sum_n a_n \{E_n^1 - H^{(1)}\} |n\rangle;$$

se multiplica por la izquierda por $\langle 0 |$, y se obtiene

$$\sum_n b_n \{E_n - E_0\} \delta_{0n} = E_0^2 - \langle 0 | H^{(2)} | 0 \rangle + \sum_n a_n \{E_0^1 \delta_{0n} - \langle 0 | H^{(1)} | n \rangle\},$$

como el lado izquierdo de la igualdad es cero, se tiene

$$E_0^2 = H_{00}^{(2)} - \sum_n a_n \{E_0^1 \delta_{0n} - H_{0n}^{(1)}\} = H_{00}^{(2)} + \sum_n a_n H_{0n}^{(1)},$$

lo anterior se cumple, porque cuando $n = 0$ en las sumas, la cantidad en los brackets es cero (por (2.24)), y cuando $n \neq 0$ $E_0^1 \delta_{0n}$ es cero. Si se usa la ecuación (2.26) para a_n . Se tiene la corrección de segundo orden para la energía :

$$E_0^2 = H_{00}^2 + \sum_n \left\{ \frac{H_{0n}^{(1)} H_{n0}^{(1)}}{E_0 - E_n} \right\}. \quad (2.29)$$

La notación prima en la suma significa que el estado correspondiente a $n=0$ se omite.

Este es un resultado muy importante y de uso frecuente. Esta es la generalización de la forma aproximada para la solución del problema de dos niveles de energía. La corrección consiste de dos partes. Una, $H_{00}^{(2)}$, es el mismo tipo de promedio que ocurre en la corrección de primer orden pero en este momento es el Hamiltoniano de segundo orden que esta promediado sobre todas las funciones de onda no distorsionadas. La otra parte está más complicada pero puede interpretarse como un promedio de la perturbación de

primer orden tomando en cuenta las distorsiones de las funciones de onda originales.

2.3 TEORIA DE PERTURBACIÓN DEPENDIENTE DEL TIEMPO EN UN SISTEMA DE DOS NIVELES DE ENERGÍA

En esta sección se usa la misma aproximación como en la teoría de perturbación independiente del tiempo.

Para un sistema de dos niveles de energía, el Hamiltoniano total es $H = H^{(0)} + H^{(1)}(t)$, en este caso, el Hamiltoniano de la perturbación es dependiente del tiempo en comparación con el análisis de la sección 2.1, de este modo se tiene que tratar con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.30)$$

Dado un sistema de dos niveles no perturbado, con energías E_1 y E_2 , y con respectivas eigenfunciones Ψ_1 y Ψ_2 , las soluciones de $H^{(0)}\Psi_n = E_n\Psi_n$, son

$$\Psi_n(t) = \Psi_n e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.31)$$

En presencia de la perturbación $H^{(1)}(t)$ el estado del sistema está descrito por una combinación lineal de las funciones base:

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1(t) + a_2(t)\Psi_2(t) \quad (2.32)$$

La ecc. (2.32) representa la evolución del sistema bajo la influencia de la perturbación. Si el sistema inicia como un estado puro 1 su forma podría cambiar, y en determinado momento éste podría llegar a ser el estado puro 2. La probabilidad de que en cualquier instante el sistema esté en el estado 2 es $|a_2(t)|^2$, así también la probabilidad de que este sistema se mantenga en el estado 1 es $|a_1(t)|^2 = 1 - |a_2(t)|^2$.

Se substituye la ecc. (2.32) en la ecc. de Schrödinger y se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 H\Psi &= a_1 H^{(0)}\Psi_1 + a_1 H^{(1)}(t)\Psi_1 + a_2 H^{(0)}\Psi_2 + a_2 H^{(1)}(t)\Psi_2 \\
 &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2) \\
 &= i\hbar a_1 \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1 + i\hbar \frac{da_1}{dt} \Psi_1 + i\hbar a_2 \frac{\partial}{\partial t} \Psi_2 + i\hbar \frac{da_2}{dt} \Psi_2.
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

Cada función base satisface

$$H^{(0)}\Psi_n = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n. \tag{2.34}$$

de esta manera la ecc. (2.33) se simplifica en

$$a_1 H^{(1)}(t)\Psi_1 + a_2 H^{(1)}(t)\Psi_2 = i\hbar \frac{da_1}{dt} \Psi_1 + i\hbar \frac{da_2}{dt} \Psi_2. \tag{2.35}$$

Ahora para obtener de (2.35), las ecuaciones para las derivadas de los coeficientes individuales, se usa la ortonormalidad de las funciones base. Primero, se escribe la ecuación con los factores dependientes e independientes del tiempo

$$a_1 H^{(1)}(t)\Psi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + a_2 H^{(1)}(t)\Psi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} = i\hbar \frac{da_1}{dt} \Psi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + i\hbar \frac{da_2}{dt} \Psi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}}, \tag{2.36}$$

se multiplica (2.36) por Ψ^* y se integra en todo el espacio. Como Ψ_1 y Ψ_2 son ortonormales

$$a_1 H_{11}^{(1)}(t) e^{-\frac{E_1 t}{\hbar}} + a_2 H_{12}^{(1)}(t) e^{-\frac{E_2 t}{\hbar}} = i\hbar \frac{da_1}{dt} e^{-\frac{E_1 t}{\hbar}}, \quad (2.37)$$

donde

$$H_y^{(1)}(t) = \int \Psi_1^* H^{(1)}(t) \Psi_1 dV.$$

De la ecc. (2.37), la exponencial del lado derecho se mueve a la izquierda; el término $E_2 - E_1$ que entonces aparece como un exponente, ahora se escribe $\hbar\omega_0$, por otro lado, se hace la hipótesis de que la perturbación no tiene elementos diagonales, y $H_{11}^{(1)}(t) = H_{22}^{(1)} = 0$ para todo momento (este tipo de perturbación es satisfecha por muchos tipos de perturbación). La ecuación para $\frac{da_1}{dt}$ toma la forma

$$\frac{da_1}{dt} = \left(\frac{1}{i\hbar} \right) a_2 H_{12}^{(1)}(t) e^{-i\omega_0 t}. \quad (2.38)$$

La solución de esta ecuación depende del coeficiente a_2 que está en función del tiempo. Se repite el procedimiento para obtener da_2/dt ; se multiplica la ecc.(2.36) por Ψ_2^* en vez de Ψ_1^* llegando a

$$\frac{da_2}{dt} = \left(\frac{1}{i\hbar} \right) a_1 H_{21}^{(1)}(t) e^{-i\omega_0 t}. \quad (2.39)$$

En el caso donde no hay perturbación, los elementos de matriz son cero, se obtiene $\frac{da_1}{dt} = 0$ y $\frac{da_2}{dt} = 0$. Por lo tanto, cual sea el estado inicial del sistema (es decir, cual sean los valores iniciales de a_1 y a_2)

$$\Psi = a_1 \Psi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + a_2 \Psi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}}; \quad a_1 \text{ y } a_2 \text{ son constantes,} \quad (2.40)$$

además Ψ oscila, la probabilidad de encontrar el sistema en un estado o en otro se mantiene constante (es decir, la probabilidad de que éste se encuentre

en Ψ_1 es $\left| a_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \right|^2 = |a_1|^2$, constante).

