

Capítulo 5

Teoría Cuántica de Procesos Radiativos

Alberto Carramiñana, 11 de agosto de 2018.

5.1. El formalismo Hamiltoniano de la mecánica clásica

5.1.1. Coordenadas generalizadas y ecuaciones de Hamilton

La mecánica cuántica se estructura a partir del formalismo Hamiltoniano de la mecánica clásica, alternativo y complementario al enfoque Newtoniano¹. En la mecánica de Newton el concepto predominante es la trayectoria de cada partícula, $\vec{r}(t)$, calculable a partir de la ecuación de movimiento,

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t). \quad (5.1)$$

Para resolver esta ecuación es necesario conocer la función \vec{F} , así como la posición y velocidad de la partícula en un tiempo inicial t_0 , *las condiciones iniciales*. Con esta información es posible, por lo menos en principio, obtener la trayectoria de la partícula, dada por su posición en función del tiempo $\vec{r}(t)$; esto es posible incluso para un conjunto de N partículas, por lo menos en principio. Se considera que el estado del sistema está determinado al proporcionar las posiciones y velocidades de todas las partículas en un instante t , $\{\vec{r}_k(t), \vec{v}_k(t); k = 1, \dots, N\}$, conociendo las interacciones entre ellas.

¹Una referencia completa para este tema es Goldstein [2], capítulos 1 a 8.

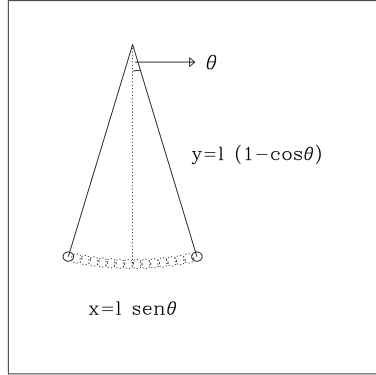


Figura 5.1: La posición de la masa del péndulo rígido tiene tres coordenadas físicas (x, y, z) pero, por las constricciones del punto fijo de soporte y de la rigidez del péndulo, $l = \text{constante}$, es más conveniente su descripción en términos de una sola coordenada generalizada, $\theta(t)$.

Las formulaciones Lagrangiana y Hamiltoniana emplean el concepto de *coordenadas generalizadas*, particularmente útiles para sistemas con restricciones. Cada coordenada generalizada, q , es una función de las coordenadas físicas, $q = q(\vec{r})$, y el número de coordenadas generalizadas corresponde con el número de grados de libertad, el cual es igual o menor que $3N$, el número de coordenadas físicas. Un ejemplo simple es el del péndulo rígido que, restringido a moverse sobre un plano, tiene un sólo grado de libertad, de manera que su movimiento puede ser descrito con el ángulo θ entre la vertical y el extremo móvil. (fig. 5.1) A cada coordenada generalizada le corresponde un momento generalizado definido a partir de la energía cinética del sistema,

$$p_k = \partial E_{cin} / \partial \dot{q}_k. \quad (5.2)$$

El estado de un sistema se especifica con el conjunto de coordenadas y momentos generalizados, $\{q_k, p_k; k = 1, \dots, n\}$, siendo n el número de grados de libertad, con $n \leq 3N$. Se define el Hamiltoniano H como la energía total del sistema, cinética mas potencial, especificada en función de $\{q_k, p_k\}$. Las ecuaciones de movimiento son las ecuaciones de Hamilton,

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad (5.3)$$

equivalentes a (5.1).

5.1.2. Cuatro ejemplos clásicos

Ej.1. Partícula libre

El Hamiltoniano de una partícula libre en tres dimensiones es

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (5.4)$$

Las ecuaciones de movimiento que resultan de las ecuaciones de Hamilton (5.3) son

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m}, \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0, \quad (5.5)$$

y análogamente para y, z . De ahí $\vec{p} = \text{constante} \Rightarrow \vec{r}(t) = (\vec{p}/m)t + \vec{r}(0)$.

Ej.2. Péndulo rígido

En este ejemplo, ilustrado en la figura 5.1, el número de coordenadas generalizadas, uno, es inferior al de coordenadas físicas, tres, dadas las suposiciones del caso. Pasamos de las coordenadas geométricas (x, y, z) a la coordenada generalizada θ ignorando z y realizando las transformaciones

$$x = \ell \sin \theta, \quad y = \ell - \ell \cos \theta,$$

donde suponemos que el péndulo se mueve en un plano y la longitud ℓ es constante. Tenemos $E_{cin} = m\ell^2\dot{\theta}^2/2$, de donde $p_\theta = \partial E_{cin}/\partial \dot{\theta} = m\ell^2\dot{\theta}$; nótese que p_θ corresponde físicamente con el momento angular del sistema. El Hamiltoniano queda como

$$H(\theta, p_\theta) = \frac{p_\theta^2}{2m\ell^2} + mg\ell(1 - \cos \theta),$$

con las ecuaciones de movimiento

$$\dot{\theta} = p_\theta/m\ell^2, \quad \dot{p}_\theta = -mg\ell \sin \theta.$$

El movimiento se aproxima al de un oscilador armónico para $\theta \ll 1$.

Ej.3. Oscilador armónico

El Hamiltoniano de un oscilador armónico unidimensional es

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2, \quad (5.6)$$

del cual se obtienen las ecuaciones de movimiento

$$\dot{x} = p/m, \quad \dot{p} = -kx.$$

Derivando \dot{x} se obtiene la ecuación del oscilador armónico, $\ddot{x} - \omega^2 x = 0$, donde $\omega = \sqrt{k/m}$. La solución general es de la forma,

$$x(t) = Ae^{i\omega t} + Be^{-i\omega t}, \quad p(t) = m\dot{x} = m\omega (Ae^{i\omega t} - Be^{-i\omega t}),$$

con dos soluciones independientes ($e^{\pm i\omega t}$) y dos constantes de movimiento, A y B , que deben determinarse de las condiciones iniciales, $x(0), p(0)$.

El oscilador tridimensional se puede describir con tres ecuaciones independientes del tipo $\ddot{x} - \omega_x^2 x = 0$, una para cada coordenada,

$$H = \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k_x x^2 \right) + \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}k_y y^2 \right) + \left(\frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}k_z z^2 \right).$$

La solución correspondiente es de la forma

$$\begin{aligned} \vec{r}(t) = & \left(A_x e^{+i\omega_x t} + B_x e^{-i\omega_x t} \right) \hat{x} + \left(A_y e^{+i\omega_y t} + B_y e^{-i\omega_y t} \right) \hat{y} \\ & + \left(A_z e^{+i\omega_z t} + B_z e^{-i\omega_z t} \right) \hat{z}, \end{aligned}$$

con las seis constantes determinadas de las condiciones iniciales, $\vec{r}(0)$ y $\vec{p}(0)$. En el caso particular $k_x = k_y = k_z \equiv k$ el problema adquiere simetría esférica y puede tratarse, tanto en el formalismo clásico como cuántico, como un caso particular del potencial central $U(r) = kr^2/2$.

Ej.4. El potencial central

Un potencial central depende solamente de la distancia de la masa al origen, $U(\vec{r}) = U(r)$. La descripción del potencial central es más conveniente en coordenadas esféricas,

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta.$$

Expresando la velocidad como $\dot{\vec{r}} = \dot{r}\hat{r} + r\dot{\theta}\hat{\theta} + r\sin\theta\dot{\phi}\hat{\phi}$ tenemos la energía cinética

$$E_{cin} = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{1}{2}mr^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}mr^2\sin^2\theta\dot{\phi}^2,$$

y podemos aplicar la definición (5.2) para obtener el momento generalizado,

$$\vec{p} = p_r\hat{r} + (p_\theta/r)\hat{\theta} + (p_\phi/r\sin\theta)\hat{\phi},$$

y la expresión del Hamiltoniano,

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta} + U(r). \quad (5.7)$$

Las ecuaciones de Hamilton conducen a seis ecuaciones de movimiento,

$$\begin{cases} \dot{r} = p_r/m & , \quad \dot{p}_r = p_\theta^2/mr^3 + p_\phi^2/mr^3 \sin^2 \theta - dU/dr, \\ \dot{\theta} = p_\theta/mr^2 & , \quad \dot{p}_\theta = p_\phi^2 \cos \theta / mr^2 \sin^3 \theta, \\ \dot{\phi} = p_\phi/mr^2 \sin^2 \theta & , \quad \dot{p}_\phi = 0. \end{cases} \quad (5.8)$$

De estas es posible demostrar la conservación del momento angular²,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -p_\theta \hat{\phi} + \frac{p_\phi}{\sin \theta} \hat{\theta},$$

a partir de la cual podemos expresar el Hamiltoniano como

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r). \quad (5.9)$$

El problema puede visualizarse imponiendo la condición inicial $\theta = \pi/2$ en las ecs (5.8), que implica $\dot{p}_\theta = 0$ y restringe el problema al plano xy . Identificamos entonces a p_ϕ con el momento angular, $\vec{L} = p_\phi \hat{\theta}$. La conservación del momento angular se plasma en la segunda ley de Kepler: “áreas iguales son barridas en tiempos iguales”, que es válida para *cualquier* potencial central. La parte radial de la ecuación de movimiento,

$$\ddot{r} = \frac{L^2}{m^2 r^3} - \frac{1}{m} \frac{dU}{dr}, \quad (5.10)$$

se resuelve conociendo el potencial $U(r)$. Ejemplos relevantes son la partícula libre ($U = 0$), el oscilador armónico tridimensional ($U(r) = kr^2/2$), y el problema de Kepler ($U(r) = -GMm/r$).

Considerando el problema de Kepler para definir el *potencial efectivo* a partir de la expresión (5.9),

$$U_{eff}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{GMm}{r}. \quad (5.11)$$

que se muestra en la figura 5.2 para tres valores de L , podemos visualizar el movimiento de la masa m . El potencial efectivo es positivo para radios muy pequeños, pasa a ser negativo y tiene un valor mínimo

$$U_{eff}^{min} = -G^2 M^2 m^3 / 2L^2 = -GMm/2r_0 \quad \text{en} \quad r_0 = L^2 / GMm^2,$$

²la demostración es un poco embrollada, pero se obtiene considerando las derivadas de los vectores unitarios $\hat{\theta}$ y $\hat{\phi}$

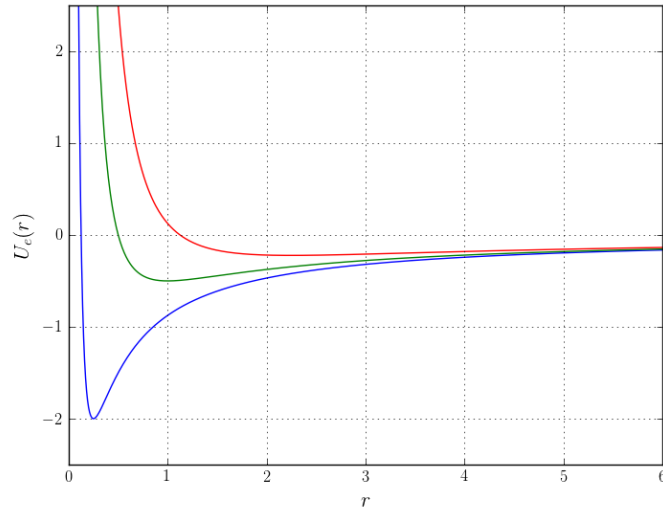


Figura 5.2: Potencial efectivo para el problema de Kepler, tomando $GM = 1, m = 1$ y considerando $L = 0.5, 1.0, 1.5$, en colores azul, verde y rojo, respectivamente.

tendiendo a cero para $r \rightarrow \infty$. En la gráfica se puede apreciar que para $E = U_{eff}^{min}$, el radio sólo puede tener el valor $r = r_0$, correspondiendo a órbitas circulares; si $U_{eff}^{min} < E < 0$, el valor de r está acotado entre dos valores, $r_{min} \leq r \leq r_{max}$, que corresponden con el periastro y apoastro de una órbita elíptica; si $E = 0$ tenemos una órbita parabólica con distancia mínima $r_{min} = r_0/2$; y si $E > 0$, tenemos una trayectoria hiperbólica. La dependencia de r con el tiempo es una función descrita de forma paramétrica.

