

# FISICA CUANTICA

Dr. Mario Piris Silvera

Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares

Editorial ISCTN, 1999.  
La Habana, Cuba



# Índice general

<b>1. Cuantos de luz.</b>	<b>9</b>
1.1. Cuerpo Negro. Hipótesis de Plank. . . . .	10
1.1.1. Radiación térmica en equilibrio. . . . .	10
1.1.2. Absorbancia y emisividad. Ley de Kirchoff. . . . .	12
1.1.3. Cuerpo Negro . . . . .	12
1.1.4. Fórmula de Rayleigh-Jeans. . . . .	14
1.1.5. Fórmula de Plank. . . . .	15
1.2. Efecto Fotoeléctrico. . . . .	19
1.2.1. Experimentos de Hertz y Thomson. . . . .	20
1.2.2. Explicación clásica del fotoefecto. Deficiencias. . . . .	21
1.2.3. Explicación cuántica del fotoefecto. Fórmula de Einstein. . . . .	23
1.2.4. Propiedades ondulatorias en el fotoefecto . . . . .	26
1.3. Efecto Compton. . . . .	28
1.3.1. Teoría de Compton y Debay. . . . .	30
1.3.2. Cuantos de luz y el fenómeno de la interferencia . . . . .	33
<b>2. La estructura del átomo</b>	<b>35</b>
2.1. Modelo nuclear del átomo . . . . .	35
2.1.1. Modelo atómico de Thomson . . . . .	35
2.1.2. Experimento de Geiger y Marsden . . . . .	36
2.1.3. Modelo planetario de Rutherford . . . . .	37
2.1.4. Fórmula de la dispersión de Rutherford . . . . .	38
2.1.5. Fórmula de Rutherford para la sección diferencial eficaz . . . . .	41
2.1.6. Comprobación experimental de la fórmula de Rutherford . . . . .	43
2.1.7. Dificultades del modelo planetario . . . . .	44
2.2. Teoría de Bohr . . . . .	45
2.2.1. Espectros atómicos . . . . .	46
2.2.2. Postulados de Bohr . . . . .	48
2.2.3. Teoría de Bohr para el átomo de un electrón . . . . .	50
2.2.4. Experimento de Franck y Hertz . . . . .	54

2.2.5.	Condiciones de cuantización de Wilson y Sommerfeld . . . . .	57
2.2.6.	Deficiencias de la teoría de Bohr . . . . .	58
<b>3.</b>	<b>Propiedades ondulatorias de la materia</b>	<b>61</b>
3.1.	La hipótesis de Louis de Broglie. . . . .	61
3.1.1.	Relación entre las características corpusculares y ondulatorias . . . . .	62
3.1.2.	Velocidad de fase . . . . .	62
3.1.3.	Velocidad de grupo . . . . .	63
3.1.4.	Los paquetes de onda . . . . .	65
3.1.5.	Comprobación experimental . . . . .	66
3.1.6.	Interpretación estadística de las ondas de Broglie . . . . .	69
3.1.7.	La función de onda . . . . .	72
3.2.	Relaciones de indeterminación . . . . .	75
3.2.1.	Relación de indeterminación de Heisenberg para la coordenada y el momentum . . . . .	76
3.2.2.	Interpretación física del principio de indeterminación de Heisenberg . . . . .	79
3.2.3.	Las relaciones de indeterminación como relaciones universales . . . . .	80
3.2.4.	Relación entre la medición y el principio de indeterminación . . . . .	83
3.2.5.	Relación de indeterminación para la energía y el tiempo . . . . .	85
3.2.6.	Complementariedad y Causalidad . . . . .	86
<b>4.</b>	<b>Mecánica Cuántica Ondulatoria</b>	<b>89</b>
4.1.	Ecuación de Schrödinger . . . . .	89
4.1.1.	La conservación del número de partículas materiales. . . . .	90
4.1.2.	Condiciones generales que se imponen a la ecuación de Schrödinger . . . . .	91
4.1.3.	Ecuación de onda para la partícula libre . . . . .	92
4.1.4.	Ecuación de onda para la partícula en un campo escalar . . . . .	93
4.1.5.	Ecuación de Schrödinger estacionaria . . . . .	94
4.1.6.	Ecuación de Schrödinger y cuantización de la energía . . . . .	95
4.1.7.	Movimiento unidimensional de una partícula de masa $m$ en un campo potencial simétrico $U(x)$ . . . . .	96
4.1.8.	Movimiento unidimensional de una partícula de masa $m$ en un campo potencial con simetría esférica . . . . .	102
4.2.	El método operacional . . . . .	104
4.2.1.	El espacio de Hilbert . . . . .	104

4.2.2.	Valor medio de la coordenada . . . . .	107
4.2.3.	Valor medio del momentum . . . . .	107
4.2.4.	Funciones propias y valores propios de un operador . . . . .	110
4.2.5.	El operador de Hamilton . . . . .	111
4.2.6.	Conjunto completo de observables . . . . .	111
4.3.	El Momentum Angular . . . . .	115
4.3.1.	Momento de la cantidad de movimiento lineal de una partícula . . . . .	116
4.3.2.	Momentum Angular . . . . .	117
4.3.3.	Cuantización de $l_z$ . . . . .	118
4.3.4.	Cuadrado del operador del Momentum Angular . . . .	119
4.3.5.	Regla vectorial para la suma de los momentum angulares	122
<b>5.</b>	<b>Átomos Monoelectrónicos</b>	<b>127</b>
5.1.	El átomo de Hidrógeno y sus similares . . . . .	128
5.1.1.	Conjunto completo de observables en el hidrógeno . . .	129
5.1.2.	Ecuación radial de Schrödinger . . . . .	129
5.1.3.	Cuantización de la energía en el átomo de hidrógeno .	132
5.2.	Átomos alcalinos. El espín del electrón. . . . .	134
5.2.1.	Espectros atómicos de los metales alcalinos . . . . .	135
5.2.2.	Reglas de selección y leyes de conservación. . . . .	138
5.2.3.	Estructura de dobletes y el espín del electrón . . . . .	140
5.2.4.	Momentum angular total del átomo monoelectrónico .	141
5.2.5.	Notación simbólica de los estados atómicos . . . . .	142
5.3.	Propiedades magnéticas . . . . .	144
5.3.1.	Momento magnético orbital del electrón . . . . .	144
5.3.2.	Momento magnético propio del electrón . . . . .	146
5.3.3.	Interacción "ls" . . . . .	146
5.3.4.	Momento magnético total del átomo monoelectrónico. Modelo vectorial. . . . .	148
5.3.5.	Experimento de Stern-Gerlach . . . . .	150
5.3.6.	Estructura fina . . . . .	152
5.3.7.	Estructura superfina . . . . .	153
<b>6.</b>	<b>Átomos Multielectrónicos</b>	<b>155</b>
6.1.	Descripción de partículas idénticas . . . . .	155
6.1.1.	Principio de Indistinguibilidad . . . . .	156
6.1.2.	Funciones de onda simétricas y antisimétricas. Bosones y Fermiones. . . . .	157
6.1.3.	Partículas no interactuantes . . . . .	158