Aunque se considera el caso donde una perturbación constante es aplicada al tiempo $t=0$, los elementos de matriz $H_{12}^{(1)}$ y $H_{21}^{(1)}$ entre los dos estados no son nulos para cualquier tiempo $t \geq 0$; a menos que la perturbación desaparezca.

Antes que la perturbación suceda, $\frac{da_1}{dt} = \frac{da_2}{dt} = 0$. Después de $t=0$

$$\frac{da_1}{dt} = \frac{a_2}{i\hbar} H_{12}^{(1)} e^{-i\omega_0 t}, \quad \frac{da_2}{dt} = \frac{a_1}{i\hbar} H_{21}^{(1)} e^{i\omega_0 t}. \quad (2.41)$$

Hay diferentes maneras de resolver las ecuaciones diferenciales acopladas

(2.41). Se diferencia $\frac{d\dot{a}_2}{dt} = \ddot{a}_2$ y se usa la expresión resultante para $\frac{d\dot{a}_1}{dt} = \ddot{a}_1$,

se obtiene:

$$\ddot{a}_2 = \frac{\dot{a}_1}{i\hbar} H_{21}^{(1)} e^{i\omega_0 t} + i\omega_0 \frac{a_1}{i\hbar} H_{21}^{(1)} e^{i\omega_0 t}$$

$$\ddot{a}_2 = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 a^2 H_{12}^{(1)} H_{21}^{(1)} + i\omega_0 \dot{a}_2.$$

Por simplificación, sea $H_{12}^{(1)} H_{21}^{(1)} = \hbar^2 V^2$, entonces

$$\ddot{a}_2 = -V^2 a_2 + i\omega_0 \dot{a}_2.$$

El conjunto solución es

$$a_2 = (Ae^{i\Omega t} + Be^{-i\Omega t})e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}, \quad \Omega = \frac{1}{2}(w_0^2 + 4V^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.42)$$

donde A y B son constantes determinadas por condiciones iniciales. Una expresión similar se obtiene para a_1 . Ahora, se propone que en $t=0$ el sistema estaba definitivamente en el estado 1; entonces $a_1(0) = 1$ y $a_2(0) = 0$. Estas condiciones iniciales son suficientes para determinar A y B, de este modo

$$a_1 = \left\{ \cos \Omega t - \frac{i\omega_0 \text{sen} \Omega t}{2\Omega} \right\} e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}, \quad a_2 = -\frac{iV \text{sen} \Omega t e^{\frac{i\omega_0 t}{2}}}{\Omega}. \quad (2.43)$$

Las ecuaciones (2.43) permiten calcular los coeficientes para cualquier tiempo durante una perturbación.

2.4 FORMULA DE RABI

La formula de Rabi⁵ proporciona la probabilidad de encontrar el sistema en uno de los dos estados como una función del tiempo

$$P_2 = |a_2|^2 = \left(\frac{4V^2}{w_0^2 + 4V^2} \right) \text{sen}^2 \frac{1}{2} (w_0^2 + 4V^2)^{1/2} t. \quad (2.44)$$

Sea el caso de un sistema en el cual $E_1 = E_2$ de este modo $w_0 = 0$. La probabilidad de que el sistema esté en el estado 2 si inicialmente estaba en el estado 1 es

$$P_2(t) = \text{sen}^2 Vt. \quad (2.45)$$

Esta función se grafica en la fig. 2.3. El sistema oscila entre los dos estados, y periódicamente podría encontrarse con cierta certeza en el estado 2. La frecuencia con la cual esta reaparece en el estado 2 es $2V$; fuertes perturbaciones llevan al sistema entre los estados más rápidamente que las perturbaciones débiles. El hecho de que el sistema pueda hacer la transición completamente al segundo estado, aunque la perturbación sea débil ($\text{sen}^2 Vt$ alcanzará el estado 1 después de un tiempo $t = \pi/2V$), ésta es una propiedad especial de los sistemas degenerados. Los sistemas degenerados pueden ser llevados completamente entre estados degenerados aún con perturbaciones de las más débiles.

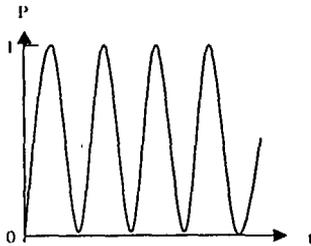


Fig. 2.3 Oscilación de probabilidad para estados degenerados.

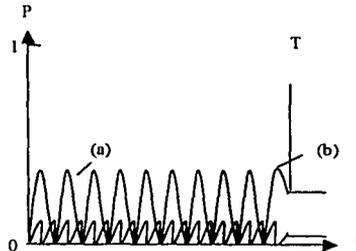


Fig. 2.4 Oscilación para estados no degenerados: (a) pequeña separación de energía; (b) gran separación de energía.

Ahora se considera el otro extremo, cuando la separación de los niveles de energía es grande comparada con la intensidad de la perturbación, esto es $w^2 \gg 4V^2$. Entonces se puede omitir $4V^2$ en comparación con w^2 , tanto en el denominador como en la función seno, y se obtiene

$$P_2 = \left(\frac{2V}{w_0} \right)^2 \text{sen}^2 \left(\frac{w_0 t}{2} \right), \quad (2.46)$$

El comportamiento ahora es completamente diferente. La población (la ocupación de posibilidades) aún oscila, pero su máximo valor es $\frac{4V^2}{w_0^2} \ll 1$. Hay sólo una pequeña probabilidad de que la débil perturbación lleve al sistema al estado 2. La frecuencia de oscilación es ahora determinada por la diferencia de energía: cuando esta diferencia aumenta la frecuencia se incrementa, Fig. 2.4, pero el valor máximo de P_2 decrece. En el límite de la perturbación (es decir, en el límite $\frac{4V^2}{w_0^2} = 0$) la población del estado 2 nunca aumenta. El criterio importante para la efectividad de la perturbación no es su intensidad absoluta sino su intensidad relativa respecto de la diferencia de energías entre los estados del sistema. Este es un punto esencialmente importante.