5.2. Elementos de mecánica cuántica

5.2.1. Los postulados de la mecánica cuántica

Podemos formular la mecánica cuántica a partir de los siguientes postulados fundamentales:

1. el estado de un sistema físico está plenamente definido por la función de onda ψ , la cual contiene toda la información dinámica del sistema. Esta función puede expresarse en términos de coordenadas, $\psi = \psi(\vec{r}, t)$, o del momento $\psi = \psi(\vec{p}, t)$.

Una propiedad importante de esta función en el caso de una partícula puntual, es que su norma representa la probabilidad de hallar a la partícula en una región dada,

$$\text{Prob}(a \leq x \leq b)(t) = \int_a^b |\psi(x, t)|^2 dx. \quad (5.12)$$

Para satisfacer que la probabilidad sobre todo el espacio sea uno, la función de debe ser normalizable.

2. Toda variable física observable se representa por un operador que actúa sobre cualquier función de onda modificándola,

$$\tilde{\mathcal{O}}\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}, t), \quad \tilde{\mathcal{O}}\psi(\vec{p}, t) = \varphi(\vec{p}, t).$$

A la variable dinámica \mathcal{O} se le asocia el operador $\tilde{\mathcal{O}}$. Ejemplos de operadores son los de coordenadas, como x , y momentos, como p_x ,

$$\tilde{x}\phi(\vec{r}, t) = x\phi(\vec{r}, t), \quad \tilde{p}_x\phi(\vec{p}, t) = p_x\phi(\vec{p}, t).$$

Se puede construir otros operadores a partir de ellos: por ejemplo, los operadores vectoriales de posición, $\tilde{\vec{r}}$, momento $\tilde{\vec{p}}$; y el de momento angular $\tilde{\vec{L}} = \tilde{\vec{r}} \times \tilde{\vec{p}}$. El “sombrero” denota operador; más adelante se supondrá implícito y lo omitiremos.

3. El resultado de la observación de una variable dinámica $\tilde{\mathcal{O}}$ queda expresado en términos de su *valor medio*, definido como

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \langle \phi | \mathcal{O} | \phi \rangle = \int \phi^*(\vec{r}, t) \tilde{\mathcal{O}}\phi(\vec{r}, t) d^3r,$$

y de su “incertidumbre”, $\Delta\mathcal{O} \equiv \sqrt{\langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2}$.

4. Se define el conmutador de dos operadores \tilde{A} y \tilde{B} como el operador

$$[\tilde{A}, \tilde{B}] \equiv \tilde{A}\tilde{B} - \tilde{B}\tilde{A}.$$

El cuarto postulado establece que los operadores de posición y momento de una misma coordenada no conmutan:

$$[\tilde{x}_i, \tilde{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad \Rightarrow \quad [\tilde{x}, \tilde{p}_x] = [\tilde{y}, \tilde{p}_y] = [\tilde{z}, \tilde{p}_z] = i\hbar, \quad (5.13)$$

siendo nulos los conmutadores entre coordenadas y momentos perpendiculares. Este postulado contiene implícitamente al principio de incertidumbre.

Las descripciones en términos de coordenadas o momentos son alternativas y complementarias: se dice que se sigue la *representación* de coordenadas, $\psi = \psi(\vec{r}, t)$, o la *representación de momentos*, $\psi = \psi(\vec{p}, t)$. El cuarto postulado se satisface definiendo los operadores de posición y momento como

$$\tilde{\vec{r}}\psi(\vec{r}, t) = \vec{r}\psi(\vec{r}, t), \quad \tilde{\vec{p}}\psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \nabla\psi(\vec{r}, t), \quad (5.14)$$

$$\tilde{\vec{r}}\psi(\vec{p}, t) = i\hbar \nabla_p\psi(\vec{p}, t), \quad \tilde{\vec{p}}\psi(\vec{p}, t) = \vec{p}\psi(\vec{p}, t), \quad (5.15)$$

donde ∇_p indica derivación con respecto a \vec{p} . Conociendo el estado de un sistema a través de su función de onda, es posible calcular el valor e incertidumbre de cualquier variable física. El último ingrediente es la receta para calcular la función de onda de un sistema. Esto se hace a partir del *postulado dinámico*, el cual asegura la congruencia entre la mecánica cuántica y la mecánica clásica:

5. A todo sistema físico se le asocia un operador \mathcal{H} tal que la función de onda ψ cumple la ecuación:

$$\mathcal{H}\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (5.16)$$

Esta ecuación debe cumplirse tanto en la representación de coordenadas como en la de momentos. El operador \mathcal{H} es el operador Hamiltoniano y tiene la misma estructura que en mecánica clásica, la suma de las energías cinética y potencial, $\mathcal{H} = p^2/2m + U$. En particular, la ecuación de Schrödinger (5.16) adquiere, en la representación de coordenadas, donde $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (5.17)$$

5.2.2. Estados estacionarios

Cuando el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, en particular si el potencial U es independiente de t , es posible obviar la dependencia temporal en la ecuación de Schrödinger introduciendo *estados estacionarios*. Si escribimos la función de onda como $\psi(t) = \varphi e^{-iEt/\hbar}$, la ecuación de Schrödinger (5.16) adquiere la forma:

$$\mathcal{H}\varphi = E\varphi. \quad (5.18)$$

La función φ es una función propia, o *eigenfunción*, del Hamiltoniano y representa un *estado estacionario* del sistema. La expresión (5.18) es la forma

estacionaria de la ecuación de Schrödinger. En general, hay una familia de funciones φ_n que satisfacen la ecuación de Schrödinger,

$$\mathcal{H}\varphi_n = E_n \varphi_n, \quad (5.19)$$

cada una asociada a una energía particular E_n . Es posible tener varios estados estacionarios con una misma energía, en cuyo caso hablamos de *estados degenerados*. En general, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (5.16), tiene como solución

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_k a_k \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar}, \quad (5.20)$$

siendo las funciones φ_k linealmente independientes; los coeficientes a_k , que son independientes del tiempo, pueden ser determinados de las condiciones iniciales $\psi(\vec{r}, 0)$. La normalización $|\psi|^2$ se traduce en $\sum |a_k|^2 = 1$. Asimismo, la energía del sistema está dada³ por $\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \sum |a_k|^2 E_k$.

5.2.3. Sistemas cuánticos básicos

Partícula libre - en una dimensión

La ecuación estacionaria de Schrödinger de la partícula libre ($U = 0$), en una dimensión y bajo la representación de coordenadas, es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E \varphi(x), \quad (5.21)$$

de la forma $\varphi'' + k^2\varphi = 0$, con $k^2 = 2mE/\hbar$. Tiene dos soluciones linealmente independientes, dadas por los dos posibles signos de k ,

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (5.22)$$

con las constantes A y B determinadas a partir de las (dos) condiciones iniciales, necesarias para resolver la ecuación de segundo grado. Nótese que esta solución no es normalizable; la solución más general es de la forma

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{ikx} dk, \quad (5.23)$$

donde el factor $(2\pi)^{-1/2}$ asegura que $\varphi(x)$ tiene la misma norma que la función $A(k)$: la normalización de $\varphi(x)$ requiere la de $A(k)$.

³empleando la notación de bra ($|\psi\rangle$) y kets ($\langle\psi|$).

En la representación de momentos la ecuación (5.21) tiene la forma,

$$\left[\frac{p^2}{2m} - E \right] \varphi(p) = 0, \quad (5.24)$$

se satisface automáticamente para $E = p^2/2m$, la relación clásica entre energía cinética y momento, y $\varphi(p)$ una función arbitraria, pero normalizada, de manera a poder medir $\langle p \rangle$ y su incertidumbre Δp . La relación con la solución en la representación de coordenadas (ec 5.23) es inmediata. Generalizando a tres dimensiones, y usando $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, tenemos

$$\varphi(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi(\vec{p}) e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar} d^3p \Leftrightarrow \varphi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi(\vec{x}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar} d^3x. \quad (5.25)$$

Estas relaciones no se restringen al caso de partícula libre: las funciones de onda de las representaciones de coordenadas y momentos se relacionan entre sí a través de la transformada de Fourier.

Oscilador armónico en una dimensión

La relevancia del oscilador armónico radica en gran medida por la forma cuadrática del desarrollo de un potencial arbitrario alrededor de un punto de equilibrio:

$$U(x) = U(x_0) + \left[\frac{dU}{dx} \right]_0 (x - x_0) + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2U}{dx^2} \right]_0 (x - x_0)^2 + \dots, \quad (5.26)$$

con el término en dU/dx nulo en un punto de equilibrio, definido por un mínimo de $U(x)$. El potencial del oscilador armónico es cuadrático y puede expresarse como $U = m\omega^2 x^2/2$. La forma genérica de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico unidimensional es,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \varphi = E \varphi. \quad (5.27)$$

Dado que el Hamiltoniano del oscilador tiene la misma dependencia cuadrática en p que en x , las soluciones en ambas representaciones provienen de la misma familia de funciones. Sabiendo que la Gaussiana tiene la propiedad de que su transformada de Fourier es otra Gaussiana, se propone una solución de la forma $\varphi(x) = A \exp(-\alpha x^2/2)$: esta satisface la ecuación de Schrödinger si $\alpha = m\omega/\hbar$, y $E = \hbar\omega/2$; su normalización implica $A = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4}$.

Yendo un paso más adelante, se puede proponer como solución general una familia de funciones $\varphi_n(x) = A_n(\alpha^{1/2}x) \exp(-\alpha x^2/2)$, siendo A_n un polinomio de grado n , para mostrar que existe un conjunto infinito numerable de soluciones al oscilador armónico,

$$H\varphi_n = E_n\varphi_n \quad \text{con} \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega. \quad (5.28)$$

Las funciones de onda son el producto de un polinomio por la Gaussiana,

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar}, \quad (5.29)$$

siendo H_n el polinomio de Hermite de grado n ,

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n(e^{-z^2})}{dz^n}. \quad (5.30)$$

Los primeros polinomios de Hermite son,

$$H_0(z) = 1, \quad H_1(z) = 2z, \quad H_2(z) = 4z^2 - 2, \quad H_3(z) = 8z^3 - 12z, \dots \quad (5.31)$$

Las primeras soluciones al oscilador armónico se muestran en la figura 5.3.

Una formulación alternativa y útil del oscilador armónico la proporcionan los operadores de ascenso y descenso, a y a^\dagger , definidos por⁴

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(X + iP), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iP), \quad (5.32)$$

donde $X = (m\omega/\hbar)^{1/2}x$ y $P = p/(m\hbar\omega)^{1/2}$ son los operadores adimensionales de posición y momento, de manera que:

$$H\varphi = \hbar\omega \left(\frac{1}{2}P^2 + \frac{1}{2}X^2\right) \varphi = E\varphi. \quad (5.33)$$

El Hamiltoniano se puede escribir directamente como $H = (a a^\dagger - 1/2)$. Parte de la utilidad de los operadores de ascenso y descenso radica en la propiedad:

$$a^\dagger \varphi_n = (n+1)^{1/2} \varphi_{n+1}, \quad a \varphi_n = n^{1/2} \varphi_{n-1}, \quad (5.34)$$

que facilita el álgebra de operadores en osciladores armónicos.