6.1.4.	Principio de exclusión de Pauli . . . . .	161
6.1.5.	Momentum angular de sistemas con capas cerradas . . . . .	161
6.2.	Propiedades Magnéticas. Efecto Zeeman. . . . .	163
6.2.1.	Modelo vectorial del átomo multielectrónico . . . . .	164
6.2.2.	Notación simbólica en la espectroscopia . . . . .	165
6.2.3.	Reglas de selección . . . . .	166
6.2.4.	Efecto Zeeman . . . . .	168
6.2.5.	Efecto Pashen-Back . . . . .	173
6.3.	El átomo de Helio . . . . .	175
6.3.1.	Series espectrales . . . . .	175
6.3.2.	Método perturbativo . . . . .	176
6.3.3.	Aproximación de orden cero . . . . .	178
6.3.4.	Correcciones de primer orden . . . . .	180
6.4.	Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	182
6.4.1.	Unidades atómicas . . . . .	183
6.4.2.	Método variacional . . . . .	183
6.4.3.	Aproximación de Hartree y Fock . . . . .	185
6.4.4.	Energía de Hartree-Fock . . . . .	186
6.4.5.	Ecuaciones de Hartree-Fock. Operador de Fock . . . . .	189
6.4.6.	Método de solución de las ecuaciones de Hartree y Fock	192

## Introducción

El entendimiento de la física del micromundo resulta imposible sin el conocimiento de las representaciones cuánticas. El objetivo fundamental de este curso es introducir los conceptos y principios fundamentales de la física cuántica.

El contenido se desarrolla a partir de los hechos experimentales que obligaron la introducción de estos nuevos conceptos, siguiendo hasta cierto punto el desarrollo histórico. No constituye por lo tanto una exposición teórica que parte de los postulados desde el inicio.

El libro consta de 6 capítulos. Los primeros 3 temas están dedicados al estudio de los hechos que motivaron la introducción de los cuantos de luz y de energía, hasta llegar a la vieja teoría cuántica. El capítulo 4 expone los conceptos básicos de la mecánica ondulatoria, y los capítulos 5 y 6 están dedicados a las aplicaciones fundamentales de la teoría cuántica en los sistemas atómicos.

En general, el curso está concebido para ser impartido en 32 horas de clases teóricas, y para su elaboración el autor se basó en sus años de experiencia en la impartición de esta asignatura en el Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares.



# Capítulo 1

## Cuantos de luz.

Desde que Newton formuló sus leyes de la mecánica hasta los finales del siglo XIX, la física se desarrolló de manera exitosa. La aparición de nuevos hechos experimentales se lograba explicar ya sea por la introducción de nuevas variables dinámicas o bien de nuevas ecuaciones. En este periodo, ningún hecho experimental puso en duda la doctrina clásica y la descripción de un sistema se realizaba con la ayuda de determinadas variables dinámicas, las cuales en cada momento de tiempo tenían bien determinados sus valores que definían al sistema. La evolución de un sistema estaba totalmente dada si era conocido el estado del sistema en un momento inicial.

Por otra parte, se había establecido que en el mundo existían dos formas de existencia de la materia: la sustancia y la radiación. La sustancia se consideraba compuesta de corpúsculos localizados que se subordinaban a las leyes de Newton, y cuyos estados se determinaban en cada momento por su posición y velocidad. La radiación por su parte consistía de ondas electromagnéticas subordinadas a la teoría de Maxwell, con infinitas variables dinámicas que conforman en cada punto del espacio a los campos  $\overline{E}$  y  $\overline{H}$ . A diferencia de la sustancia, las ondas electromagnéticas no se podían dividir en corpúsculos localizados en el espacio, ellas constituían procesos ondulatorios con fenómenos bien conocidos como la difracción y la interferencia. En un inicio, la teoría corpuscular se aplicó a los cuerpos macroscópicos, y cuando se propuso la hipótesis atómica de la estructura de la sustancia se extendió al micromundo, dando origen a la mecánica estadística. Según la mecánica estadística, las magnitudes macroscópicas constituyen los valores medios de las variables dinámicas del sistema que posee un número muy elevado de grados de libertad. La investigación de los gases (teoría cinética de los gases) y la termodinámica permitieron corroborar cualitativamente las principales posiciones de la teoría corpuscular de la sustancia.

Sin embargo, surgieron nuevos fenómenos que no encontraban explicación

en la teoría clásica y que no se podían justificar con dificultades matemáticas. Uno de ellos resultó ser el problema de la radiación del cuerpo negro.

## 1.1. Cuerpo Negro. Hipótesis de Plank.

- Radiación térmica en equilibrio.
- Absorbancia y emisividad. Ley de Kirchoff.
- Cuerpo Negro. Leyes fenomenológicas: ley de Stefan-Boltzmann, ley de desplazamiento de Wien, ley de Wien para la densidad espectral de energía.
- Formula de Rayleigh-Jeans.
- Hipótesis de Plank. Formula de Plank. Análisis de los casos extremos.

### 1.1.1. Radiación térmica en equilibrio.

La radiación de la luz ocurre como resultado de las transformaciones de los átomos, moléculas y otros sistemas atómicos, al pasar de estados de mayor energía a los de menor energía. En el caso de la radiación térmica, la energía que se transforma es la energía cinética de las partículas, es decir, la energía térmica asociada a los átomos y moléculas. Una característica importante de la radiación térmica es su espectro de emisión, el cual contiene todas las longitudes de onda a diferencia de otros tipos de radiaciones. No vamos a estudiar todos los tipos de radiaciones térmicas, sólo uno en particular: **la radiación térmica en equilibrio**.

Supongamos que se tiene una cavidad inmóvil y no transparente con temperatura constante en sus paredes. Producto de sus excitaciones térmicas, los átomos y moléculas van a emitir sus radiaciones al interior de la cavidad. Parte de la energía de estas radiaciones es absorbida y la otra se refleja. Durante este proceso cambian la dirección, la composición espectral, la polarización y la intensidad de las radiaciones. Al pasar un tiempo suficientemente grande, se establece un estado macroscópico (nos estamos refiriendo a toda la cavidad), en el cual, por cada intervalo de tiempo, la cantidad promedio de energía irradiada de determinado color, dirección y polarización, se iguala a la cantidad de energía absorbida con iguales características. Se establece un equilibrio que explica correctamente la mecánica estadística. Al alcanzarse el equilibrio, la radiación presenta las siguientes características:

1. La densidad de energía, la distribución espectral y otras magnitudes que la caracterizan, no dependen de la forma ni del material de las paredes de la cavidad.
2. Es homogénea, su densidad no depende del punto dentro de la cavidad.
3. Es isotrópica y no polarizada.