Finalmente, se puede ver cómo es posible preparar sistemas en estados mezclados (es decir, 50% estado 1, 50% estado 2). Por simplicidad, se considera el caso de niveles doblemente degenerados; entonces la ecuación (2.45) muestra que si se espera un tiempo $t = \pi / 4V$, $P_2 = 1/2$ (y $P_1 = 1/2$). Si la perturbación es inmediatamente detenida, éste estado (50:50 mezcla) persiste, porque $da_1/dt = da_2/dt = 0$. Una conducta similar se muestra en la figura 2.4. Una inspección de la composición en cualquier instante después dará el

resultado de 50% del tiempo para el estado 1 y 50% para el estado 2. Esta es una manera general de preparar estados mezclados, y es ampliamente usado en resonancia magnética nuclear, donde los núcleos son expuestos a campos magnéticos por intervalos de tiempo específicos y causan la evolución desde un estado puro (spin α , por ejemplo) hasta una superposición de estados α y β .

2.5 EL EFECTO DE UNA PERTURBACIÓN QUE OSCILA

Un átomo que está expuesto a un campo de radiación electromagnética en un espectrómetro se puede entender como un sistema sujeto a una perturbación oscilante. Si se puede llegar a tratar con perturbaciones oscilantes, se puede tratar con cualquier tipo de perturbación, porque una función dependiente del tiempo puede estar siempre relacionada como una superposición de funciones armónicamente oscilantes.

Una perturbación oscilante con una frecuencia $w = 2\pi\nu$, que se activa en $t = 0$, tiene la forma

$$H^{(1)}(t) = 2H^{(1)} \cos wt = H^{(1)} (e^{iwt} + e^{-iwt}), \quad t \geq 0 \quad (2.47)$$

Por otro lado, la expresión explícita para el valor del coeficiente $a_f(t)$ de un estado f que inicialmente estaba desocupado ($t=0$)

$$a_f(t) = \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \int_0^t H_{fj}^{(1)}(t') e^{i\omega_{fj}t'} dt'. \quad (2.48)$$

La ecc.(2.48) corresponde al suponer que el sistema inicialmente estaba en el estado i para $t = 0$, el coeficiente $a_f(t)$ se relaciona con la probabilidad de que el sistema llegue al estado f ; que inicialmente se encontraba desocupado.

Si la ecc. (2.47) se sustituye en la ecc. (2.48), se obtiene

$$\begin{aligned}
 a_f(t) &= \left(\frac{H_{fi}^{(1)}}{i\hbar} \right) \int_0^t (e^{i\omega_f t'} + e^{-i\omega_f t'}) e^{i\omega_f t'} dt \\
 &= \left(\frac{H_{fi}^{(1)}}{i\hbar} \right) \left\{ \frac{e^{i(\omega_f + \omega) t} - 1}{i(\omega_f + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_f - \omega) t} - 1}{i(\omega_f - \omega)} \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

La exponencial en los numeradores de la ecc. (2.49) no son mayores de 1 a pesar de que las frecuencias sean muy grandes (porque $e^{ix} = \cos x + i \operatorname{seno} x$); el denominador del primer término es del orden de las frecuencias, y así el primer término no es mayor que 10^{-15} para transiciones ópticas y 10^{-6} para n.m.r.(iniciales en inglés de; resonancia magnética nuclear). El denominador en el segundo término, puede llegar a ser cercano a cero, así como la perturbación externa se acerque a una frecuencia de transición. Por lo tanto, el segundo término es normalmente más grande que el primero. De este modo, la probabilidad de encontrar el sistema en el estado f después de un tiempo t si inicialmente éste estaba en el estado i , $P_f = |a_f|^2$, es por lo tanto

$$P_f(t) = \frac{4H_{fi}^{(1)}H_{fi}^{(1)}\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}(\omega_f - \omega) t}{\hbar(\omega_f - \omega)^2}. \tag{2.50}$$

Sea $H_f^{(1)} H_f^{(0)} = h^2 V_f^2$; entonces

$$P_f(t) = \left\{ \frac{4V_f^2}{(w_f - w)^2} \right\} \text{sen}^2 \frac{1}{2} (w_f - w) t. \quad (2.51)$$

A pesar de la pequeña pero significativa diferencia; la ecc. (2.51) es igual a la ecc.(2.46), siendo la última una expresión para una perturbación estática aplicada a un sistema de dos niveles en el límite de una perturbación débil. La diferencia significativa se debe a que w_f es reemplazado por $w_f - w$. Esto se puede pensar como el cambio efectivo en las diferencias de energía involucradas en la excitación del sistema como un resultado de la presencia de fotones asociados con el campo oscilante.

Modelo del potencial del electrón débilmente ligado

3.1 MODELO DEL POTENCIAL DEL ELECTRÓN DÉBILMENTE LIGADO.

La teoría de perturbaciones presentada en el capítulo anterior se usará para el cálculo de la probabilidad de transición, mismo que se describe en este capítulo .

El modelo de potencial del electrón débilmente ligado (MPEDL) ha sido empleado para estudiar probabilidades de transición de secuencias isoelectrónicas del litio⁶ y los estados más bajos de átomos de metales alcalinos⁷. Los resultados están de acuerdo con los valores aceptados⁸. En el MPEDL, los electrones en un sistema de muchos-electrones son divididos en electrones débilmente ligados y no-débilmente ligados. Cantidades atómicas, tales como ionización y transición, pueden ser explicadas por el comportamiento de los electrones débilmente ligados. Así, estudios basados en MPEDL se usan para analizar sistemas más complicados⁹.

El concepto del electrón no-débilmente ligado ha sido usado para una definición del potencial de ionización de una partícula libre. El así llamado electrón débilmente ligado en un sistema de muchos electrones, es el electrón más débilmente ligado del sistema, comparado con los otros electrones, de este modo, el electrón débilmente ligado en un sistema dado es también el electrón excitado o ionizado más fácilmente. Así el electrón débilmente ligado puede tratarse por separado con respecto de los otros electrones del sistema. Entonces al estudiar el comportamiento del electrón débilmente ligado, muchas cantidades atómicas, tales como ionización, excitación, etc., las cuales

son principalmente involucradas con el electrón débilmente ligado pueden ser explicadas fácilmente.

Por ejemplo; aunque el carozo de los átomos Na y H difieren entre si, ambos tienen una carga "+1".

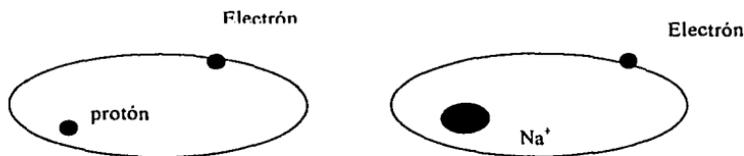


Fig.3.1 Átomos de H y Na con electrón débilmente ligado. En estado l -grande, el comportamiento del electrón de Na es similar al del H.

Cuando el electrón débilmente ligado está lejos del carozo Na^+ éste es solamente sensible a la carga neta. Dado que el electrón pasa más tiempo cerca de su punto de retorno clásico más externo, donde la diferencia entre Na y H son mínimos, se espera que las propiedades de todos los átomos con un electrón débilmente ligado sean similares.