⁴a partir de este punto omitiré la notación con tilde para los operadores, bajo el principio de que a toda variable física le corresponde un operador.

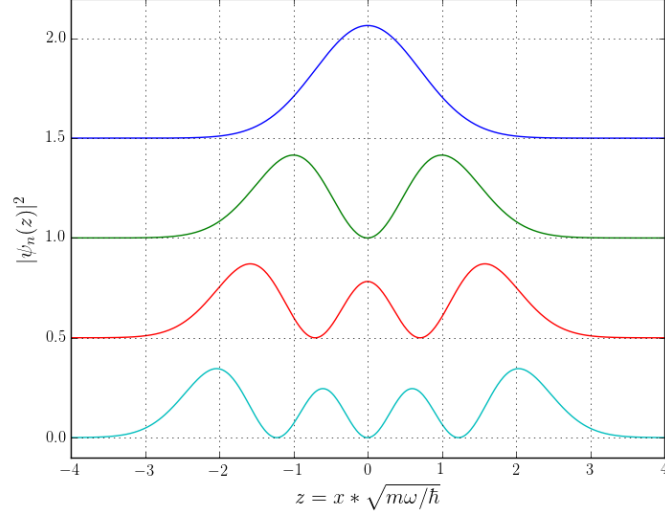


Figura 5.3: Soluciones del oscilador armónico para $n = 0$, en azul; $n = 1$, en verde; $n = 2$ en rojo; $n = 3$ en azul claro. Las gráficas tienen misma escala, pero con un desplazamiento vertical para mostrarlas juntas.

Potencial central: problema cuántico

La ecuación de Schrödinger para el potencial central se puede escribir como,

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r) \right] \varphi(r, \theta, \phi) = E \varphi(r, \theta, \phi), \quad (5.35)$$

donde el operador de momento angular, $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, tiene propiedades relevantes. Por un lado, las componentes de \vec{L} no conmutan entre sí,

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y, \quad (5.36)$$

mientras que L^2 sí conmuta con sus componentes, en particular $[L^2, L_z] = 0$. Esto significa que no es posible medir simultáneamente todas las componentes del momento angular, pero sí podemos especificar el valor de L^2 y de una de las componentes, como L_z . Expresados en coordenadas esféricas, estos dos operadores tienen la forma,

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (5.37)$$

y la ecuación de Schrödinger queda como,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\varphi) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \phi^2} \right\} + U(r)\varphi = E \varphi. \quad (5.38)$$

La parte angular puede resolverse para el caso general mediante el método de separación de variables, sin requerir conocer el potencial,

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (5.39)$$

donde $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ son los *armónicos esféricos*, que satisfacen las ecuaciones de valores propios

$$L^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad L_z Y_\ell^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (5.40)$$

con $\ell = 0, 1, \dots$; $m = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$. Los armónicos esféricos son funciones normalizables sobre ángulo sólido dadas por

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad \text{si } (m \geq 0),$$

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}} P_\ell^{-m}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad \text{si } (m < 0). \quad (5.41)$$

P_ℓ^m son funciones de Legendre asociadas. Se muestran los primeros armónicos esféricos en la tabla 5.1.

$Y_\ell^m(\theta, \phi)$	$m = 0$		
$\ell = 0$	$1/\sqrt{4\pi}$	$m = \pm 1$	
$\ell = 1$	$\sqrt{3/4\pi} \cos \theta$	$\mp \sqrt{3/8\pi} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$m = \pm 2$
$\ell = 2$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

Cuadro 5.1: Armónicos esféricos para $\ell = 0, 1, 2$.

Dada la solución para la parte angular, al especificar el potencial $U(r)$ se tiene la ecuación radial para $R_{n\ell}(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{n\ell}}{dr} \right) + \left\{ \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + U(r) \right\} R_{n\ell} = E R_{n\ell}; \quad (5.42)$$

los valores propios de la energía son de la forma $E_{n\ell}$.

5.2.4. Métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger

En general no es posible encontrar la solución exacta a la ecuación de Schrödinger y es necesario emplear métodos matemáticos para calcular la función de onda, o por lo menos estimaciones a los valores de energía, en particular para el estado base.

Método variacional

El método variacional permite obtener aproximaciones a la energía del estado base de sistemas para los cuales se desconoce la función de onda. Las soluciones a la ecuación de Schrödinger para un potencial dado

$$\mathcal{H}\varphi_j = E_j\varphi_j, \quad j = 0, \dots \quad (5.43)$$

son linealmente independientes, $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, formando una base de manera que cualquier función arbitraria Φ puede escribirse como una combinación lineal de las funciones φ_j ,

$$\Phi = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \varphi_j, \quad (5.44)$$

con los coeficientes unívocamente determinados y cumpliendo $\sum |c_j|^2 = 1$ para Φ normalizada. El método variacional consiste en calcular

$$\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle = \sum_{j,k} c_j^* \langle \varphi_j | \mathcal{H} | \varphi_k \rangle c_k = \sum_j |c_j|^2 E_j, \quad (5.45)$$

donde $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle \geq E_0$, ya que cualquier promedio de valores de E_j es necesariamente mayor o igual que el valor mínimo. Qué tan buena aproximación es $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$ de E_0 depende de que tan bien se selecciona la función Φ , es decir de que tan cercano esté $|c_0|^2$ de 1. La estrategia común consiste en seleccionar una función Φ con un parámetro libre, α , y minimizar el valor de $\langle \Phi(\alpha) | \mathcal{H} | \Phi(\alpha) \rangle$. La exactitud del método recae entonces en seleccionar adecuadamente la forma funcional de Φ .

Método de perturbaciones independientes del tiempo

El método de perturbaciones es una herramienta aplicada históricamente al cálculo de órbitas planetarias por Laplace en el siglo XIX. Este método se usa para obtener soluciones aproximadas de la ecuación estacionaria de Schrödinger, $\mathcal{H}\varphi = E\varphi$, cuando el Hamiltoniano puede separarse en un término soluble, $\mathcal{H}^{(0)}$, y un término perturbativo, $\mathcal{H}^{(1)}$, cuando los valores propios de las soluciones correspondientes satisfacen $E^{(1)} \ll E^{(0)}$. El método provee términos correctivos para las energías y las funciones de onda.

Se considera un Hamiltoniano $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}$, con funciones propias $\varphi_k = \varphi_k^{(0)} + \varphi_k^{(1)}$, y valores propios $E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)}$, donde conocemos la familia de soluciones $\{\varphi_k^{(0)}; E_k^{(0)}\}$ de $\mathcal{H}^{(0)}\varphi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\varphi_k^{(0)}$. La ecuación de Schrödinger se desarrolla en cuatro términos, donde podemos eliminar $\mathcal{H}^{(0)}\varphi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\varphi_k^{(0)}$, para obtener

$$\mathcal{H}^{(0)}\varphi_k^{(1)} + \mathcal{H}^{(1)}\varphi_k^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}\varphi_k^{(1)} = E_k^{(0)}\varphi_k^{(1)} + E_k^{(1)}\varphi_k^{(0)} + E_k^{(1)}\varphi_k^{(1)}. \quad (5.46)$$

Las funciones $\{\varphi_k^{(0)}\}$ forman una base que permite desarrollar las funciones perturbativas $\{\varphi_k^{(1)}\}$,

$$|\varphi_k^{(1)}\rangle = \sum_{\ell} c_{k\ell} |\varphi_{\ell}^{(0)}\rangle, \quad (5.47)$$

empleando la notación de bra-kets y con los coeficientes $|c_{k\ell}| \ll 1$. Al despreciar los términos $\mathcal{H}^{(1)}\varphi_k^{(1)}$ y $E_k^{(1)}\varphi_k^{(1)}$ en la expansión (5.46), y multiplicar por $\langle \varphi_k^{(0)} |$, obtenemos

$$\langle \varphi_k^{(0)} | \sum_{\ell} c_{k\ell} \mathcal{H}^{(0)} | \varphi_{\ell}^{(0)} \rangle + \langle \varphi_k^{(0)} | \mathcal{H}^{(1)} | \varphi_{\ell}^{(0)} \rangle \simeq \langle \varphi_k^{(0)} | \sum_{\ell} c_{k\ell} E_k^{(0)} | \varphi_{\ell}^{(0)} \rangle + E_k^{(1)}. \quad (5.48)$$

Desaparecen los términos en sumatoria y obtenemos la primera corrección a los niveles de energía,

$$E_k^{(1)} \simeq \langle \varphi_k^{(0)} | \mathcal{H}^{(1)} | \varphi_k^{(0)} \rangle. \quad (5.49)$$

Multiplicando (5.46) por $\langle \varphi_j^{(0)} |$, con $j \neq k$, e integrando, obtenemos los coeficientes $c_{k\ell}$ que dan la corrección a la función de onda

$$c_{jk} = \langle \varphi_j^{(0)} | \varphi_k^{(1)} \rangle \simeq \frac{\langle \varphi_k^{(0)} | \mathcal{H}^{(1)} | \varphi_j^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad c_{kk} = \langle \varphi_k^{(0)} | \varphi_k^{(1)} \rangle \simeq 0. \quad (5.50)$$

5.3. Estructura de átomos y moléculas

5.3.1. Átomos hidrogenoides

El estudio de los átomos hidrogenoides es una de las aplicaciones más importantes del potencial central, dado por la atracción Coulombiana entre un núcleo de carga Ze y un electrón de carga $-e$:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (5.51)$$

La solución a la ecuación (5.42) es una familia infinita y numerable de funciones $R_{n\ell}(r)$ que corresponden a una energía

$$E_n = -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right) \frac{Z^2}{n^2} = -\left(\frac{Z^2e^2}{2a_0}\right) \frac{1}{n^2} = -\alpha^2 Z^2 \left(\frac{mc^2}{2}\right) \frac{1}{n^2}, \quad (5.52)$$

con $a_0 = \hbar^2/me^2 \simeq 5.292 \times 10^{-9}$ cm el radio de Bohr, $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$ la constante de estructura fina, y la masa m es la masa reducida del sistema, $m = m_e m_n / (m_e + m_n)$, para un núcleo de masa m_n . Los números (n, ℓ) tienen valores enteros positivos. En este caso, la energía es independiente de ℓ , por lo que existen varias funciones de onda para una energía dada, es decir una *degeneración de estados*. La función de onda completa es de la forma,

$$\varphi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \chi_{m_s}, \quad (5.53)$$

con degeneración $g_n = 2n^2$, determinada por los valores que pueden adquirir los números cuánticos de momento angular, $\{\ell, m\}$, donde $|m| \leq \ell < n$, y los dos valores posibles del número cuántico de espín, $m_s = \pm 1/2$. Las funciones $R_{n\ell}(r)$ se relacionan con los polinomios de Laguerre