Analizamos a continuación las magnitudes que caracterizan a la radiación en el espacio.

*Densidad de energía de la radiación* ( $\rho$ ): Cantidad de energía de la radiación por unidad de volumen en el espacio. En términos diferenciales:

$$\rho = \frac{dE}{dV} \quad (1.1)$$

Se acostumbra a utilizar su desarrollo espectral:

$$\rho = \int_0^{\infty} \rho(\lambda) d\lambda \quad (1.2)$$

En el equilibrio,  $\rho(\lambda)$  sólo depende de  $\lambda$  y  $T$ , ya que no hay dependencia ni del material ni de la forma de la cavidad. Además, consideraremos en lo adelante que en la cavidad existe vacío, en caso contrario, sí existe dependencia del medio contenido en la cavidad. La tarea principal en la teoría de la radiación térmica consiste en encontrar la función universal  $\rho_T(\lambda)$ .

*Intensidad de la radiación* ( $I$ ): Cantidad de energía que atraviesa en la unidad de tiempo el área unitaria perpendicular a la dirección de propagación. En términos diferenciales:

$$I = \frac{d^2E}{dt dS} \quad (1.3)$$

Desarrollo espectral:

$$I = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1.4)$$

*Relación entre la densidad y la intensidad de la radiación.*

Denotemos por  $c$  a la velocidad de propagación de la luz en el vacío, entonces:

$$dl = c dt \quad \rightarrow \quad dV = c dt dS \quad \rightarrow \quad I = c \frac{dE}{dV} \quad \rightarrow \quad I = \rho c \quad (1.5)$$

### 1.1.2. Absorbancia y emisividad. Ley de Kirchoff.

En el experimento se observa que tanto la energía que absorbe como la que emite un cuerpo son directamente proporcionales a la intensidad de la radiación que incide y que se emite respectivamente, siendo la proporción dependiente del material que compone al cuerpo y del estado en que este se encuentra. Subsisten las siguientes relaciones:

$$E_a = aI_i \quad , \quad E_e = eI_e \quad (1.6)$$

donde  $E_a$  representa a la energía absorbida por unidad de área y de tiempo,  $I_i$  es la intensidad de la radiación que incide sobre el cuerpo y  $a$  es el coeficiente adimensional denominado **absorbancia**. Este último depende de la naturaleza de la superficie absorbente y toma valores en el intervalo  $0 \leq a \leq 1$

De forma similar,  $E_e$  representa a la energía que pierde el cuerpo por unidad de área y de tiempo,  $I_e$  es la intensidad de la radiación que irradia el cuerpo y  $e$  es otro coeficiente adimensional que recibe el nombre de **emisividad**. Este también depende de la naturaleza de la superficie emisora y toma valores entre 0 y 1.

*Ley de Kirchoff:* Si un cuerpo se encuentra en equilibrio térmico su absorbancia es igual a su emisividad ( $a = e$ ).

Esta ley puede ser demostrada utilizando razonamientos puramente termodinámicos, su validez ha sido verificada en el experimento.

### 1.1.3. Cuerpo Negro

Se denomina **cuerpo negro** al cuerpo para el cual  $a = e = 1$  en equilibrio térmico.

Evidentemente, de todos los cuerpos, para una temperatura dada, el cuerpo negro es el de mayor capacidad de absorción y de emisión.

El cuerpo negro es una *idealización*. Su mejor aproximación es una cavidad cerrada en cuyas paredes se tiene un orificio muy pequeño. En efecto, si un rayo luz entra a tal cavidad, sufrirá continuas reflexiones en las paredes de la cavidad. En cada reflexión parte de la energía es absorbida por las paredes y la otra es reflejada. Después de muchas reflexiones una insignificante parte logra salir por el orificio, siendo prácticamente toda la energía absorbida. Se establece un estado que poco se diferencia del equilibrio en la cavidad y el orificio se comporta irradiando como un cuerpo negro de sus dimensiones y forma.

*Leyes fenomenológicas de la radiación del cuerpo negro*

## 1. Ley de Stefan-Boltzmann.

En 1879, Stefan encontró de forma empírica que la intensidad integral por todo el espectro de la radiación emitida por un cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta:

$$I = \sigma T^4 \quad (1.7)$$

Cinco años más tarde, Boltzmann demostró este resultado teóricamente utilizando el método de los ciclos termodinámicos. La constante  $\sigma$  se denomina **constante de Stefan-Boltzmann** y su valor es  $5,669 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ .

## 2. Ley de desplazamiento de Wien.

Entre la temperatura absoluta  $T$  y la longitud de onda  $\lambda_m$ , para la cual se alcanza el máximo en la densidad espectral de energía  $I_T(\lambda)$ , de la radiación emitida por el cuerpo negro, existe la relación:

$$T\lambda_m = b \quad (1.8)$$

donde  $b = 2,898 \cdot 10^6 \text{ nm K}$  recibe el nombre de **constante de Wien**.

## 3. Ley de Wien para la densidad espectral de energía del cuerpo negro.

La densidad espectral de energía del cuerpo negro  $\rho_T(\lambda)$  posee la dependencia funcional:

$$\rho_T(\lambda) = \frac{f(\lambda T)}{\lambda^5} \quad (1.9)$$

donde  $f(\lambda T)$  es una *función universal*. Esta ecuación fue obtenida por Wien a partir de principios muy generales de la termodinámica. En el marco de una teoría tan fenomenológica como la termodinámica no fue posible encontrar a la función universal  $f(\lambda T)$ . Fue necesario considerar los métodos de la mecánica estadística y la introducción de los nuevos conceptos cuánticos de la sustancia y la radiación para hallar a esta función.

### 1.1.4. Fórmula de Rayleigh-Jeans.

Rayleigh y Jeans fueron los primeros en tratar de resolver la tarea principal en la teoría de la radiación térmica, es decir, en tratar de encontrar la función  $\rho_T(\lambda)$ .

Estos científicos tomaron en cuenta el teorema estadístico sobre la distribución uniforme de la energía cinética por los grados de libertad. Según este teorema, en el estado de equilibrio, a cada grado de libertad corresponde en promedio una energía cinética igual a  $1/2kT$ , donde  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$  y se denomina **constante de Boltzmann**.