Por ejemplo, si se consideran estados excitados de H y Na, como se muestra en la figura 3.1, en estados de momento angular grande, por ejemplo, en orbitas circulares, las diferencias son despreciables, el electrón del Na nunca llega lo suficientemente cerca del carozo del Na^+ para detectar que éste es cualquier otra cosa que una carga +1. Por otro lado, si el electrón está en una orbita elíptica grande (l pequeño), en cada orbita el electrón débilmente ligado llega cerca del carozo, donde hay una diferencia significativa entre Na y H.

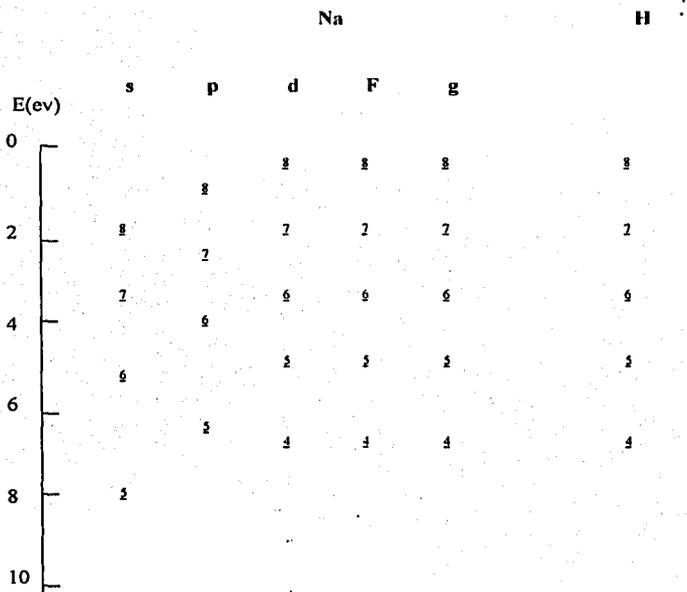


Fig.3.2 Diagrama de niveles de energía del H y Na.

De hecho , hay diferencias muy interesantes, en estado de baja “f” del átomo de Na; la más obvia de ellas es que las energías de los estados de baja “f” son menores a las del H, debido a la polarización del carozo.

Cuando el electrón débilmente ligado del Na, penetra la nube de los diez electrones internos, es expuesto a la carga nuclear no apantallada +11, y su energía de ligadura se incrementa.

La figura 3.2 muestra los niveles de energía de los átomos de Na y H. Como se esperaba, los niveles del H y los niveles de "l" grande del Na son degenerados sobre la escala de la fig.3.2, pero los estados de "l" baja del Na son de menor energía. Sus energías están dadas por:

$$E = \frac{-z^2}{2(n - \delta_c)^2} = -\frac{(z^*)^2}{2(n^*)^2} \quad (3.1)$$

donde δ_c es un defecto cuántico observado para las series con un momento angular orbital "l₀" dado.

En el cálculo de propiedades atómicas es conveniente introducir unidades atómicas, las cuales son definidas de modo que todos los parámetros relevantes del estado base del átomo tengan magnitud 1.

3.2 DESCRIPCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER Y SU SOLUCIÓN PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO.

A pesar de que en el capítulo 1, la solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno fue presentada, se retomará este tema con el fin de fundamentar y presentar las ecuaciones en las que se basa el modelo del electrón débilmente ligado y que se ocuparán para la obtención de la probabilidad de transición del $4s_{1/2}$ - $4p_{1/2}$ en el programa de cómputo (vea Apéndice).

Desarrollando la función de onda de un electrón débilmente ligado, se empezará con la ecuación de Schrödinger del átomo de H, la cual en unidades atómicas, puede ser escrita como

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} - \frac{z}{r}\right)\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

donde r es la distancia del electrón al carozo, que se supone infinitamente masivo y E es su energía a menos que se diga otra cosa. Si se considerara solo átomos neutros en los cuales un electrón está lejos del carozo iónico visto como una carga $+Z^*$.

En coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3.3)$$

donde ϕ y θ son el ángulo azimutal y el ángulo polar relativo al eje de cuantización, respectivamente.

La ecuación (3.2) es separable y Ψ se puede escribir como un producto de funciones (radial y angular), esto es, $\Psi = Y(\theta, \phi) R(r)$, la ecuación 3.2 se convierte en

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} R + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + 2 \left(E + \frac{z^*}{r} \right) R \right] Y + \left[\frac{1}{r^2 \text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] R = 0 \quad (3.4)$$

dividiendo por $\frac{RY}{r^2}$ se tiene

$$\frac{r^2}{R} \left[\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + 2 \left(E + \frac{z^*}{r} \right) R \right] + \frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = 0 \quad (3.5)$$

cada término depende de una sola variable, por lo tanto pueden ser separados e igualados a $\pm\lambda$, donde λ es una constante.

Suponiendo que la función angular se puede escribir como $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$, entonces

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) \Phi + \frac{\Theta}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} = -\lambda\Theta\Phi \quad (3.6)$$

las soluciones de la ecc. 3.6 son los armónicos esféricos normalizados

$$\Theta(\theta)\Phi(\phi) = Y_{l^* m^*}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(l^* - m^*)!}{(l^* + m^*)!}} \frac{2l^* + 1}{4\pi} P_{l^*}^{m^*}(\sin\theta) e^{im^*\phi} \quad (3.7)$$

donde $P_{l^*}^{m^*}(x)$ son los polinomios asociados de Legendre, l^* es cero o un entero positivo, m^* toma valores enteros de $-l^*$ a l^* , y $\lambda = l^*(l^* + 1)$, los armónicos esféricos están normalizados

$$\int_0^1 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l^* m^*}(\theta, \phi) Y_{l^* m^*}(\theta, \phi) = 1 \quad (3.8)$$

la ecuación angular requiere $\lambda = l^*(l^* + 1)$ donde l^* es un entero positivo.

Usando este valor de λ en la ecuación radial (3.5)

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \left[2E + \frac{2z^*}{r} - \frac{l^*(l^* + 1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (3.9)$$

Resolviendo esta ecuación diferencial y aplicando las condiciones de frontera que deben satisfacer; se obtiene

$$R = \left(\frac{2z^*}{n^*}\right)^{l^* + \frac{1}{2}} \left[\frac{2n^*}{(n^* - l^* - 1)!} \Gamma(n^* + l^* + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-z^* r}{n^*}\right) r^{l^*} L_{n^* - l^* - 1}^{2l^* + 1}\left(\frac{2z^* r}{n^*}\right) \quad (3.10)$$

donde $L_{n^* - l^* - 1}^{2l^* + 1}\left(\frac{2z^* r}{n^*}\right)$ son los polinomios de Laguerre generalizados

En este trabajo los polinomios de Laguerre generalizados $L_{n^* - l^* - 1}^{2l^* + 1}\left(\frac{2z^* r}{n^*}\right)$ fueron evaluados, usando la función hipergeométrica confluyente¹⁰

$$L_{n^* - l^* - 1}^{2l^* + 1}\left(\frac{2z^* r}{n^*}\right) = F(\alpha, \beta, \chi) = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \chi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)} \frac{\chi^2}{2} + \dots + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\dots 1}{\beta(\beta+1)(\beta+2)\dots(\beta+|\alpha|-1)} \frac{\chi^{|\alpha|}}{|\alpha|!} \quad (3.11)$$

donde $\alpha = -(n^* - l^* - 1)$ $\beta = 2l^* + 2$ y $\chi = \frac{2z^* r}{n^*}$.