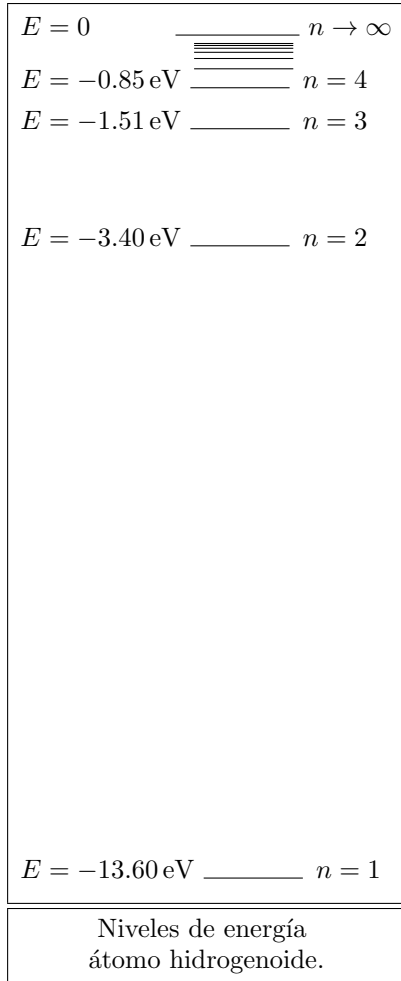
$$R_{n\ell}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2}{na_z}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{[(n+\ell)!]^3}} \left(\frac{2r}{na_z}\right)^\ell e^{-r/na_z} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2r/na_z), \quad (5.54)$$

donde $a_z = a_0/Z$, y $L_p^q(x)$ son los polinomios generalizados de Laguerre, que se calculan a través de los polinomios ordinarios de Laguerre, $L_p(r)$,

$$L_p^q(x) = \frac{d^q L_p}{dx^q}(x), \quad L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x}), \quad (5.55)$$

o directamente de la expresión,

$$L_p^q(x) = (-1)^q \frac{p!}{(p-q)!} e^x x^{-q} \frac{d^{p-q}}{dx^{p-q}} (e^{-x} x^p). \quad (5.56)$$



La parte radial de las funciones de onda de los primeros niveles de sistemas hidrogenoides son,

$$R_{1,0} = 2 a_z^{-3/2} e^{-r/a_z},$$

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

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

De interés particular para la espectroscopía es la estructura de los niveles de energía de los átomos hidrogenoides. Para un electrón alrededor de un núcleo de masa infinita, las dimensiones están establecidas por la constante de Rydberg,

$$R_\infty = \frac{1}{hc} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \simeq 10\,973\,731.568\,549 \text{ m}^{-1},$$

la escala de energías,

$$R_\infty hc \simeq 13.605\,691\,72 \text{ eV},$$

y de longitudes de onda,

$$\frac{1}{R_\infty} \simeq 911.267\,050\,550 \text{ \AA}.$$

Para un átomo hidrogenoide con núcleo de carga Z y masa M , las líneas correspondientes tienen longitudes de onda

$$\lambda_{n_2 \rightarrow n_1} = \left(\frac{1 + m_e/M}{Z^2 R_\infty} \right) \left(\frac{n_2^2 n_1^2}{n_2^2 - n_1^2} \right).$$

Algunos sistemas hidrogenoides:

- **El hidrógeno**, siendo el elemento más abundante en el Universo, es de interés fundamental en astronomía. El número de carga es $Z = 1$. El isótopo principal está formado por un electrón y un protón, es decir $m/m_e = 1/(1 + m_e/m_p) \simeq 1 + 1/1836.153$. El estado base está a

una energía $E_1 = -R_\infty hc / (1 + m_p/m_e) \simeq -13.598\,296\text{ eV}$, y puede ser ionizado por fotones de longitud de onda $\lambda_{1 \rightarrow \infty} \simeq 911.763\,342\text{ \AA}$. Las principales series espectroscópicas del hidrógeno están dadas por transiciones a distintos niveles:

- Serie de Lyman: transiciones al nivel base, $n_1 \rightarrow n_2 = 1$. Las líneas de cada serie se distinguen con letras griegas: la primera es $\text{Ly}\alpha$ ($2 \rightarrow 1$) con $\lambda = 1215.684\text{ \AA}$; las siguientes son $\text{Ly}\beta$ ($3 \rightarrow 1$), $\text{Ly}\gamma$ ($4 \rightarrow 1$), etc. . . Todas estas líneas caen en el rango ultravioleta y son observables sólo desde el espacio.
 - Serie de Balmer: transiciones de tipo $n_1 \rightarrow 2$. Al caer en el visible, y ultravioleta cercano, la serie de Balmer ha sido de importancia histórica para el desarrollo de la astronomía. Las líneas principales son $\text{H}\alpha$ ($3 \rightarrow 2$), $\text{H}\beta$ ($4 \rightarrow 2$), $\text{H}\gamma$ ($5 \rightarrow 2$), etc. . . Las longitudes de onda respectivas se muestran en la Tabla 5.2. Todas son detectables desde la Tierra.
 - Series de Paschen ($n_1 \rightarrow 3$), Brackett ($n_1 \rightarrow 4$), Pfund ($n_1 \rightarrow 5$): estas caen en el cercano infrarrojo.
 - Líneas de recombinación: en radio es posible observar líneas debidas a transiciones entre niveles altos, o a la recombinación desde niveles n_2 muy altos. Un ejemplo muy estudiado es la línea $110 \rightarrow 109$, denominada 109α , con una frecuencia de 5.009 GHz.
- **El deuterio** es el isótopo de hidrógeno formado por un núcleo constituido por un protón y un neutrón ($Z = 1, A = 2$); tiene una masa de $2.013\,553\text{ umas} \approx 3,670.482\,955\ m_e$. El deuterio es destruido en el interior de las estrellas, por lo que el observado en el medio interestelar e intergaláctico es de origen primigenio. El estado base está a $-13.609\,340\text{ eV} \Rightarrow \lambda_{1 \rightarrow \infty} \simeq 911.515\,320\text{ \AA}$. Las líneas están ligeramente desplazadas hacia el azul con respecto a las del hidrógeno, siendo la diferencia en $\text{H}\alpha$ de 1.78 \AA . Esta diferencia es en principio distinguible espectroscópicamente, aunque el ensanchamiento de las líneas dificulta esta medición.
 - **El helio ionizado (HeII)** observado en el medio interestelar e intergaláctico es mayormente de origen primigenio, aunque también es producto de la nucleosíntesis estelar. El núcleo es $Z = 2, A = 4$, con masa 7294.3 veces la del electrón. El estado base tiene una energía $E_1 \simeq 54.415\text{ eV}$ y $\lambda_{1 \rightarrow \infty} \simeq 227.848\text{ \AA}$.

- **El FeXXVI** es un núcleo de relevancia en rayos X, siendo que la serie de Lyman cae en $\Delta E_{21} \simeq 6.38$ keV. Nótese que para núcleos altamente ionizados, con un deficit A de electrones, el estado base está a una energía $E_1 \approx 13.6 A^2$ eV.
- **El positronio** es un sistema ligado exótico de corta vida formado por un electrón y un positrón. Ha sido detectado por un continuo que precede a la línea de aniquilación de 0.511 MeV en rayos γ . Tiene $Z = 1$ y $m = m_e/2$. Si su abundancia fuera suficiente, podría ser posible observar transiciones de la serie de Balmer en el cercano infrarrojo.

Las series espectroscópicas relevantes se muestran en la tabla 5.2.

5.3.2. Estructura fina e hiperfina

Espín y momento angular

El electrón posee un momento angular intrínseco, \vec{S} , denominado espín, de valor $|\vec{S}| = \hbar/2$. Existen dos estados para el espín, descritos por el número cuántico $m_s = \pm 1/2$. El espín aparece de manera natural en el tratamiento relativista de la mecánica cuántica, basado en la ecuación de Dirac. En el caso no relativista, basta tratar el espín añadiendo el número cuántico m_s a cada estado, duplicando así el número de estados por cada electrón del sistema, el cual debe ser especificado con cuatro números cuánticos $\{n\ell m m_s\}$.

La presencia del espín tiene consecuencias importantes en la estructura de los átomos con más de un electrón. El espín actúa como un momento dipolar magnético,

$$\vec{\mu}_s = -(e/mc)\vec{S}, \quad (5.57)$$

dando lugar a una contribución al Hamiltoniano en presencia de campos magnéticos externos, $\Delta H = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$, el llamado efecto Zeeman. El acoplamiento espín-órbita es otra consecuencia que se mencionan a continuación.

Estructura fina del átomo de hidrógeno

La ecuación de Schrödinger es congruente con el Hamiltoniano clásico; y no con una solución relativista. Por tanto, la descripción del átomo de hidrógeno mediante la ecuación de Schrödinger es incompleta. El cálculo relativista se hace resolviendo la ecuación de Dirac. Las principales correcciones a los niveles de energía se obtienen mediante el método de perturbaciones.

Cuadro 5.2: Series espectroscópicas de algunos sistemas hidrogenoides

Serie de Lyman ($\lambda/\text{\AA}$)					
Transición	Ly α 2 \rightarrow 1	Ly β 3 \rightarrow 1	Ly γ 4 \rightarrow 1	Ly δ 5 \rightarrow 1	Ly ϵ 6 \rightarrow 1
Hidrógeno	1215.684	1025.734	972.548	949.753	937.814
Deuterio	1215.354	1025.455	972.283	949.495	937.559
He ⁺	303.8	256.3	243.0	237.3	234.4
Li ⁺⁺	135.0	113.9	108.0	105.479	104.187
Positronio	2430.0	2050.4	1944.0	1898.5	1874.6
Serie de Balmer ($\lambda/\text{\AA}$)					
Transición	H α 3 \rightarrow 2	H β 4 \rightarrow 2	H γ 5 \rightarrow 2	H δ 6 \rightarrow 2	H ϵ 7 \rightarrow 2
Hidrógeno	6564.696	4862.738	4341.730	4102.935	3971.236
Deuterio	6562.910	4861.415	4340.549	4101.819	3970.156
He ⁺	1640.5	1215.2	1085.0	1025.3	992.4
Li ⁺⁺	729.1	540.1	482.2	455.7	441.0
Positronio	13122.2	9720.2	8678.7	8201.4	7938.1
Serie de Paschen ($\lambda/\mu\text{m}$)					
Transición	α 4 \rightarrow 3	β 5 \rightarrow 3	γ 6 \rightarrow 3	δ 7 \rightarrow 3	
Hidrógeno	1.8756	1.2821	1.0941	1.0052	
Deuterio	1.8751	1.2818	1.0938	1.0049	
He ⁺		0.3204	0.2734	0.2512	
Serie de Brackett ($\lambda/\mu\text{m}$)					
Transición	α 5 \rightarrow 4	β 6 \rightarrow 4	γ 7 \rightarrow 4	δ 8 \rightarrow 4	
Hidrógeno	4.0522	2.6258	2.1661	1.9450	1.8179
Deuterio	4.0511	2.6251	2.1655	1.9445	1.8174
He ⁺		0.6562	0.5413	0.4860	0.4542
Serie de Pfund ($\lambda/\mu\text{m}$)					
	6 \rightarrow 5	7 \rightarrow 5	8 \rightarrow 5	9 \rightarrow 5	
Hidrógeno	7.4598	4.6537	3.7405	3.2970	

- **La corrección relativista** al momento del electrón es de orden $p/mc \sim \alpha Z^{1/2} \simeq Z^{1/2}/137$, pequeña para valores comunes de Z ; puede describirse mediante una expansión en términos de orden p/mc ,

$$E_{\text{cin}} = (\gamma - 1)mc^2 \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{3p^4}{8m^3c^2} + \dots, \quad (5.58)$$

siendo la primera corrección igual a $-3p^4/8m^3c^2$. El cálculo de perturbaciones da

$$\Delta E_{\text{rel}} = \left\langle n\ell m \left| -\frac{3p^4}{8m^3c^2} \right| n\ell m \right\rangle = \alpha^2 \frac{E_{1z}}{2n^2} \left(\frac{2n}{\ell + 1/2} - \frac{3}{2} \right). \quad (5.59)$$

donde $E_{1z} \simeq -13.6 \text{ eV} \cdot Z$ es el potencial de ionización para un átomo hidrogenoide de carga Ze .