Si las partículas en cuestión se encuentran ligadas y realizando oscilaciones (como vamos a considerar) hay que tener en cuenta además a la energía potencial asociada a sus interacciones. En el caso de oscilaciones armónicas, el valor medio de la energía potencial también resulta igual a  $1/2kT$ . Tomando esto en cuenta, a cada oscilador armónico se le asocia un valor medio de energía igual a  $kT$ .

Un análisis similar se realiza para las ondas electromagnéticas que se establecen en el interior de la cavidad. En el interior de la cavidad se van a establecer ondas estacionarias y al grado de libertad asociado con la onda eléctrica se le asigna una energía promedio igual a  $1/2kT$ . De forma análoga a la componente magnética corresponderá otro  $1/2kT$ , y de esta forma, a cada onda estacionaria corresponderá en promedio una energía  $\bar{\varepsilon} = kT$ .

Si se determina el número de ondas estacionarias que se establecen en una cavidad para cada frecuencia o longitud de onda a una temperatura dada, podemos obtener la función  $\rho_T(\lambda)$  o  $\rho_T(\nu)$ . Se puede demostrar que el número de frecuencias permitido en el intervalo  $(\nu, \nu + d\nu)$  es:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu \quad (1.10)$$

donde  $V$  es el volumen de la cavidad. De esta ecuación obtenemos que:

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\bar{\varepsilon} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT = \frac{8\pi k}{c^3}\nu^2 T \quad (1.11)$$

En términos de la longitud de onda tendremos:

$$N(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi V}{\lambda^4}d\lambda \quad (1.12)$$

donde se tuvo en cuenta que:

$$c = \lambda\nu \quad \rightarrow \quad 0 = d\lambda \cdot \nu + \lambda \cdot d\nu \quad \rightarrow \quad d\nu = \frac{c}{\lambda^2}d\lambda \quad (1.13)$$

Notemos que la última relación es modular por tratarse de diferenciales. La **fórmula de Rayleigh-Jeans** es por tanto:

$$\rho_T(\lambda) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (1.14)$$

Comparando este resultado con la ley de Wien para la densidad espectral de energía, se obtiene que la función universal

$$f(\lambda T) = 8\pi k (\lambda T) \quad (1.15)$$

Experimentalmente se comprueba que la fórmula de Rayleigh-Jeans es sólo válida para longitudes de onda altas (frecuencias bajas). Además, la radiación tiene infinitos grados de libertad, mientras que la sustancia en la cavidad tiene un número finito de estos. Si se supone que la fórmula trabaja en las frecuencias altas, y se integra en todo el rango de frecuencias obtenemos:

$$\rho_T = \int_0^\infty \rho_T(\nu) d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty \quad (1.16)$$

No sería posible el equilibrio térmico entre la sustancia y la radiación. Este resultado se conoce como **catástrofe ultravioleta**, y fue deducido por Erenfest.

Se podría pensar en rechazar el teorema de la distribución uniforme por grados de libertad en el caso de que estos sean infinitos, pero no estaría justificado.

### 1.1.5. Fórmula de Plank.

La fórmula que satisface los resultados experimentales en todo el espectro fue encontrada por Plank primero de forma empírica, y más tarde la demostró teóricamente.

Expuso su teoría el 14 de diciembre de 1900, en la reunión de final de año de la Sociedad Alemana de Física, día que se considera como el del nacimiento de la Física Cuántica.

Para arribar a sus resultados Plank lanzó la siguiente hipótesis, que no tiene sentido alguno en los marcos de la física clásica:

*La emisión y absorción de la luz por las sustancias no ocurre de forma continua, sino por porciones finitas denominadas cuantos de energía o cuantos de luz.*

Concretamente, supongamos se tiene un oscilador armónico unidimensional. Tomando en consideración la hipótesis de Plank este oscilador sólo puede tomar valores seleccionados de energías que forman la serie discreta:

0,  $\varepsilon_0$ ,  $2\varepsilon_0$ ,  $3\varepsilon_0$ , ..., donde  $\varepsilon_0$  determina la porción más pequeña de energía que puede adquirir el oscilador, y dependerá solamente de las características de éste, es decir, de la frecuencia propia del oscilador.

A partir de que la radiación en equilibrio no depende de la sustancia que conforma la pared de la cavidad, *Plank consideró toda la cavidad como un conjunto de osciladores*. Posteriormente, supuso que no sólo la cavidad, sino también *las ondas estacionarias* que en ella se establecen con determinada frecuencia, se comportan como los *osciladores armónicos*.

En la cavidad se establece el equilibrio, y son excitados todos los estados con diferentes probabilidades. La distribución de probabilidades que Plank consideró obedecía a la *ley de Boltzmann*. Esto implica que el número de osciladores con energía  $E$  a la temperatura dada  $T$  en la cavidad, va a ser proporcional a  $e^{-\frac{E}{kT}}$ . Con estas consideraciones podemos determinar a  $\rho_T(\nu)$ .

Calculemos primeramente el valor medio de la energía  $\bar{\varepsilon}$ :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-\frac{nE}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nE}{kT}}} = \varepsilon_0 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} \quad (1.17)$$

donde  $x = \frac{\varepsilon_0}{kT}$ . Efectuando la suma

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}} \quad (1.18)$$

y derivando esta igualdad se tiene que

$$\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \quad (1.19)$$

Sustituyendo los dos últimos resultados en la ecuación 1.17 se obtiene:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \quad (1.20)$$

Finalmente, sustituyendo  $\bar{\varepsilon}$  en la ecuación 1.11, utilizada anteriormente para obtener la fórmula de Rayleigh-Jeans, obtenemos la **fórmula de Plank**:

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \quad (1.21)$$

En el límite cuando  $\varepsilon_0 \rightarrow 0$  debemos obtener la fórmula clásica de Rayleigh-Jeans, que supone la variación de energía en forma continua. En efecto,  $e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \approx 1 + \frac{\varepsilon_0}{kT}$ , y de la ecuación 1.21 se obtiene

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT \quad (1.22)$$

Procediendo de forma similar a como se hizo anteriormente (ver 1.13), podemos obtener la formula de Plank en términos de la longitud de onda:

$$\rho_T(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \quad (1.23)$$

Esto nos conduce a que la función  $f(\lambda T)$  de la ley de Wien es igual a:

$$f(\lambda T) = \frac{8\pi\varepsilon_0\lambda}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \quad (1.24)$$

$\varepsilon_0$  es una característica de los osciladores, por lo tanto no depende de la temperatura (característica macroscópica) y *depende solamente de las frecuencias propias* de estos  $\varepsilon_0 = h\nu = hc/\lambda$ .