De este modo, la ecuación (3.10) se puede expresar como

$$R_{nl} = \frac{2}{(n^*)^2 (2l^* + 1)!} \sqrt{\frac{(n^* + l^*)! (z^*)^3}{(n^* - l^* - 1)!}} \left(\frac{2z^* r}{n^*}\right)^{l^*} r^{l^*} e^{-\left(\frac{z^* r}{n^*}\right)} \left[1 + \frac{\alpha}{\beta} \chi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)} \frac{\chi^2}{2!} + \dots + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\dots |\alpha|}{\beta(\beta+1)(\beta+2)\dots(\beta+|\alpha|-1)} \frac{\chi^{|\alpha|}}{|\alpha|!} \right] \quad (3.12)$$

Con estas funciones, el elemento de matriz $\langle n_r l_r | r^k | n_l l_l \rangle$ conduce a una suma de integrales de la forma:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx$$

la cual se conoce su solución

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

de esta forma el elemento de matriz $\langle n_f l_f | r^k | n_i l_i \rangle$ puede evaluarse fácilmente.

Entonces, el elemento de matriz de la distancia radial $\langle r \rangle$ del electrón débilmente ligado,

$\langle n_f l_f | r^k | n_i l_i \rangle$ con $K = 1$, se puede obtener.

Para verificar el programa de cómputo, se comprobó que el valor esperado de la distancia radial satisface la relación

$$\langle r \rangle = \frac{3(n^*)^2 - l^*(l^* + 1)}{2z^*} \quad (3.13)$$

3.3 CÁLCULO DE LA PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN PARA EL COBRE (Cu) DEL NIVEL $4S_{1/2}$ AL $4P_{1/2}$.

En esta sección se presenta un modelo que aproxima el átomo de cobre a un átomo de hidrógeno con el propósito de calcular la probabilidad de transición ($4S_{1/2} - 4P_{1/2}$) del electrón de valencia debido a una perturbación electromagnética externa, por lo tanto se considera una transición de tipo dipolar.

Cabe mencionar, estudios mas detallados muestran que el factor de energía debido al acoplamiento espín-orbita del electrón, es muy pequeño comparado con la energía que recibe el sistema cobre (Cu) para excitar al electrón a una transición, de este modo, se omite este factor en la ecuación de Schrödinger para nuestro modelo. Sin embargo, el factor espín-orbita toma relevancia para electrones mayormente ligados.

En el modelo del electrón débilmente ligado se considera que la función de onda radial de este electrón esta dado por la ecuación (3.12) en la cual los parámetros n^* , Z^* y l^* están dados por la ecuaciones

$$E = -\frac{(Z^*)^2}{2(n^*)^2}, \quad (3.14)$$

$$\langle r \rangle = \frac{3(n^*)^2 - l^*(l^* + 1)}{2Z^*} \quad (3.15)$$

donde

$$Z^* = k(Z - \delta'),$$

$$n^* = k(n - \delta'),$$

δ' ; defecto de energía.

Z' ; constante de apantallamiento de la carga efectiva.

Z^* ;carga total efectiva del carozo.

n^* ; número cuántico principal ajustado.

k ; constante que afecta al valor esperado $\langle r \rangle$ y deja constante la energía.

l^* ; número cuántico orbital ajustado.

El espectro de niveles de energía del elemento Cu, de los niveles "s" y "p" tomados de la referencia¹¹, están dados en las tablas 3.1 y 3.2, respectivamente.

TABLA 3.1 Niveles de energía "s".

Término	Configuración	Energía (a.u.)
$^2s_{1/2}$	$3d^{10}4s$	0.2839
$^2s_{1/2}$	$3d^{10}5s$	0.0874
$^2s_{1/2}$	$3d^{10}6s$	0.0431
$^2s_{1/2}$	$3d^{10}7s$	0.0257
$^2s_{1/2}$	$3d^{10}8s$	0.0170
$^2s_{1/2}$	$3d^{10}9s$	0.0121

TABLA 3.2 Niveles de energía "p".

Término	Configuración	Energía(a.u.)
$^2p_{1/2}$	$3d^{10}4p$	0.1448
$^2p_{1/2}$	$3d^{10}8p$	0.0170
$^2p_{1/2}$	$3d^{10}9p$	0.0101
$^2p_{1/2}$	$3d^{10}10p$	0.0078
$^2p_{1/2}$	$3d^{10}12p$	0.0050
$^2p_{1/2}$	$3d^{10}13p$	0.0041

Se sustituyen estos valores en la ecuación 3.14 para obtener los defectos de energía y las constantes de apantallamiento de cada serie.

En cada caso se obtiene un sistema de ecuaciones con dos incógnitas δ_i y Z_i .

Por ejemplo, en el caso de los estados s, sustituyendo los datos de la tabla 3.1 en la ecuación 3.14, se obtiene:

$$Z'_i - (\sqrt{0.2839})\delta_i = (\sqrt{0.2839})(4) - (29) ,$$

$$Z'_i - (\sqrt{0.0874})\delta_i = (\sqrt{0.0874})(5) - (29) ,$$

$$Z'_i - (\sqrt{0.0431})\delta_i = (\sqrt{0.0431})(6) - (29) ,$$

$$Z'_i - (\sqrt{0.0257})\delta_i = (\sqrt{0.0257})(7) - (29) ,$$

$$Z'_i - (\sqrt{0.0170})\delta_i = (\sqrt{0.0170})(8) - (29) ,$$

$$Z'_i - (\sqrt{0.0121})\delta_i = (\sqrt{0.0121})(9) - (29) ,$$

que se puede escribir en forma matricial como

$$\begin{array}{l} | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \\ | \end{array} \begin{array}{l} -\sqrt{0.2839} \\ -\sqrt{0.08743} \\ -\sqrt{0.04314} \\ -\sqrt{0.02572} \\ -\sqrt{0.0170} \\ -\sqrt{0.0121} \end{array} \left| \begin{array}{l} Z'_1 \\ \delta'_2 \end{array} \right| = \begin{array}{l} \sqrt{0.2839} (4) - 29 \\ \sqrt{0.08743} (5) - 29 \\ \sqrt{0.04314} (6) - 29 \\ \sqrt{0.02572} (7) - 29 \\ \sqrt{0.0170} (8) - 29 \\ \sqrt{0.0121} (9) - 29 \end{array}$$

o en forma más compacta como

$$A_{6 \times 2} X_{2 \times 1} = b_{6 \times 1}.$$

Para resolver este sistema de ecuaciones se multiplica por A^1 :

$$A'_{2 \times 6} A_{6 \times 2} X_{2 \times 1} = A'_{2 \times 6} b_{6 \times 1},$$