- **El acoplamiento espín-órbita:** desde el punto de vista del electrón, el protón en movimiento induce un campo magnético:

$$\vec{B} = \frac{e\vec{L}}{mcr^3}, \quad (5.60)$$

que se acopla con el momento magnético del electrón, aportando una contribución a la energía del sistema con un término $\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$; esta es mínima cuando el electrón se alinea paralelamente al campo magnético.

La contribución a los niveles de energía está dada por (ecs. 5.57 y 5.60):

$$\begin{aligned} \Delta E_{eo} &= \left\langle n\ell m m_s \left| -\frac{e^2 \vec{L} \cdot \vec{S}}{m^2 c^2 r^3} \right| n\ell m m_s \right\rangle, \\ &= \alpha^2 \frac{E_{1z}}{2n^3} \left\{ \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \right\}, \end{aligned} \quad (5.61)$$

donde el momento angular total del sistema, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, tiene asociado el número cuántico $j = \ell + m_s = \ell \pm 1/2$, el signo indicando la orientación relativa entre \vec{L} y \vec{S} . Tenemos:

$$\Delta E_{\text{rel}} + \Delta E_{eo} = \alpha^2 \frac{E_{1z}}{2n^2} \left(\frac{2n}{j + 1/2} - \frac{3}{2} \right). \quad (5.62)$$

Existe una degeneración en j con el número cuántico m_s : por ejemplo, el nivel $2S_{1/2}(n=2, \ell=0, m_s=+1/2 \Rightarrow j=1/2)$ tiene misma energía que el nivel $2P_{1/2}(n=2, \ell=1, m_s=-1/2 \Rightarrow j=1/2)$.

- **El desplazamiento de Lamb** es la corrección radiativa debida a la cuantización del campo electromagnético, la cual considera a este como un conjunto de fotones virtuales que viven un tiempo $\Delta t < E/\hbar$, creando pares e^\pm que originan una distribución espacial de “carga virtual”, denominada *polarización del vacío*. La corrección es,

$$\Delta E_{\text{lamb}} = \alpha^3 \frac{E_{1z}}{2n^3} \left\{ K(n, \ell) \pm \frac{1 - \delta_{\ell=0}}{\pi(j + 1/2)(\ell + 1/2)} \right\}, \quad (5.63)$$

donde $K(n, 0)$ es una función creciente con n , que va de $K(1, 0) \approx 12.7$ a $K(\infty, 0) \approx 13.7$, y $K(n, \ell \neq 0) \sim 0.05$.

Estructura hiperfina

El protón tiene un momento magnético asociado a su espín \vec{S}_p ,

$$\vec{\mu}_p = \gamma_p \frac{e\vec{S}_p}{m_p c}, \quad (5.64)$$

donde la constante $\gamma_p \approx 2.7928$ considera la estructura del protón que, a diferencia del electrón, no es una partícula puntual. El momento dipolar del protón tiene un acoplamiento tipo espín-órbita, $\Delta E = -\vec{\mu}_p \cdot e\vec{L}/mcr^3$, y otro acoplamiento con el espín del electrón, $\Delta E \simeq -\vec{\mu}_p \cdot \vec{\mu}_e/r^3$. Para su descripción se usa el momento angular total, $\vec{F} = \vec{J} + \vec{S}_p = \vec{L} + \vec{S}_e + \vec{S}_p$, con el número cuántico asociado, $f = \ell + m_s + m_{sp} = \ell \pm 1/2 \pm 1/2$.

Para $\ell = 0$, la corrección a los niveles de energía está dada por

$$\Delta E_{nf} = 2\alpha^2 E_{1z} \left(\frac{m}{m_p} \right) \left(\frac{4\gamma_p}{3n^3} \right) \left(f(f+1) - \frac{3}{2} \right). \quad (5.65)$$

La transición $f = 1 \rightarrow 0$ origina un fotón de energía $\epsilon = 16\gamma_p E_1^2/m_p c^2$, correspondiente a una frecuencia $\epsilon/h \simeq 1420.406$ MHz, y una longitud de onda $\lambda = hc/\epsilon \simeq 21.106$ cm. La detección de esta línea en ondas de radio es fundamental para la astronomía, siendo la única técnica conocida de observación del hidrógeno neutro.

El efecto Zeeman

El momento magnético del átomo, tanto la parte debida al momento angular orbital, \vec{L} , como la originada en el espín, interacciona con un campo magnético externo \vec{B} resultando en un término adicional al Hamiltoniano $\mathcal{H}_z = (e\vec{B}/2mc) \cdot \vec{J}$, donde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Empleando el método de perturbaciones se encuentra que los niveles de energía se desdoblán de forma proporcional al campo magnético,

$$\Delta E_z = m_j \left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \right) \left(\frac{e\hbar B}{2mc} \right). \quad (5.66)$$

El efecto Zeeman desdobra un nivel dado (ℓ, j) en tres, removiendo la degeneración en m_j , y permitiendo la emisión o absorción de fotones entre transiciones con $\Delta m_j = 0, \pm 1$: se observan líneas en la frecuencia de referencia, ω_0 , y en $\omega_{\pm} = \omega_0 \pm eB/2mc$. En la práctica, el desdoblamiento es más complicado debido a la dependencia en j, ℓ y s de ΔE_z , que dan lugar al *efecto Zeeman anómalo*.

El efecto Zeeman fue empleado por Hale a principios del siglo XX para mostrar que las manchas solares tienen campos magnéticos de miles de Gauss. El efecto Zeeman en los niveles de la estructura hiperfina del HI, a 21 cm, y de OH, a 18 cm, es la única herramienta confiable para estimar campos magnéticos en nubes interestelares.

(Ryb 9; Shu 24, 25, 26 ...)

5.3.3. Átomos con varios electrones

El átomo de helio

El átomo de helio no puede ser resuelto de manera exacta, debido al término de interacción electrónica, pero su estudio es ilustrativo. El Hamiltoniano está dado por,

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (5.67)$$

con $H_i = p_i^2/2m - Ze^2/r_i$, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, y la carga nuclear $Z = 2$. La energía del estado base del átomo de helio, obtenida experimentalmente, es igual a $E = -79.02 \text{ eV} \simeq 2.90372 \mathcal{E}_{\mathcal{H}}$, siendo $\mathcal{E}_{\mathcal{H}} = -e^2/2a_0$ la energía del estado base del átomo de hidrógeno. Es posible obtener una buena aproximación a este valor empleando el método variacional, proponiendo como función de onda,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2),$$

donde $\psi_{1s}(\vec{r}_i)$ representa la función de onda de un átomo hidrogenoide en el estado base (1s). Para efectos del cálculo variacional la función de onda $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-Z(r_1+r_2)}$ se reemplaza por $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-\alpha(r_1+r_2)}$, con α un

parámetro de optimización. El valor óptimo se obtiene minimizando,

$$E(\alpha) = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle + \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle \rightarrow E(\alpha_{opt}) = \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \mathcal{E}_H,$$

con una diferencia de 2% entre $\alpha_{opt}^2 = (Z - 5/16)^2 \simeq 2.848$ y el valor experimental (2.904).

La forma de la función de onda es interesante, siendo que esta puede separarse en una parte orbital y una de espín, lo que no es posible para átomos con más de dos electrones. La función de onda del estado base se puede escribir como,

$$\Psi_{1s1s}(1, 2) = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\sigma_{0,0}(1, 2),$$

donde

$$\sigma_{S=0, m_s=0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)],$$

es la parte de espín compuesta de los espines individuales descritos por $\chi_{\pm}(i)$. En el estado base del átomo de helio los dos electrones tienen necesariamente espines antiparalelos, resultando en $S = 0$ y la proyección $m_s = 0$. El primer estado excitado tiene una forma análoga,

$$\Psi_{1s2s}^+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)) \sigma_{0,0}(1, 2),$$

para el triplete $S = 1$, y

$$\Psi_{1s2s}^-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)) \begin{Bmatrix} \sigma_{1,+1}(1, 2) \\ \sigma_{1,0}(1, 2) \\ \sigma_{1,-1}(1, 2) \end{Bmatrix},$$

con

$$\begin{aligned} \sigma_{1,+1}(1, 2) &= \chi_+(1)\chi_+(2), \\ \sigma_{1,0}(1, 2) &= (\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)) / \sqrt{2}, \\ \sigma_{1,-1}(1, 2) &= \chi_-(1)\chi_-(2). \end{aligned}$$

El siguiente estado excitado, el $1s2p$, tiene mayor energía que el $1s2s$ ya que la función de onda no penetra tanto en el potencial, ilustrando que la energía total deja de depender exclusivamente de los números cuánticos principales.

Aproximación de campo central

El Hamiltoniano para un átomo con Z electrones está dado por los términos de energía cinética de los electrones, la atracción del núcleo de carga $+Ze$, y un término de repulsión entre electrones

$$H = \sum_{j=1}^Z \left[\frac{p_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_j} \right] + \sum_{j=1}^{Z-1} \sum_{i=j+1}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (5.68)$$

Ignorando la presencia del término de repulsión entre electrones, el Hamiltoniano corresponde a la suma de Z sistemas hidrogenoides, la función de onda es el producto de Z funciones de onda de este tipo y la energía es la suma de las energías individuales

$$\varphi = \prod_{j=1}^Z R_{n_j \ell_j} Y_{\ell_j}^{m_j} \chi_{m_{s,j}}, \quad E = \sum_{j=1}^Z E_{n_j} = \sum_j \frac{E_{1z}}{n_j^2}, \quad (5.69)$$

incluyendo el espín de cada electrón mediante $\chi_{m_{s,j}}$. Así, el estado del átomo queda especificado con $4Z$ números cuánticos,

$$\{n_j, \ell_j, m_j, m_{s,j}; j = 1, \dots, Z\}.$$

El problema fundamental en la descripción de estos sistemas radica en el término de repulsiones entre electrones que contiene una doble sumatoria y no puede ser despreciado⁵,

$$\left(\sum \sum e^2/r_{ij} \right) / \left(\sum Ze^2/r_i \right) \simeq Z(Z-1)/2Z^2 \rightarrow 1/2 \text{ para } Z \gg 1. \quad (5.70)$$

El método de perturbaciones resulta inadecuado para el estudio de átomos con varios electrones, incluso en el caso del helio, y sólo puede aportar una descripción cualitativa del sistema.