$h = 6,625 \cdot 10^{-34} J \cdot s$  recibe la denominación de **constante de Plank**.

Sustituyendo el valor de  $\varepsilon_0$  en la ecuación 1.24, la función  $f(\lambda T)$  se transforma en:

$$f(\lambda T) = \frac{8\pi hc}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1} \quad (1.25)$$

Analicemos ahora los casos extremos para la densidad espectral de energía del cuerpo negro .

El límite para  $\lambda$  pequeñas (frecuencias altas) es:

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \rightarrow \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (1.26)$$

$$\rho_T(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{hc}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1} \rightarrow 8\pi hc \lambda^{-5} e^{-\frac{hc}{k\lambda T}} \quad (1.27)$$

Esta fórmula fue propuesta por Wien en 1896 y fue obtenida de forma empírica. La misma describe sólo los valores experimentales para frecuencias altas y trabaja mal en la región infrarroja donde trabaja bien la de Rayleigh-Jeans que se obtiene en el limite cuando  $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ , es decir, para frecuencias bajas.

En un gráfico  $(x, y)$ , tomando

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad , \quad y = \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (1.28)$$

de forma tal que

$$\rho_T(x) = \frac{8\pi}{h^2 c^3} (kT)^3 \frac{x^3}{e^x - 1} = \text{Constante} \cdot y \quad (1.29)$$

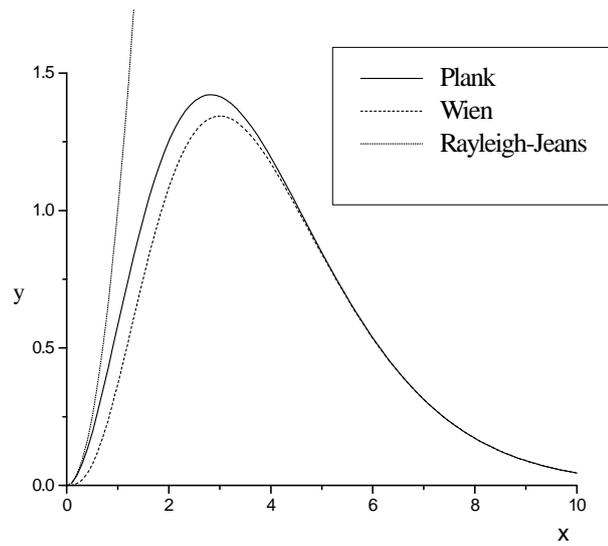


Figura 1.1: Densidad espectral de energía.  $x = h\nu/kT$ ,  $y = C \cdot \rho_T(x)$

se obtiene el gráfico 1.1.

Utilizando la fórmula de Planck 1.21 se pueden obtener fácilmente las leyes fenomenológicas de Stefan-Boltzmann y la ley de Wien para el desplazamiento.

## Resumen

- La radiación térmica en equilibrio no depende de la forma ni del material de las paredes de la cavidad. Es una radiación homogénea, isotrópica y no polarizada.
- Las energías que absorbe o emite un cuerpo son directamente proporcionales a las intensidades de la radiación que incide o emite respectivamente:  $E_a = aI_i$ ,  $E_e = eI_e$ .
- Se denomina cuerpo negro al cuerpo para el cual  $a = e = 1$  en el equilibrio térmico.
- Leyes fenomenológicas de la radiación del cuerpo negro:

$$I = \sigma T^4 \quad , \quad T\lambda_m = b \quad , \quad \rho_T(\lambda) = \frac{f(\lambda T)}{\lambda^5}$$

- Hipótesis de Plank: La emisión y absorción de la luz por la sustancia no ocurre de forma continua, sino por porciones finitas denominadas cuantos de energía o cuantos de luz.
- Fórmula de Plank:

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad , \quad \rho_T(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{hc}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

## 1.2. Efecto Fotoeléctrico.

- Experimentos de Hertz y Thomson.
- Explicación clásica del fotoefecto. Deficiencias.
- Explicación cuántica del fotoefecto. Hipótesis de Einstein. Trabajo de extracción. Fórmula de Einstein. Frecuencia de corte.
- Propiedades ondulatorias en el fotoefecto. Carácter dual de la luz.

Como analizamos en el epígrafe anterior, la teoría ondulatoria de la luz no es capaz de explicar el comportamiento de la radiación térmica en equilibrio de un cuerpo negro.

Fue Max Plank, quien introduciendo una nueva hipótesis acerca de la emisión y absorción de la luz por la sustancia no de forma continua, sino en

porciones o cuantos ( $\varepsilon_0 = h\nu$ ), logró dar una explicación adecuada a este fenómeno.

Sin embargo, el propio Plank sólo consideraba las propiedades cuánticas de la luz en los actos de emisión y absorción, es decir, en la interacción de la luz con la sustancia. La propagación en el espacio la seguía considerando en su forma continua, descrita por las ecuaciones de Maxwell.

En 1905, Einstein de una forma radical proporcionó una teoría cuántica más acabada de la luz. Él, a partir de los resultados experimentales y de representaciones teóricas, llegó a la conclusión de que también en su propagación la luz se comporta como un conjunto de determinadas partículas, cuyas energías se determinan según las energías de los cuantos de Plank. Más tarde, estas partículas recibieron el nombre de **fotones**.

### 1.2.1. Experimentos de Hertz y Thomson.

Uno de los fenómenos importantes que condujo a la hipótesis de los fotones fue el efecto fotoeléctrico, también conocido como fotoefecto.

En 1887, Henry Hertz descubrió que iluminando con luz ultravioleta un electrodo negativo sometido a una tensión, se produce un arco eléctrico entre los electrodos. Hertz no le dió importancia al fenómeno debido a lo ocupado que estaba en la investigación de las ondas electromagnéticas.

La esencia del fenómeno consiste en que al iluminar con luz ultravioleta un cuerpo metálico cargado negativamente este pierde parte de su carga. Si se ilumina un cuerpo cargado de forma positiva no se observa esta pérdida de carga y más aún, si se ilumina un cuerpo neutro, éste se carga positivamente.

Las propiedades fotoeléctricas aparecen no sólo en los metales, estas están presentes también en los dieléctricos y semiconductores. La única condición necesaria, aunque no suficiente, es que exista suficiente absorción de luz. Por otro lado, no sólo ocurre bajo luz ultravioleta, en metales alcalinos (sodio, litio, etc) aparece en luz visible. En superficies muy trabajadas se puede obtener fotoefecto hasta con rayos infrarrojos.

En 1897, Thomson descubre el electrón en el estudio de los rayos catódicos, y conjuntamente con Lenard mide la relación carga-masa ( $e/m$ ) de las partículas que se emiten en el fotoefecto, quedando demostrado que estas son *electrones*.