Se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que se puede resolver por determinantes. En este caso se obtiene:

$$Z'_s = 28.0239 \quad \text{y} \quad \delta'_s = 2.6960.$$

Para el caso del estado p , se sigue el mismo procedimiento y se obtiene:

$$Z'_p = 28.0012 \quad \text{y} \quad \delta'_p = 2.1669.$$

La probabilidad de transición entre los estados $\langle i$ y $f \rangle$ de un átomo esta dada por la ecuación 2.51

Supondremos que la radiación abarca un intervalo de frecuencias alrededor de w_{fi} . Ya que la contribución del factor que depende de w en la ecuación 2.51 esta concentrada alrededor del máximo con $w_{fi} = w$, se puede integrar sobre w desde $-\infty$ hasta $+\infty$. Por otro lado, como estamos suponiendo que la

perturbación es pequeña, consideraremos transiciones dipolares eléctricas, para las cuales ¹²

$$|V_{fi}| = \frac{2}{3\pi} \frac{e^2 w^3}{\hbar c^3} |\langle i|r|f \rangle|^2$$

Con estas consideraciones, la probabilidad por unidad de tiempo esta dada por

$$A_{if} = \frac{4}{3} \frac{(e^2 w^3)}{\hbar c^3} |\langle i|r|f \rangle|^2.$$

Como $w = \frac{|\nabla E|}{\hbar}$ se tiene $A_{if} = \frac{4}{3} \frac{|\nabla E|^3}{\hbar^4 c^3} |\langle i|r|f \rangle|^2$. Sustituyendo los valores de las constantes en unidades atómicas, se tiene

$$A_{if} = \frac{4}{3} \frac{(1.004 a.u. a_0)(\nabla E)^3 |\langle i|r|f \rangle|^2}{(0.0242 \times 10^{-13} a.u.s)^4 (5.66 \times 10^{18} a_0/s)^3},$$

o bien

$$A_{if} = [2.14199 \times 10^{10} |\nabla E|^3 |\langle i|r|f \rangle|^2] e g^{-1}$$

con $|\nabla E| = |E_f - E_i|$ y $|\langle i|r|f \rangle|$ en unidades atómicas. En donde E_i y E_f son las energías de los niveles inicial y final, respectivamente.

El sistema de ecuaciones 3.14 y 3.15 no puede ser resuelto si no se conocen los valores de $\langle r \rangle$ y I^* , por ello, se decidió calcular el valor esperado del radio [comunicación personal: Dra. Graciela Bravo Pérez] para los estados $4S_{1/2}$ y $4P_{1/2}$ por medio de un programa de cómputo llamado "Gaussian 98", el cual utiliza un método variacional para calcular las funciones de onda de cada estado cuántico. Los valores calculados para los radios esperados son:

$$\langle s|r|s \rangle = 3.484 a.u.$$

$$\langle p|r|p \rangle = 6.391 a.u.$$

Los valores de "k" y "l" se encontraron ajustando la ecuación 3.15 a los valores esperados de los radios calculados con la restricción de que (n-l) sea entero, esto hace que el cálculo del valor esperado para el radio orbital, converja.

Los valores de los parámetros ajustados, encontrados por el método anteriormente descrito, son:

Estado inicial "S"

$\langle r \rangle = 3.368$ a.u. (Error = 3%, respecto del $\langle r \rangle$ obtenido por indirectamente por Gaussian 98), $n^* = 2.11$, $l^* = 1.11$, $Z^* = 1.51295$, $k = 1.55$,

Estado final "P"

$\langle r \rangle = 6.237$ a.u. (Error = 2%), $n^* = 2.399$, $l^* = 0.399$, $Z^* = 1.26848$, $k = 1.27$.

El valor de la probabilidad de transición del estado 4S al 4P fue de $1.363 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, que comparados con los resultados de Zheng⁶ de $1.650 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ y el resultado del Handbook de fisico-química de $1.370 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, se muestra la viabilidad del método.

Es importante mencionar que al tratar de reproducir los valores de las probabilidades de transición entre diferentes estados se observó que pequeños cambios en el radio esperado $\langle r \rangle$ (del orden de milésimas de a.u.) implicaban grandes cambios en valor de las probabilidades de transición (al menos, decenas de s^{-1}).

Dada la sensibilidad de las probabilidades de transición con respecto al valor esperado del radio, no se reportan más probabilidades ya que no se encontraron en la literatura valores sobre el valor esperado del radio y el uso del programa "Gaussian 98" para el cálculo de estos valores es bastante complicado y está fuera de los límites de este trabajo.

Además de la incertidumbre que los valores del radio introducen en la precisión de las probabilidades de transición, la restricción de que $(n-l)$ sea entero, también contribuye en el error del resultado.

Cabe señalar, que se trató de reproducir los cálculos de las probabilidades de transición, usando el método de la referencia¹³, pero no fue posible obtener la información del procedimiento que siguieron para calcular los parámetros ajustables.

Conclusiones

Usando los resultados de la revisión de este trabajo, se presenta un modelo funcional; conceptualmente sencillo para calcular las probabilidades de transición electrónicas de tipo dipolar en átomos con un electrón activo dentro de un campo electromagnético externo. En este modelo se emplean funciones de onda semejantes a las funciones de onda del hidrógeno, en las que sus parámetros se ajustan de acuerdo a un procedimiento claramente descrito y que no corresponde a las reglas de Slater⁽¹⁴⁾.

El modelo es muy sensible al valor esperado de los radios: pequeños cambios en el radio esperado $\langle r \rangle$ (del orden de milésimas de a.u.) implican grandes cambios en valor de las probabilidades de transición (al menos, decenas de s^{-1}).

El modelo presentado se aplicó a la transición del $4S_{1/2}$ al $4P_{1/2}$ del cobre. La probabilidad de transición está en buen acuerdo con trabajos⁶ anteriores utilizando diferentes métodos.