Un método más apropiado para tratar este problema consiste en aproximar el potencial mediante “algún” potencial central, $V_c(r)$, y un término residual que pueda ser despreciado, o tratado como una perturbación,

$$H = \sum_j \left[\frac{p_j^2}{2m} + V_c(r_j) \right] + W. \quad (5.71)$$

La dificultad reside en elegir adecuadamente V_c , de forma que

$$W = - \sum_{j=1}^Z \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_{j=1}^Z \sum_{i>j}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^Z V_c(r_j) \quad (5.72)$$

⁵empleamos la notación abreviada $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

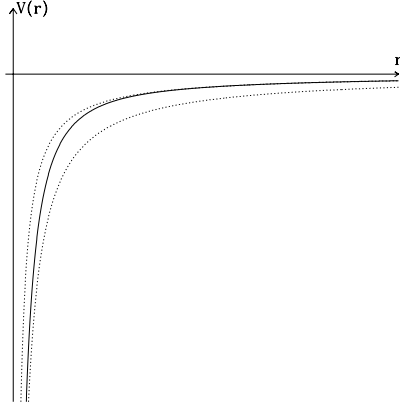


Figura 5.4: Un potencial que cumple con los límites asintóticos, indicados por las líneas punteadas: $V_c \rightarrow -1/r$ para $r \ll 1$, $V_c \rightarrow -Z/r$ para $r \gg 1$.

sea despreciable. De la forma de W puede uno inferir las principales propiedades de V_c , en particular

$$V_c(r) \approx \begin{cases} -Ze^2/r & \text{para } r \rightarrow 0 \\ -e^2/r & \text{para } r \rightarrow \infty \end{cases} . \quad (5.73)$$

El potencial central debe tener una forma similar a la ilustrada en la figura 5.4: cuando un electrón está cerca del núcleo, el potencial de los demás electrones puede ser despreciado de manera que $V_c(r) \approx -Ze^2/r$; y cuando el electrón está a mayor distancia, la carga nuclear queda *apantallada* por los demás $Z - 1$ electrones, resultando en una carga neta $\simeq +e$.

La existencia de una aproximación de campo central implica que la función de onda puede describirse como un producto de Z funciones de tipo $\varphi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$, con la parte angular descrita mediante armónicos esféricos con $\ell < n$, $|m| \leq \ell$. El potencial no es Coulombiano por lo que la parte radial no corresponde con un sistema hidrogenoide: los niveles de energía dependen del momento angular, E_{nl} , aún cuando se mantiene la degeneración con m . La jerarquía de los niveles de energía con n se mantiene, agregando una relación similar con el momento angular,

$$E_{nl} > E_{n'\ell} \quad \text{para } n > n', \quad E_{nl} > E_{n\ell'} \quad \text{para } \ell > \ell'. \quad (5.74)$$

Los niveles de energía adquieren una estructura más compleja que en el átomo de hidrógeno.

Principio de Pauli y configuración electrónica

El estado de un átomo puede describirse con la superposición de los estados individuales $|n, \ell, m, m_s\rangle$ de cada electrón,

$$\varphi = u_a(1)u_b(2) \dots u_k(N), \quad (5.75)$$

donde $a, b, \dots k$ describe el estado del electrón $1, 2, \dots N$; es decir, a puede corresponder con los números $|n, \ell, m, m_s\rangle$ del primer electrón, b del segundo, etc. . . . La función de onda del sistema debe considerar que los electrones son partículas indistinguibles, por lo que no debe depender de si el electrón $1, 2$ o k es el que está en el estado a : el estado del sistema está representado por $\varphi = (N!)^{-1/2} \sum_p \varepsilon_p u_a(1)u_b(2) \dots u_k(N)$, con $\varepsilon = \pm 1$, dependiendo de si el término de la sumatoria es una permutación par o impar de un término de referencia. Esto se puede escribir matricialmente como

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_a(1) & u_a(2) & \dots & u_a(N) \\ u_b(1) & u_b(2) & \dots & u_b(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_k(1) & u_k(2) & \dots & u_k(N) \end{vmatrix}. \quad (5.76)$$

En esta expresión se puede ver que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado, ya que si $a = b$ entonces $\varphi = 0$, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, inherente a los fermiones.

La configuración de un átomo se define especificando los valores $\{n, \ell\}$ de los *orbitales* que ocupan sus electrones: $n\ell^x$ indica que x electrones están ocupando el estado definido por $\{n, \ell\}$, donde x debe ser menor o igual a $2(2\ell + 1)$, la degeneración del estado de momento angular ℓ , incluyendo el espín. Las configuraciones de estados base de los primeros elementos se muestran en la tabla 5.3 y en la figura 5.5, transcrita de *Cohen-Tannoudji*. El llenado de las capas superiores no se da en secuencia con n a partir de niveles con $n \geq 3$, de forma que generalmente el nivel 4s se ocupa antes que el 3d. Otro punto relevante es el potencial de primera ionización, mostrados también en la tabla 5.3: un potencial de ionización bajo se relaciona con la presencia de líneas espectrales en el visible; por ejemplo en Na y Mg.

(*Cohen-Tannoudji XIV; Shu 27; Rybicki 9.3*)

5.3.4. Moléculas diatómicas

En las moléculas diatómicas, formadas por dos núcleos y un cortejo de electrones, es posible diferenciar la estructura de los niveles de energía en tres

Elemento	Z	χ (eV)	n	ℓ	Configuración	Capa externa
H	1	13.6	1	0	1s	K
He	2	24.6	1	0	1s ²	K
<i>Núcleo de He: 2 electrones</i>						
Li	3	5.39	2	0	2s	L
Be	4	9.32	2	0	2s ²	L
B	5	8.30	2	1	2s ² 2p	L
C	6	11.3	2	1	2s ² 2p ²	L
N	7	14.5	2	1	2s ² 2p ³	L
O	8	13.6	2	1	2s ² 2p ⁴	L
F	9	17.4	2	1	2s ² 2p ⁵	L
Ne	10	21.6	2	1	2s ² 2p ⁶	L
<i>Núcleo de Ne: 10 electrones</i>						
Na	11	5.14	3	0	3s	M
Mg	12	7.64	3	0	3s ²	M
Al	13	5.98	3	1	3s ² 3p	M
Si	14	8.15	3	1	3s ² 3p ²	M
P	15	10.6	3	1	3s ² 3p ³	M
S	16	10.4	3	1	3s ² 3p ⁴	M
Cl	17	13.0	3	1	3s ² 3p ⁵	M
Ar	18	15.8	3	1	3s ² 3p ⁶	M
<i>Núcleo de Ar: 18 electrones</i>						
K	19	4.34	4	0	4s	N

Cuadro 5.3: Configuraciones de estado base de los primeros 19 elementos y el primer potencial de ionización respectivo, χ . El potencial de ionización decrece con n , tiende a crecer con ℓ , pero aumentando al pasar de un elemento con Z impar a par, y decreciendo al ir de Z par a impar.

componentes: electrónica, vibracional y rotacional. Esta separación se da por los distintos ordenes de magnitud:

- **los niveles electrónicos** tienen energías del orden de $E_e \sim e^2/a_0 = \hbar/ma_0^2$, que corresponden a energías de unidades o decenas de eV.
- **Los niveles vibracionales**, donde la energía electrónica actúa como el resorte que une a los núcleos que están separados por una distancia del orden del radio de Bohr, tenemos $E_{el} \sim M\omega_{vib}^2 a_0^2$, de donde $E_{vib} = \hbar\omega_{vib} \sim (m/M)^{1/2}E_{el}$.

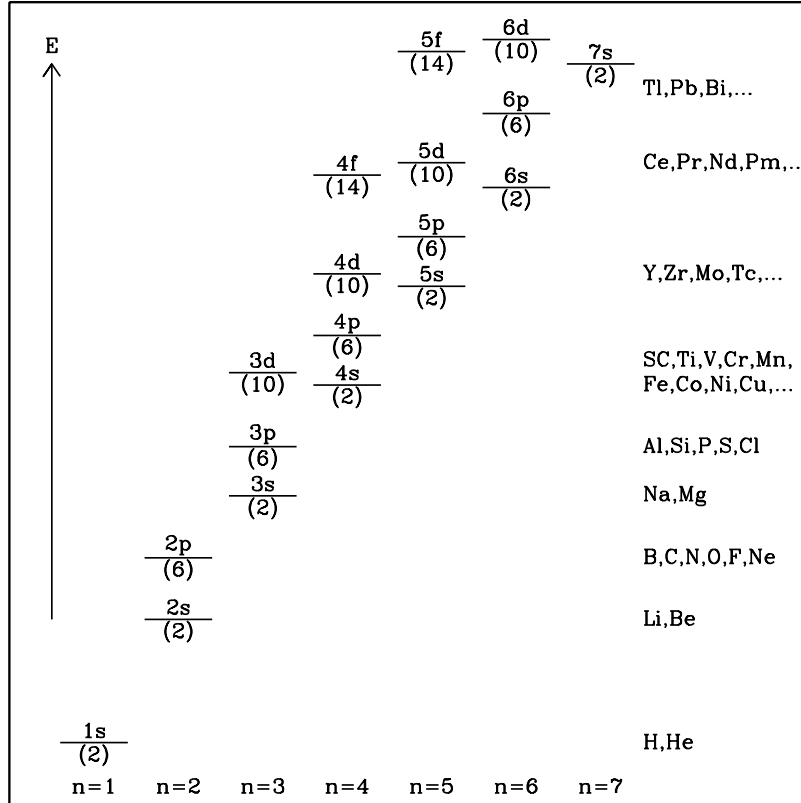


Figura 5.5: Esquema de niveles energéticos de distintos átomos de acuerdo a un modelo de potencial central. Entre paréntesis se indica la degeneración de cada nivel, $g_\ell = 2(2\ell + 1)$. La posición relativa de los niveles superiores puede variar entre diferentes átomos. Basada en §XIV, Cohen-Tannoudji.

- **Los niveles rotacionales** se asocian al momento angular de la molécula, $L \sim Ma_0^2 \omega_{rot} \sim \hbar$, de donde $\hbar \omega_{rot} \sim (m/M) E_{el}$.

Las transiciones correspondientes a niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales caen en el óptico-UV, infrarrojo y milimétrico respectivamente.

Considerando el caso de la molécula de H_2 , con dos núcleos A y B, separados por una distancia R , y dos electrones, 1 y 2, podemos escribir el Hamiltoniano en dos partes, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{AB} + \mathcal{H}_{12}$,

$$\mathcal{H}_{AB} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_B^2, \quad (5.77)$$

$$\mathcal{H}_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z_A e^2}{r_{1A}} - \frac{Z_B e^2}{r_{1B}} - \frac{Z_A e^2}{r_{2A}} - \frac{Z_B e^2}{r_{2B}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}}.$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer separa la función de onda en una parte electrónica y una nuclear,

$$\varphi \approx \varphi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, R) \varphi_{AB}(\vec{x}_A, \vec{x}_B). \quad (5.78)$$

Las configuraciones electrónica y nuclear se relacionan por la distancia internuclear, R , que varía en una escala de tiempo larga comparada con el movimiento de los electrones. La substitución de (5.78) en (5.77) permite separar la ecuación de Schrödinger en dos partes,

$$\mathcal{H}_{el}\varphi_{el} = E_{el}(R)\varphi_{el}, \quad \mathcal{H}_{AB}\varphi_{AB} + E_{el}(R)\varphi_{AB} = E \varphi_{AB}. \quad (5.79)$$

Esta expresión puede seguirse separando como se ve a continuación.