Debemos diferenciar el *fotoefecto externo* del interno. En el externo, los electrones son liberados por la luz de la capa superficial de la sustancia, pasando al vacío o a otro medio. En el interno, los electrones se quedan dentro del cuerpo, a pesar de ser excitados. Analicemos con más detalles el primero por ahora.

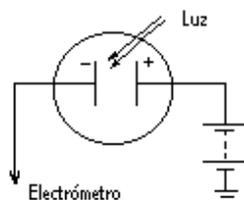


Figura 1.2: Esquema de una instalación donde se obtiene el efecto fotoeléctrico.

La figura 1.2 muestra un esquema de una instalación donde se obtiene el efecto fotoeléctrico.

Los electrones que se desprenden del cátodo, se ven sometidos al potencial del ánodo, cerrando el circuito. Por medio de la velocidad con que se carga el electrometro se puede determinar la corriente del circuito y la cantidad de fotoelectrones que alcanzan el ánodo en la unidad de tiempo.

El fotoefecto depende del estado de la superficie del cátodo y del gas, si existe este en el espacio comprendido entre el ánodo y el cátodo, pues complica el fenómeno debido a las ionizaciones que pudieran aparecer. Se trata de llevar a cabo el experimento en un buen *vacío* y en *superficies muy limpias*.

Se estudia el fotoefecto para una intensidad y frecuencia de la luz de incidencia, variando la tensión  $V$  entre el cátodo y el ánodo. Se construye la dependencia de la corriente  $I$  en función de  $V$ , que recibe el nombre de **característica del fotoelemento**.

En el experimento se observa que al aumentar  $V$  se llega a una corriente máxima que recibe el nombre de **corriente de saturación**. Esta corriente se alcanza cuando todos los electrones liberados del cátodo por la luz alcanzan el ánodo. Un aumento posterior de  $V$  no aumenta la corriente  $I$ , ya que la cantidad de electrones arrancados en la unidad de tiempo no varía. La corriente de saturación depende proporcionalmente de la intensidad de la luz incidente para una frecuencia dada.

### 1.2.2. Explicación clásica del fotoefecto. Deficiencias.

Se podría intentar dar una explicación clásica del fenómeno desde el punto de vista ondulatorio. Consideremos primero a los electrones *libres*, es decir, a aquellos electrones que están en el metal sometidos a la acción de un campo

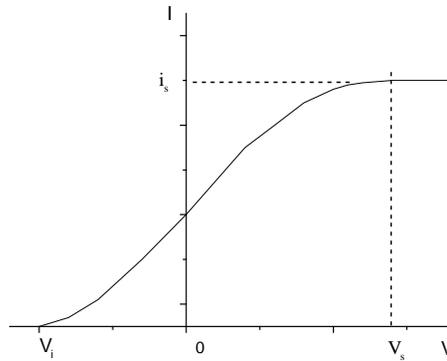


Figura 1.3: Característica del fotoelemento.

que los retiene, existente en la frontera del metal.

Para extraer uno de estos electrones es necesario realizar un trabajo de unos pocos electrón-voltios. Bajo el efecto del campo eléctrico de la onda electromagnética de la luz incidente, estos electrones comienzan a oscilar, y cuando la energía es suficientemente grande el electrón puede vencer el campo que lo retiene y salir del metal.

Para los electrones enlazados la explicación es similar, sólo que la dependencia de las oscilaciones tendrá un carácter más complejo debido a la resonancia.

Según esta explicación la energía del electrón que sale deberá ser mayor si la intensidad de la luz aumenta. En efecto, la intensidad lumínica es proporcional a la amplitud de las oscilaciones electromagnéticas, y esto aumentaría el campo eléctrico que actúa sobre el electrón por parte de la onda. Sin embargo, en el experimento queda demostrado que la máxima velocidad, y por ende la energía cinética máxima, que poseen los electrones no depende de la intensidad de la luz, sino de su frecuencia.

Otro punto importante donde falla esta explicación concierne al tiempo necesario de aparición del fotoefecto.

Supongamos que se tiene una fuente de luz puntual, isotrópica y continua de potencia  $P = 100W$ , que ilumina un cátodo plano perpendicular de zinc, a una distancia  $r = 1m$ . La energía luminosa que se trasmite al fotocátodo en la unidad de tiempo y de superficie será:

$$\frac{P}{4\pi r^2} \quad (1.30)$$

Conociendo el trabajo  $A$  de extracción ( $\simeq 3,74 eV$  para el zinc), y con-

siderando que la energía máxima que alcanzan los electrones en las oscilaciones debe ser

$$E_{max} = \frac{P}{4\pi r^2} \sigma t \quad (1.31)$$

donde  $\sigma$  representa la sección eficaz para un átomo y  $t$  al tiempo de exposición, podemos obtener una valoración del tiempo que requiere la aparición del fotoefecto:

$$E_{max} = \frac{P}{4\pi r^2} \sigma t > A \quad \Rightarrow \quad t > \frac{4\pi r^2 A}{P\sigma} \approx 1,25 \text{seg} \quad (1.32)$$

De acuerdo con la física clásica, el fotoefecto siempre debe ocurrir con retraso.

El experimento muestra que el fotoefecto ocurre *instantáneamente* con la iluminación.

### 1.2.3. Explicación cuántica del fotoefecto. Fórmula de Einstein.

Veamos al fotoefecto desde el punto de vista corpuscular.

Supongamos la luz está compuesta por partículas denominadas fotones, que poseen determinada energía e impulso y que viajan a la velocidad  $c$ . Según **la hipótesis de Einstein** la energía de los fotones viene dada por la fórmula de Plank:

$$E = h\nu \quad (1.33)$$

¿Cuál será la cantidad de movimiento lineal de estas partículas?.

De la teoría relativista sabemos que se cumple la siguiente relación entre la energía  $E$  y la cantidad de movimiento lineal  $\bar{p}$ :

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 - \bar{p}^2 = (m_0 \cdot c)^2 \quad (1.34)$$

Estamos considerando que durante el movimiento el estado interno de la partícula, y por tanto su masa  $m_0$ , no varía.

Por otro lado, la energía de una partícula satisface la ecuación relativista:

$$E = \frac{m_0 \cdot c^2}{\sqrt{1 - \left[\frac{v}{c}\right]^2}} \quad (1.35)$$

De acuerdo con la ecuación anterior, si el fotón posee masa  $m_0 \neq 0$ , su energía se torna infinita al viajar este con la velocidad de la luz  $c$ . La masa del

fotón debe ser por lo tanto nula. De la ecuación 1.34 obtenemos la siguiente relación modular entre  $p$  y  $E$ :

$$E = pc \quad (1.36)$$

Debemos observar que el signo negativo de la raíz desaparece si se considera que el vector  $\bar{p}$  está dirigido en la dirección de propagación de la luz, tomada como positiva.