Apéndice

```
program trprob
  implicit none
  real*8 lmax,lmin,z,expo,transi,elemento
  real*8 ll(2),deltaz(2),deltan(2)
  real*8 kt1,kt2,kkk,de,dk1,dk2,ki,kf,dll,dll2
  real*8 vector1,vector2,vector4,vector5
  real*8 deter,a,b,c,d,f
  real*8 norma(10,10,2),e1(10,2),n1(10,2),ro(10,2)
  integer ind1(10,10,2),nec(2),ii,jj,kk,mm,iii,jjj,nk1,nk2
  integer op1
  dimension vector1(0:45),vector2(0:45)
  dimension vector4(10,10,45),vector5(10,10,45)
  dimension a(15,2),b(15),c(2,15),d(2,2),f(0:100)
  kkk=2.14199d10
    open(unit=3,file='ptr.in')
    open(unit=7,file='tr.sal')
  write(7,*) 'PROBABILIDADES DE TRANSICION ELECTRONICAS',
  1 ' DEL ELECTRON MENOS LIGADO'
  write(7,*)
  read(3,*) z,op1
  write(7,*) 'Carga nuclear = ',z
  do mm=1,2
!
!   Valores iniciales
!
    read(3,*) nec(mm),ll(mm)
    if(mm.eq.1) then
      write(7,*)
      write(7,*) 'Estados iniciales'
      write(7,*)
    else
      write(7,*)
      write(7,*) 'Estados finales'
      write(7,*)
    endif
    do ii=1,nec(mm)
      read(3,*) e1(ii,mm),n1(ii,mm)
!
!   Calculo de los valores esperados
!
      write(7, '(2x,A4,F10.5,2x,A4,F10.5)')
  1 "n1=",n1(ii,mm),"ll=",ll(mm)
      call funcion(n1(ii,mm),ll(mm),z,vector1,norma(1,ii,mm),
```

```

1  ind1(1,ii,mm),ro(ii,mm))
  call elma(ind1(1,ii,mm),ind1(1,ii,mm),l1(mm),l1(mm),ro(ii,mm),
1  norma(1,ii,mm),norma(1,ii,mm),vector1,vector1,elemento,0)
  enddo
  vector2(0)=vector1(0)

```

! Calculo de las constantes de apantallamiento y de defecto

```

if(op1 .eq. 0) then

```

```

do jj=1,nec(mm)
  b(jj)=n1(jj,mm)*sqrt(2.d0*e1(jj,mm))-z
  a(jj,1)=1.d0
  a(jj,2)=-sqrt(2.d0*e1(jj,mm))
  c(1,jj)=1.d0
  c(2,jj)=a(jj,2)
enddo
do ii=1,2
  f(ii)=0.d0
do kk=1,nec(mm)
  f(ii)=f(ii)+c(ii,kk)*b(kk)
end do
do jj=1,2
  d(ii,jj)=0.d0
do kk=1,nec(mm)
  d(ii,jj)=d(ii,jj)+c(ii,kk)*a(kk,jj)
end do
end do
end do
deter=d(1,1)*d(2,2)-d(1,2)*d(2,1)
deltaz(mm)=(f(1)*d(2,2)-f(2)*d(1,2))/deter
deltan(mm)=((d(1,1)*f(2)-f(1)*d(2,1))/deter)
write(7,*)
  write(7,*) 'Parametros de apantallamiento y de defecto:'
  write (*, '(2x,A9,F10.4,2x,A12,F10.4)')
1 "z0=",deltaz(mm),"deltan=",deltan(mm)
  write(7,*)
else
  read(3,*) deltax(mm),deltan(mm)
  write(7,*)
  write(7,*) 'Parametros de apantallamiento y de defecto:'
  write (*, '(2x,A9,F10.4,2x,A12,F10.4)')
1 "z0=",deltax(mm),"deltan=",deltan(mm)
  write(7,*)
endif
enddo

```

! Calculo de las funciones con parametros ajustados

```
read(3,*) kt1,kt2,nk1,nk2,dk1,dk2,d11,d12
call ff(nec(1),dk1,nk1,n1,deltan(1),kt1,l1(1),z,deltaz(1),
l vector4,norma,ind1,ro,1,d11)
call ff(nec(2),dk2,nk2,n1,deltan(2),kt2,l1(2),z,deltaz(2),
l vector5,norma,ind1,ro,2,d12)
```

! Calculo de la transicion de probabilidad

```
write(7,*)
write(7,*) 'Elementos de matriz',
l ' y probabilidades de transicion'
write(7,*)
ki=kt1
do ii=1,nk1
do jj=1,nec(1)
do kk=1,ind1(ii,jj,1)
vector1(kk) = vector4(ii,jj,kk)
enddo
kf=kt2
do iii=1,nk2
do jjj=1,nec(2)
expo=(ro(jj,1)+ro(jjj,2))/2
do kk=1,ind1(iii,jjj,2)
vector2(kk) = vector5(iii,jjj,kk)
enddo
call elma(ind1(ii,jj,1),ind1(iii,jjj,2),l1(1),l1(2),expo,
l norma(ii,jj,1),norma(iii,jjj,2),vector1,vector2,elemento,1)
de=abs(e1(jj,1)-e1(jjj,2))
lmax=max(l1(1),l1(2))
lmin=min(l1(1),l1(2))
transi=(kkk*de*de*de*elemento*elemento*lmax)/(2.d0*lmin+1.d0)
write(7,*)
write(7,*) '(ni,ki) -> (nf,kf): ('n1(jj,1),ki,
l ' ) -> ('n1(jjj,2),kf,')
write(7,('A16,2x,1pE11.3')) "prob de trans=",transi
write(7,*)
enddo
kf=kf + dk2
enddo
enddo
ki=ki+ dk1
enddo
stop
end
```

```

c*****
c                                     *
c   Coeficientes en el desarrollo de la funcion de Laguerre           *
c                                     *
c*****
subroutine funcion(n1 p,l1 p,z1 p,vector1,c1,ind,ro1)
! Calculo de los coeficientes en el desarrollo de
! la funcion en terminos de la coordenada radial.
! NOTA: falta determinar cuantos terminos calcula
implicit none
real*8 vector1(0:45),l1 p,n1 p,z1 p,gamma,k1,k2,k11,k3
real*8 c1,ro1,alfa1,beta1,num1,deno1,fac
integer ind,i,imax,faci,num2
! Calculo de los factoriales de la funcion radial
!
k1=gamma(n1 p-l1 p)
k2=gamma(n1 p+l1 p+1)
k11=gamma(2.d0*l1 p+2d0)
!
! Calculo de los parametros de la funcion radial
!
k3=k2*z1 p*z1 p/k1
c1=2.d0*((2.d0*z1 p/n1 p)**l1 p)/(n1 p*n1 p*k11)
c1=c1*sqrt(k3)
ro1=2.d0*z1 p/n1 p
alfa1=-n1 p+l1 p+1.d0
beta1=2.d0*l1 p+2.d0
num1=1.d0
deno1=1.d0
vector1(0)=1.d0
ind=0
num2=1
faci=0
imax=int2(abs(alfa1))
!
! Calculo de los coeficientes
!
do i=1,imax
num1=num1*(alfa1+ind)
deno1=deno1*(beta1+ind)
call facto(ind,faci,fac)
ind=ind+1
vector1(ind)=(num1*(ro1**ind))/(deno1*fac)
end do
write(7,*) "indice",ind
return
end