Movimiento translacional e interno

La componente nuclear del Hamiltoniano puede separarse en dos términos cinéticos, $\mathcal{H}_{AB} = P_{cm}^2/2M + P_R^2/2\mu$, permitiendo describir el movimiento de A y B en términos de la translación del centro de masa,

$$\vec{X}_{cm} = \frac{M_A \vec{x}_A + M_B \vec{x}_B}{M_A + M_B}, \quad M = M_A + M_B; \quad (5.80)$$

y el movimiento relativo entre las dos moléculas, descrito por la coordenada relativa y la masa reducida,

$$\vec{R} = \vec{x}_A - \vec{x}_B, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}. \quad (5.81)$$

La función de onda de los núcleos se separa, $\varphi_{AB} = \varphi_{trans}(\vec{X}_{cm})\varphi_{int}(\vec{R})$, con la parte translacional obedeciendo una ecuación de partícula libre, mientras que la interna, físicamente más relevante, sigue un potencial central:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 \varphi_{int} + E_{el}(R)\varphi_{int} = E_{int}\varphi_{int}. \quad (5.82)$$

Estados rotacionales

La simetría esférica en la ecuación (5.82) nos permite separar la función de onda en una parte radial y una de armónicos esféricos,

$$\varphi_{int}(\vec{R}) = \frac{1}{R} Z_{int}(R) Y_j^m(\theta, \phi), \quad (5.83)$$

donde $L^2 Y_j^m = j(j+1)\hbar^2 Y_j^m$, $L_z Y_j^m = m\hbar Y_j^m$, y una configuración niveles rotacionales asociada,

$$E_j^{rot} = j(j+1) \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}. \quad (5.84)$$

Estados vibracionales

La parte radial de la ecuación de estructura interna,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 Z}{dR^2} + E_{el}(R)Z = \left(E_{int} - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right) Z, \quad (5.85)$$

puede resolverse cuando consideramos la estructura de la molécula en un estado de equilibrio electrónico, alrededor de un mínimo de $E_{el}(R)$. La expansión en serie omite el término lineal,

$$E_{el}(R) = E_{el}(R_0) + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2(R - R_0)^2 + \dots, \quad (5.86)$$

dando lugar a una ecuación de oscilador armónico

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 Z(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 x^2 Z(x) = E_{vib} Z(x), \quad (5.87)$$

donde $x = R - R_0$, $\omega_0^2 = (1/\mu) (d^2 E_{el}/dR^2)_0$, $E_{vib} = E_{int} - E_{el}(R_0) - E_{rot}$; por lo que tenemos:

$$E_v^{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0. \quad (5.88)$$

Recapitulando, la energía de la molécula se separa en una parte translacional y otra interna, $E = E_{trans} + E_{int}$, con la parte interna incluyendo componentes electrónica, vibracional y rotacional: $E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$. Al considerar un punto de equilibrio de la estructura electrónica, que define una distancia internuclear R_0 , la estructura vibracional se aproxima a la de un oscilador armónico. La estructura rotacional está dada por los armónicos esféricos, siendo los niveles de energía de la forma $E_j^{rot} = j(j+1)(\hbar^2/2\mu R_0)$. Las estructuras vibracional y rotacional de la molécula dependen entonces de los parámetros R_0 y $d^2 E_{el}/dR_0^2$, determinados por la estructura electrónica.

Estructura electrónica del hidrógeno molecular

Incluso dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, la solución de la estructura electrónica de una molécula es un problema sin solución analítica. Uno de los casos más tratables es el de la molécula de hidrógeno, donde la estructura electrónica es solución de (5.79), con $\varphi_{el} = \varphi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, R)$. Siguiendo a Shu §29, normalizamos la ecuación al radio de Bohr y proponemos,

$$\varphi_{el} = c_1 u(r_{1A})u(r_{2B}) + c_2 u(r_{1B})u(r_{2A}), \quad (5.89)$$

donde $u(r) = \pi^{-1/2}e^{-r}$ es la función de onda del estado base del hidrógeno, $\{n = 1, \ell = 0, m = 0\}$, y c_1, c_2 son coeficientes a determinar. Existen dos soluciones: una simétrica y una antisimétrica, correspondientes a $c_1 = 1/\sqrt{2}$, y $c_2 = \pm 1/\sqrt{2}$, que dan lugar a dos formas para $E_{el}(R)$,

$$E_{el}^{\pm}(R) = -\left(\frac{e^2}{a_0}\right) + E_{mol}^{\pm} = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \left\{ -1 + 2 \left(\frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm \Delta} \right) \right\}, \quad (5.90)$$

siendo α, β y Δ funciones de R :

$$\alpha = e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right), \quad \beta = \frac{\Delta}{R} - e^{-R} (1 + R), \quad \Delta = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right),$$

siendo $-e^2/a_0$ la energía asociada a dos átomos de hidrógeno y E_{mol}^{\pm} representa la energía de enlace, mostrada en la figura 5.6.

[3] Pilar§16; *Shu* §28-30.

5.4. Transiciones radiativas

Hasta aquí hemos considerado sistemas cuánticos en estados estacionarios. Sin embargo, el proceso de absorción o emisión de radiación involucra el cambio temporal de un sistema cuántico, cuya energía crece o decrece. Para considerar estos procesos debemos incluir dependencia temporal en el Hamiltoniano y la transición entre distintos estados estacionarios.

5.4.1. Método de perturbaciones dependientes del tiempo

El formalismo de perturbaciones para resolver la ecuación estacionaria de Schrödinger es particularmente útil para el estudio de la estructura de sistemas cuánticos, pero no aporta información acerca del comportamiento temporal de estos, por ejemplo la interacción con un campo de radiación.

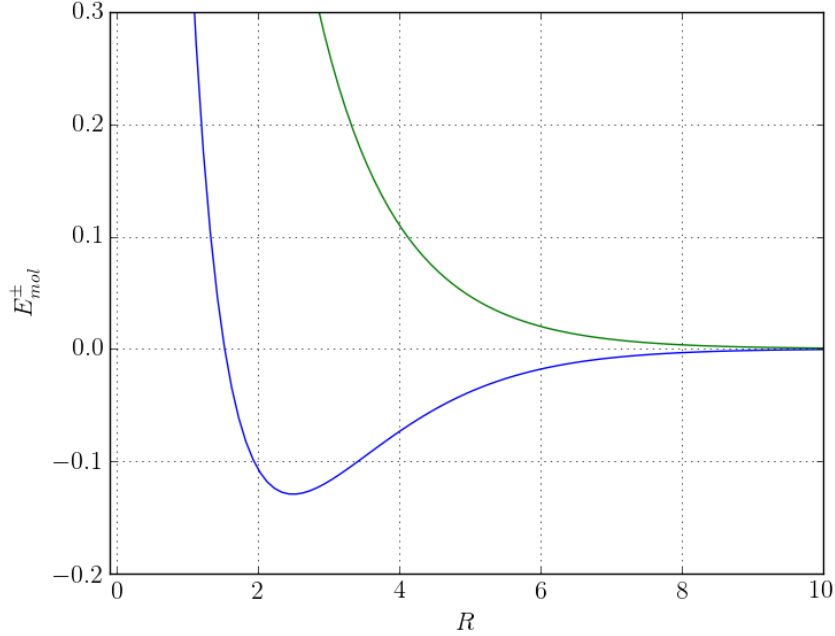


Figura 5.6: Energía de enlace en un modelo de molécula H_2 . La curva superior, en verde, corresponde a E^- , positiva para toda R y, por tanto, a un sistema no ligado. La solución E^+ corresponde al enlace molecular con equilibrio en $R \simeq 2.49 a_0$

Un desarrollo perturbativo dependiente del tiempo aborda el problema de Hamiltoniano de la forma $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}$, donde el primer término es independiente del tiempo y sus estados estacionarios, $\{\varphi_k, E_k\}$, soluciones de $\mathcal{H}^{(0)}\varphi_k = E_k\varphi_k$, son conocidos. Estos representan la estructura básica del sistema cuántico y su conjunto constituye una base, de forma que es posible desarrollar cualquier función de onda en términos de la familia de estados estacionarios,

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) \varphi_k(\vec{x}) e^{-iE_k t/\hbar}, \quad (5.91)$$

donde los coeficientes c_k pueden ser dependientes del tiempo. En ausencia de una perturbación externa, los coeficientes c_k son constantes y la evolución temporal del sistema está determinada únicamente por los términos armónicos $\exp\{-iE_k t/\hbar\}$.

Si desarrollamos (5.91) dentro de $\mathcal{H}\psi = i\hbar\partial\psi/\partial t$, obtenemos:

$$\sum_k c_k \mathcal{H}^{(1)}\varphi_k(\vec{x})e^{-iE_k t/\hbar} = i\hbar \sum_k \dot{c}_k \varphi_k e^{-iE_k t/\hbar}, \quad (5.92)$$

y, vía el producto con $\langle\varphi_f|e^{+iE_f t/\hbar}$,

$$i\hbar \dot{c}(t) = \sum_k c_k \langle\varphi_f|\mathcal{H}^{(1)}|\varphi_k\rangle e^{i(E_f - E_k)t/\hbar}, \quad (5.93)$$

Podemos resolver esta ecuación si consideramos que el sistema está inicialmente en un estado estacionario del $\mathcal{H}^{(0)}$, es decir $c_k(t=0) = \delta_{ik}$, de donde:

$$\dot{c}_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle\varphi_f|\mathcal{H}^{(1)}|\varphi_i\rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt', \quad (5.94)$$

donde $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ corresponde a la frecuencia del fotón relacionado con el proceso de emisión o absorción.

$\mathcal{H}^{(1)}\varphi_i$ representa el estado resultante de la interacción de la perturbación con el sistema, y la probabilidad de que $\mathcal{H}^{(1)}\varphi_i$ corresponda con φ_f es proporcional a $|\dot{c}_f|^2$. La probabilidad promedio por unidad de tiempo de que ocurra la transición $i \rightarrow f$ es:

$$\chi_{fi} = \frac{1}{T} \left| \frac{1}{\hbar} \int_0^T \langle f|\mathcal{H}^{(1)}|i\rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2, \quad (5.95)$$

en principio independiente de T . Esta es una tasa de transición y se calcula conociendo $\mathcal{H}^{(1)}$.

5.4.2. Hamiltoniano con campo electromagnético

Un campo eléctrico actuando sobre una carga altera la energía \mathcal{E} de la misma, $d\mathcal{E}/dt = q\vec{E} \cdot \vec{v}$, mientras que un campo magnético, al ejercer una fuerza perpendicular a \vec{v} , no realiza trabajo. Sin embargo, el campo magnético afecta el movimiento de la partícula y debe ser incluido en el Hamiltoniano, de forma que las ecuaciones de Hamilton consideren la fuerza de Lorentz. Esto se logra incluyendo los potenciales electromagnéticos, $\{\vec{A}(\vec{x}, t), \phi(\vec{x}, t)\}$, en el Hamiltoniano clásico,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left| \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{x}, t) \right|^2 + q\phi(\vec{x}, t). \quad (5.96)$$

Esta generalización del Hamiltoniano a sistemas cuánticos permite tratar las transiciones radiativas.

Podemos separar el Hamiltoniano en dos partes, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{est} + \mathcal{H}_{int}$, donde la parte estática,

$$\mathcal{H}_{est} = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} - e\phi(\vec{x}), \quad (5.97)$$

corresponde a un sistema un electrón, $q = -e$, ligado en un sistema en estado estacionario; y,

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{e}{2mc} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} (\vec{A} \cdot \vec{A}), \quad (5.98)$$

representa la interacción del sistema con el campo electromagnético. El término $(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p})$ representa la interacción del sistema con un fotón, mientras que el término $(\vec{A} \cdot \vec{A})$ representa la emisión o absorción simultánea de dos fotones. Al igual que en el caso clásico, tenemos la libertad de fijar la norma en que trabajamos, siendo más conveniente aquí la norma de Coulomb, $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, equivalente a $\vec{p} \cdot \vec{A} = 0$.