Introduzcamos el vector de ondas  $\bar{k}$ , dirigido en la dirección de propagación y de magnitud:

$$|\bar{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.37)$$

Se cumple entonces

$$h\nu = pc \quad \Rightarrow \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad , \quad \bar{p} = \hbar\bar{k} \quad (1.38)$$

Retornemos al fotoefecto. El proceso de interacción de la luz con el cátodo se puede considerar ahora como choques entre partículas, es decir, el fotoefecto surge en los *choques inelásticos* de los fotones con los electrones. En estos choques, el fotón es absorbido y su energía se trasmite a los electrones. De esta forma, los electrones adquieren la energía cinética de forma *instantánea*, y esta depende de la *frecuencia* de radiación incidente.

La energía del fotón incidente puede consumirse al liberar un electrón enlazado a un átomo. Además, un electrón liberado puede interactuar con los átomos dentro del metal, cediendo energía en forma de calor. La máxima energía de los fotoelectrones se obtiene cuando el electrón es libre (no enlazado a un átomo en específico), y cuando no cede energía en forma de calor al salir del metal. En tal caso, se produce sólo pérdida de energía al vencer las fuerzas que lo mantienen en el metal y que actúan en la superficie, energía conocida como trabajo de extracción ( $A$ ).

Supongamos se ha producido el choque del electrón con un solo fotón, entonces la energía cinética máxima se determina por la **fórmula de Einstein**:

$$T_{max} = \frac{1}{2}m_e v_{max}^2 = h\nu - A \quad (1.39)$$

El término de electrón “libre” en el metal no es del todo correcto, pues el electrón se encuentra como en una caja dentro de la cual existe un campo que lo retiene. El fotón interactúa con el electrón y con el metal como un todo. Por supuesto, como el cátodo tiene una masa que podemos considerar infinita, la energía del fotón es prácticamente absorbida por el electrón.

Para un electrón realmente libre sólo puede ocurrir la dispersión, y éste no puede absorber o emitir un fotón. En efecto, tomemos un sistema de

referencia donde el electrón se encuentra inicialmente en reposo. Supongamos que el electrón emite un fotón con las magnitudes  $\bar{p}_f$  y  $E_f$ , y sus energía y cantidad de movimiento después de la emisión son  $E_e$  y  $\bar{p}_e$  respectivamente. De las leyes de conservación tenemos:

$$\bar{p}_e + \bar{p}_f = 0 \quad , \quad E_e + E_f = m_e \cdot c^2 \quad (1.40)$$

donde  $m_e$  representa a la masa del electrón en reposo. Tomando en cuenta la relación 1.36 entre la energía y la cantidad de movimiento del fotón, la ecuación 1.34 para estas magnitudes en el caso del electrón, y combinando las ecuaciones anteriores es fácil obtener la siguiente relación

$$E_f \cdot m_e \cdot c^2 = 0$$

que posee como única solución  $E_f = 0$ , indicando la imposibilidad de la emisión de un fotón para un electrón totalmente libre. De forma similar se demuestra la imposibilidad de la absorción.

De la fórmula de Einstein 1.39 se desprenden 2 conclusiones importantes:

1. La energía cinética máxima depende linealmente de la frecuencia y no depende de la intensidad de la luz. La intensidad sólo influye en la cantidad de electrones que se producen en el fotoefecto. Notemos que la tangente del ángulo del gráfico: energía cinética vs frecuencia, coincide con la constante de Plank  $h$ , y constituye su construcción un método para determinar a  $h$ .
2. Existe una frontera en las frecuencias bajas  $\nu_0$ , denominada **frecuencia de corte**, por debajo de la cual no se observa el fotoefecto. Si tomamos el trabajo de extracción  $A = h\nu_0$ , la fórmula de Einstein 1.39 adopta la forma:

$$T_{max} = h(\nu - \nu_0) \quad (1.41)$$

Sólo ocurre el fotoefecto para  $\nu > \nu_0$ , de lo contrario el miembro derecho de la ecuación 1.41 se torna negativo, lo cual es imposible para la energía cinética. La existencia de esta frontera es incomprensible desde el punto de vista ondulatorio.

Para comprobar experimentalmente la validez de la fórmula de Einstein, es necesario determinar la energía cinética máxima de los electrones. Retornemos al gráfico 1.3, que nos da la característica del fotoelemento. Como se puede apreciar, el estudio se realiza para tensiones negativas entre el cátodo y el ánodo, potencial retardador, y para tensiones positivas, potencial acelerador. El hecho de que el campo eléctrico acelera los electrones en el

sentido del aumento de la tensión  $V$ , conduce al aumento de la corriente  $I$ . Para un potencial negativo  $V_i$ , denominado **potencial de interrupción**, la corriente desaparece. Cuando el voltímetro muestra tensiones ligeramente superiores a  $V_i$ , los electrones comienzan a llegar al ánodo, fenómeno que sólo pueden realizar aquellos electrones que poseen la velocidad máxima. Por consiguiente, podemos escribir:

$$T_{max} = -eV_i \quad (1.42)$$

donde  $e$  denota al valor modular de la carga del electrón.

Las comprobaciones experimentales exactas del fotoefecto fueron efectuadas por primera vez por Richard y Compton en 1912, aun más exactas fueron las de Milliken en 1916.

La posición de  $V_i$  varía según el valor de la frecuencia  $\nu$  de la luz incidente, ya que  $T_{max}$  depende de esta.

La posición de  $V_s$  no depende de  $\nu$ . Para esta tensión incluso los electrones con velocidad cero llegan al ánodo, es decir,  $V_s$  depende sólo de la estación experimental.

#### 1.2.4. Propiedades ondulatorias en el fotoefecto

Hasta ahora habíamos acentuado las propiedades corpusculares de la luz en el fotoefecto, sin embargo, las propiedades ondulatorias también se manifiestan en este fenómeno. Estas últimas propiedades se manifiestan en el llamado **fotoefecto selectivo**.

Representemos con  $i_s$  a la corriente de saturación que se alcanza por intervalo de longitud de onda  $\lambda$ . Si el vector del campo eléctrico  $\overline{E}$  de la onda incidente no es perpendicular al plano de incidencia, en los metales, fundamentalmente en los alcalinos, se observa un máximo alrededor de los 400 nm.

Este fenómeno se puede explicar si consideramos que los electrones poseen frecuencias propias de oscilación, en la vecindad de las cuales se produce una especie de resonancia.