```

```

c*****
!
!          calculo de los parametros de la funcion          *
!          *
c*****
subroutine ff(neq,dk1,nk1,n1,deltan,kt1,l1,z,deltaz,
l vector4,norma,ind1,ro,mm,dl)
implicit none
real*8 norma(10,10,2),n1(10,2),deltan,l1,l1p,n2,z2,z
real*8 vector1(0:45),vector4(10,10,45),ro(10,2)
real*8 deltaz,elemento,dk1,kt1,ktf,dl
integer ind1(10,10,2),neq,kk,ii,iii,mm,nk1
ktf=kt1
do ii=1,neq
! do ii=1,l
  if(mm .eq. 1) then
    write(7,*)
    write(7,*) 'Estados iniciales'
    write(7,*)
  else
    write(7,*)
    write(7,*) 'Estados finales'
    write(7,*)
  endif
  do iii=1,nk1
    ktf=kt1+(iii-1)*dk1
    n2=(n1(ii,mm) + deltan)*ktf
! l1 p=l1 + n2-dble(int(n2))
    l1 p=mod(n2,1.d0) + dl
    z2=(z + deltaz)*ktf
    write (7,'(2x,A4,F9.5,2x,A4,F9.5,2x,A4,F10.5,A4,F10.5)')
1   "n1=",n2,"l1=",l1 p,"z1=",z2,"k=",ktf
    call funcion(n2,l1 p,z2,vector1,norma(iii,ii,mm),
1   ind1(iii,ii,mm),ro(ii,mm))
    do kk=1,ind1(iii,ii,mm)
      vector4(iii,ii,kk)=vector1(kk)
    enddo
    call elma(ind1(iii,ii,mm),ind1(iii,ii,mm),l1 p,l1 p,ro(ii,mm),
1   norma(iii,ii,mm),norma(iii,ii,mm),vector1,vector1,elemento,0)
    enddo
  enddo
return
end

```

```

c*****
!
!      calculo de los elementos de matriz <ijr**pfj>      *
!
!
c*****
subroutine elma(ind1,ind2,l1p,l2p,expo,norma1,norma2,
1      vector1,vector2,elemento,imp)
implicit none
real*8 vector1(0:45),vector2(0:45),vector3(0:90),res(0:2)
real*8 l1p,l2p,expo,norma1,norma2,t1,ft1,gamma,elemento,nueva
integer ind1,ind2,pf,i,j,nmax,imp
nmax=ind1+ind2
do i=0,nmax
  vector3(i)=0.d0
enddo
do i=0,ind1
  do j=0,ind2
    vector3(i+j)=vector3(i+j)+vector1(i)*vector2(j)
  end do
end do
do pf=0,2
  res(pf)=0.d0
  do i=0,nmax
    t1=dbl(i+2+pf)+l1p+l2p+1.d0
    ft1=gamma(t1)
    res(pf)=res(pf) + (vector3(i)*ft1)/(expo**(t1))
    if(imp .ne. 0) then
!      nueva=ft1/(expo**(t1))
!      write(7,*) i,vector3(i),ft1,expo
!      endif
  end do
  res(pf)=res(pf)*norma1 *norma2
end do
elemento=res(1)
write (7, '(A9,D12.5,2x,A12,D12.5,2x,A12,D12.5)') "<f1/f2>=",
1 res(0),"<f1/r/f2>=",res(1),"<f1/r^2/f2>=",res(2)
return
end
c*****
c
c      Funcion gamma en doble precision      *
c
c
c*****
c
c      real*8 function gamma (xx)
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension b(8)

```

```

data b /-.577191652,988205891,-.897056937,.918206857,
1 -.756704078,.482199394,-.193527818,.035868343/
ix = xx
x = xx - ix
f = 1 + x*(b(1)+x*(b(2)+x*(b(3)+x*(b(4)+x*(b(5)+x*(b(6)+x*
1 (b(7)+x*(b(8))))))))))
if (ix-1) 10, 30, 20
10 f = f / x
go to 30
20 do 25 i = 1, ix - 1
x = x + 1
f = f * x
25 continue
30 gamma = f
return
end
c*****
c
c Factorial de i + 1
c
c
c*****
c
subroutine factoi(i,faci,fac)
implicit none
real*8 fac
integer fac,i
if(faci .eq. 0) then
faci=1
else
faci=faci*(i+1)
endif
fac=dblc(faci)
return
end

```

Referencias y Bibliografía

- ¹R.Zerne, J. Larsson, and S. Svanberg, Phys. Rev. A **49**, 128 (1994).
- ²Z.Jang, P. Jonsson, J. Larsson, and S. Svanberg, Z. Phys. D: At., Mol.Clusters**17**, (1990).
- ³C.Lavin, M. A. Almaraz, and I. Martin, Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **34**, 143 (1995).
- ⁴A. Beiser, Conceptos de Física Moderna, 2ª edición, Edit. Mc. Graw Hill (1973), páginas 142-171, 175-204.
- ⁵P.K. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, 2ª edición, Edit. Oxford University Press, (1984), page 190.
- ⁶N. Zheng, Y. Sun, T. Wang, D. Ma, Y. Zhang, and W.. Su, Int. J. Quantum Chem. **76**, 51 (2000).
- ⁷N. Zheng, Y. Wang, T. Zhou, Y. Sun, W. Su, and Y. Zhang J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3859 (1999).
- ⁸A. Lindgard and S. E. Nielsen, At. Data Nucl.Data Tables **19**, 533 (1977).
- ⁹N. Zheng, A new outline of atomic theory (Jiang Su Education Press, Nanjing, P. R. China 1988); N. Zheng and Gousheng Li, J. Phys. Chem. **98** 3964 (1994); N. Zheng and Houwen Xin, J. Phys. B **24** 1187 (1991).

¹⁰H. Hochstadt, *The functions of Mathematical*, Dover Publications, Inc. New York (1986), page 194.

¹¹J. R. Fuhr, W. C. Martin, a. Musgrove, J. Sugar, and W. L. Wiese, NIST Atomic Spectroscopy Database , Version 2.0 (1996), World Wide Web URL: <http://physics.nist.gov>. Select "Physical Reference Data".

¹²I. Schiff Leonard, *Quantum Mechanics*, 3rd edition, Mc. Graw Hill (1968), pages 280-288, 390-405.

¹³N.Zheng, T. Wang, and R. Yang, *J. Chem. Phys.* **113** 15 (2000).

⁽¹⁴⁾J.C. Slater, *Physical Review*, **36** 57(1930).