En entornos astrofísicos comunes el campo electromagnético incidente es muy débil comparado al potencial Coulombiano, $|\vec{E}| \ll e/a_0^2$, y el fotón emitido en el proceso tiene una energía comparable al potencial de ionización, $e^2/a_0 \sim \hbar\omega$, por lo que podemos tratar al campo externo como una perturbación dependiente del tiempo, y despreciar el término de dos fotones. La importancia relativa de los dos términos radiativos en \mathcal{H}_{int} y el estructural \mathcal{H}_{est} puede evaluarse usando $A \sim B/k \sim (c/\omega)E$, y $p \sim \alpha mc$,

$$\frac{|(e/2mc) \vec{A} \cdot \vec{p}|}{|p^2/2m|} \sim \frac{|(e^2/2mc^2)(\vec{A} \cdot \vec{A})|}{|(e/2mc) \vec{A} \cdot \vec{p}|} \sim \frac{e}{c} \left(\frac{A}{p} \right) \ll \frac{e^2/a_0}{\hbar\omega} \sim 1,$$

Para calcular el efecto del término dominante en \mathcal{H}_{int} expresamos el potencial vectorial como $\vec{A}(\vec{x}, t) = A(t)e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e}_\alpha$, donde \hat{e}_α denota el vector de polarización para calcular la integral en la ecuación (5.95),

$$\begin{aligned} \dot{c}_f(\omega) &\equiv -\frac{i}{\hbar} \int_0^T \left\langle f \left| \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt', \\ &= -i \frac{2\pi}{\hbar} A(\omega_{fi}) \left(\frac{e}{2mc} \right) \left\langle f \left| e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e}_\alpha \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle, \end{aligned} \quad (5.99)$$

donde $A(\omega)$ es la transformada de Fourier de $A(t)$. El cálculo de las probabilidades de transición se remite al de los elementos de matriz, $\langle f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e}_\alpha \cdot \vec{p} | i \rangle$.

5.4.3. Aproximación dipolar

La aproximación dipolar considera sólo el primer término en la expansión

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{x} - \dots,$$

y es válida cuando $(2\pi/\lambda)x \sim a_0/\lambda \ll 1$, que es el caso general. El elemento de matriz en (5.99) queda como $\langle f | \hat{e}_\alpha \cdot \vec{p} | i \rangle = \hat{e}_\alpha \cdot \langle f | \vec{p} | i \rangle$. Siguiendo a Shu §23, podemos escribir el operador de momento como,

$$\vec{p} = i\frac{m}{\hbar}(\mathcal{H}_0\vec{x} - \vec{x}\mathcal{H}_0),$$

de donde

$$\langle f | -e\vec{p} | i \rangle = im\omega_{fi}\vec{d}_{fi},$$

siendo $\vec{d}_{fi} \equiv \langle f | \vec{d} | i \rangle$ la matriz correspondiente al dipolo eléctrico, $\vec{d} = -e\vec{x}$.

Para radiación no polarizada $|\hat{e}_\alpha \cdot \langle f | \vec{d} | i \rangle|^2 = |\vec{d}_{fi}|^2/3$, al ser \hat{e}_α básicamente aleatorio, y la probabilidad de transición por unidad de tiempo, o tasa de transición, queda como:

$$\chi_{fi} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 c^2 T} \omega_{fi}^2 |A(\omega_{fi})|^2 |\langle f | \vec{d} | i \rangle|^2. \quad (5.100)$$

5.4.4. Coeficientes de Einstein

Los coeficientes de Einstein se relacionan directamente con las tasas de transición. Para absorción o emisión estimulada tenemos,

$$\langle \chi_{fi} \rangle = B_{fi} J_\nu, \quad (5.101)$$

con B_{fi} el coeficiente de Einstein y J_ν la intensidad media del campo de radiación, que puede expresarse en términos del potencial vectorial:

$$J_\nu = \frac{\omega^2 |\vec{A}(\omega)|^2}{2cT}. \quad (5.102)$$

Podemos expresar los coeficientes de Einstein en términos de la matriz del dipolo,

$$B_{fi} = \frac{8\pi^2}{3\hbar^2 c} |\vec{d}_{fi}|^2 = B_{if}, \quad A_{fi} = \frac{4\omega_{fi}^3}{3\hbar c^3} |\vec{d}_{fi}|^2. \quad (5.103)$$

(*Rybicki* §10.3).

5.4.5. Reglas de selección

Las *reglas de selección* surgen de evaluar los coeficientes en (5.99) mediante la expansión en términos multipolares, empezando por las transiciones dipolares ya consideradas. Las reglas de selección van de acuerdo al tipo de transición en cuestión.

Transiciones dipolares eléctricas

Consideran el alineamiento del dipolo \vec{d} con el vector de polarización \hat{e}_α de la onda incidente. Para ello conviene separar la integral $\langle f | \hat{e}_\alpha \cdot \vec{x} | i \rangle$ en una componente de polarización lineal, $\langle f | z | i \rangle$, y otra de polarización circular, $\langle f | (x \pm iy) / \sqrt{2} | i \rangle$. El comportamiento general de estas expresiones puede visualizarse para el átomo de hidrógeno,

$$\begin{aligned} \langle f | z | i \rangle &= \langle n' \ell' m' | \cos \theta | n \ell m \rangle, \\ &\propto \left[\int_0^\infty r R_{n' \ell'}(r) R_{n \ell}(r) dr \right] \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos \theta Y_{\ell' m'} Y_{\ell m} d\Omega \right]. \end{aligned} \quad (5.104)$$

La integral sobre r es distinta de cero; la integral sobre armónicos esféricos es no nula sólo si $\Delta \ell = \ell' - \ell = \pm 1$. Para radiación con polarización lineal se debe cumplir adicionalmente la restricción $\Delta m = 0$, mientras que para polarización circular $\langle f | x \pm iy | i \rangle$ difiere de cero para $\Delta \ell = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$.

Transiciones cuadrupolares eléctricas

Estas son relevantes cuando las transiciones dipolares no son posibles. Se deben evaluar los elementos de matriz del tensor de cuadrupolo eléctrico, $\langle f | Q_{\alpha\beta} | i \rangle$, donde $Q_{\alpha\beta} = -e(3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta})$. Las reglas de selección correspondientes nos dicen que las transiciones cuadrupolares son permitidas entre estados con $\Delta \ell = 0$ y $\Delta \ell = \pm 2$, con $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$.

Transiciones dipolares magnéticas

Están relacionadas con la distribución de corrientes de carga, de la forma $\langle f | \vec{x} \vec{p} | i \rangle$. Son permitidas para $\Delta \ell = 0$, y $\Delta m = 0, \pm 1$.

Transiciones estrictamente prohibidas

Son aquellas para las cuales $\langle f | e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \hat{e}_\alpha(\vec{k}) \cdot \vec{p} | i \rangle = 0$. Tal vez la más notable es la transición $2s \rightarrow 1s$ de la serie de Lyman α para estados de momento angular cero del hidrógeno. En estos casos el término de emisión de dos

fotones del Hamiltoniano (5.98), $(e^2/2mc^2)\vec{A} \cdot \vec{A}$, pasa a ser relevante. El coeficiente de Einstein para decaimiento espontáneo es mucho menor que para la transición via un fotón: $A_{2s \rightarrow 1s} = 8.2 \text{ s}^{-1} \ll A_{2p \rightarrow 1s} = 6.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

5.4.6. Transiciones híbridas

Considerando que el estado inicial o final puede ser un estado del continuo, $\varphi = V^{-1/2} e^{-i\vec{k}_e \cdot \vec{x}}$, con $|\vec{k}_e| = \sqrt{2m_e E_f}/\hbar$, se pueden calcular probabilidades de transición entre estados libres y ligados, como por ejemplo la foto-ionización de un átomo, proceso en el que un fotón incide en un átomo dejando un electrón libre. Para un átomo de hidrógeno en el estado base,

$$\varphi_i = \sqrt{\pi a_Z^3} e^{-|z|/a_z} \quad \rightarrow \quad \varphi_f = V^{-1/2} e^{-i\vec{k}_e \cdot \vec{x}}, \quad (5.105)$$

donde $E_f = \hbar\omega_{fi} - Ze^2/2a_z$ es la energía cinética del electrón liberado. Del cálculo de $\langle f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e}_\alpha \cdot \vec{p} | i \rangle$ se obtiene la sección eficaz de fotoionización,

$$\sigma_{bf}(\omega) \simeq \frac{1}{n^5} \frac{8\pi}{3\sqrt{3}} \frac{Z^4 m_e e^{10}}{c \hbar^3 (\hbar\omega)^3} g_{bf}(\omega), \quad (5.106)$$

donde la función de *Gaunt* tiene una estructura modulada con discontinuidades que definen los llamados *bordes de ionización*, ilustrados en la figura 5.7. La forma de σ muestra la absorción de fotones por foto-ionización desde 911\AA hasta $\hbar\omega \lesssim 1 \text{ keV}$, abarcando la mayor parte del ultravioleta, hasta los rayos X blandos. Por encima de estas energías se tiene un decaimiento $\propto \omega^{-3}$ que permite estimar la densidad de columna en la dirección de observación.

(*Ryb 10; Shu 21, 22, 23, 24*)

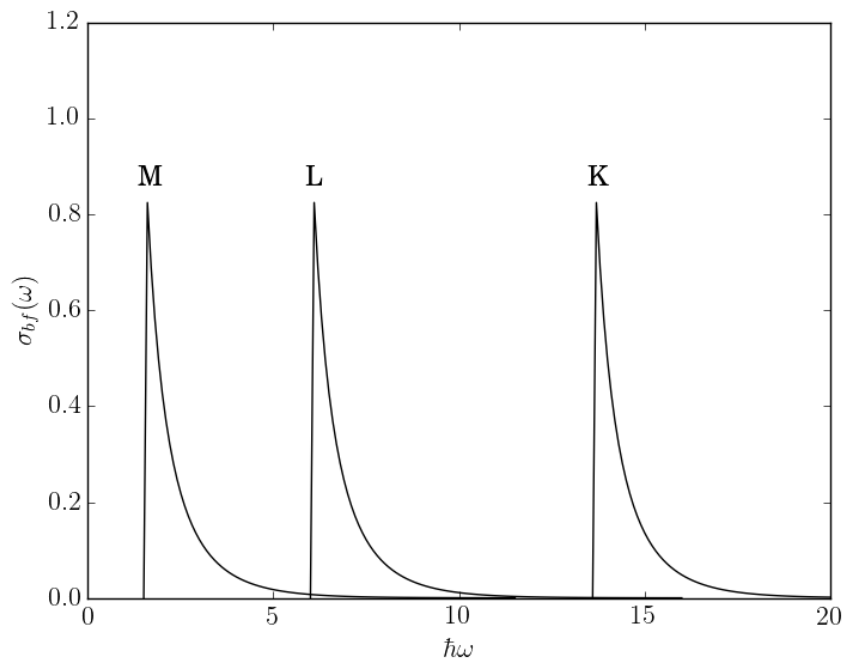


Figura 5.7: Sección eficaz para transiciones entre estados ligados y libres - expresión (5.106). Los picos en $\sigma(\omega)$ corresponden al acceso a las distintas capas de la configuración electrónica, K, L, M, en un átomo hipotético.

Bibliografía

- [1] Cohen-Tannoudji...
- [2] “Classical mechanics”, Goldstein, H., 2nd edition, ed. Addison Wesley.
- [3] “Elementary quantum chemistry”, Pilar, F., ed. McGraw-Hill.
- [4] Shu...