Otra particularidad de este fenómeno radica en que la intensidad de la corriente depende de la polarización y del ángulo de incidencia. La selectividad del fotoefecto ocurre en mayor grado cuando la luz cae tangencialmente a la superficie y está polarizada, encontrándose  $\overline{E}$  en el plano de incidencia.

Todo indica que la introducción de las propiedades corpusculares no es tan simple como regresar a la mecánica Newtoniana. No se puede ver a los fotones como simples partículas que se mueven por determinadas trayectorias en el espacio, como predice la física clásica. A los fotones le son inherentes

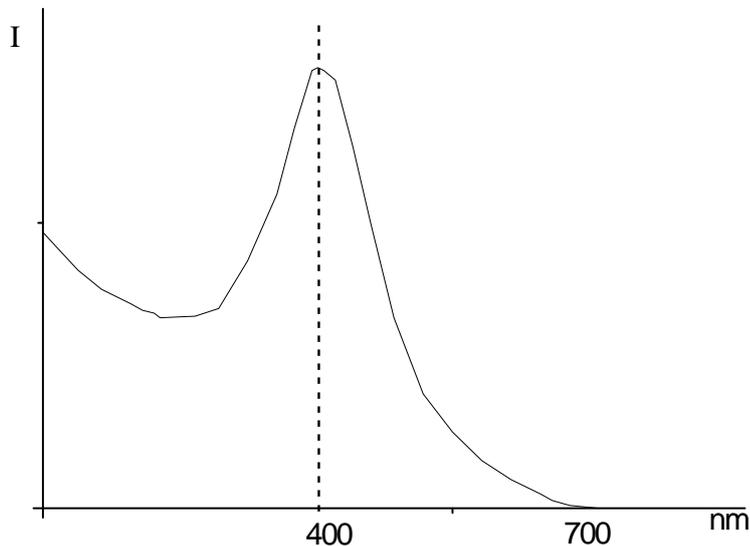


Figura 1.4: Foteofecto selectivo.

propiedades ondulatorias como son la difracción, la interferencia, la polarización, etc.

La manifestación de propiedades corpusculares y de onda por los fotones es conocida en la física como **dualidad partícula-onda**. No tiene sentido tratar de interpretar esta dualidad desde las representaciones de la física clásica. El pensamiento humano no es capaz de crear un ente material que tenga a la vez propiedades de corpúsculo y de onda, pero la naturaleza es más rica que nuestro pensamiento o imaginación, como demuestra la práctica.

## Resumen

- El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones por una sustancia al encontrarse expuesta a la luz. Ocurre normalmente bajo luz ultravioleta y en superficies muy trabajadas se puede obtener foteofecto hasta con rayos infrarrojos.
- La energía cinética máxima que poseen los fotoelectrones no depende de la intensidad de la luz incidente, sino de su frecuencia. El foteofecto ocurre instantáneamente con la iluminación.

- La hipótesis de Einstein consistió en considerar a la luz compuesta por corpúsculos de masa nula denominados fotones. La energía y cantidad de movimiento de estas partículas viene dada por la fórmulas:  $E = h\nu$  y  $\bar{p} = \hbar\bar{k}$ .
- El fotoefecto puede ser interpretado como el resultado de choques inelásticos entre los fotones y los electrones. La energía cinética máxima de los electrones que se liberan se determina por la fórmula de Einstein  $T_{max} = h\nu - A$ .
- La frontera  $\nu_0$  por debajo de la cual no se observa el fotoefecto se denomina frecuencia de corte.
- Existe un potencial negativo  $V_i$  de interrupción para el cual la corriente desaparece en el efecto fotoeléctrico. Este depende de la energía cinética máxima de los electrones:  $T_{max} = -eV_i$ .
- La selectividad por determinada longitud de onda, polarización y ángulo de incidencia en el fotoefecto reflejan las características ondulatorias de la luz.
- La luz presenta propiedades corpusculares y ondulatorias que se manifiestan en diferentes observaciones, incluso de un mismo fenómeno. Esta propiedad se conoce como dualidad partícula-onda.

### 1.3. Efecto Compton.

- Corrimiento de Compton.
- Explicación de Compton y Debay.
- Cuantos de luz y el fenómeno de la interferencia.

En 1922, Arthur Compton descubrió otro fenómeno que también habla a favor de la hipótesis de los fotones. Este científico se encontraba estudiando la radiación Röntgen en cuerpos compuestos por átomos ligeros: grafito, parafina, etc. Un esquema de su instalación aparece en la figura 1.5, donde C es el cuerpo que dispersa el haz de luz incidente, K es un espectrógrafo, y P constituye una fotocelda o cámara de ionización.

En el experimento, él observó que en la luz dispersada, además de encontrarse la longitud de onda original, aparecía un corrimiento en una longitud de onda  $\lambda' > \lambda$ . Este fenómeno se denominó **efecto Compton** y a la diferencia  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$  se le llamó **corrimiento de Compton**.

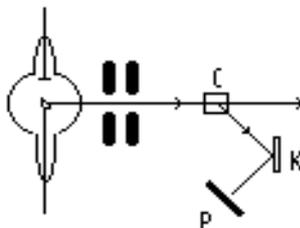


Figura 1.5: Esquema de una instalación donde se observa el efecto Compton.

En la figura 1.6 aparecen representados los resultados de un experimento en el grafito utilizando la línea K del Moligdeno ( $\lambda = 0,07nm$ ), para distintos ángulos de dispersión  $\theta$ .

Aquí podemos apreciar la línea original de la radiación, es decir, la distribución angular de la intensidad de la línea. Más abajo, se observa que la línea original única se divide en dos líneas como resultado de la dispersión. El ensanchamiento de ambas componentes se debe a los movimientos de los electrones y los átomos, en los cuales se produce la dispersión como se verá más adelante.

El experimento demuestra que el corrimiento  $\Delta\lambda$  no depende de la composición del cuerpo que dispersa la luz, ni de la longitud de onda  $\lambda$  incidente. Este depende en forma proporcional del  $\text{sen}^2\theta/2$ .

El corrimiento descubierto por Compton resulta imposible de explicar desde posiciones clásicas, si suponemos que el cambio en la longitud de onda es el resultado de la interacción de una onda electromagnética con un electrón. En los átomos ligeros, la energía de enlace del electrón con el átomo se puede considerar pequeña respecto a la energía de interacción con la onda. Podemos entonces tomar a los electrones como *libres*. De acuerdo con la teoría clásica, si un electrón está libre, este no posee ninguna frecuencia propia de oscilación, y por lo tanto se pondría a oscilar con la misma frecuencia de la onda electromagnética incidente. En consecuencia, la onda dispersada tendría la misma frecuencia que la onda incidente y no se observaría ningún corrimiento.

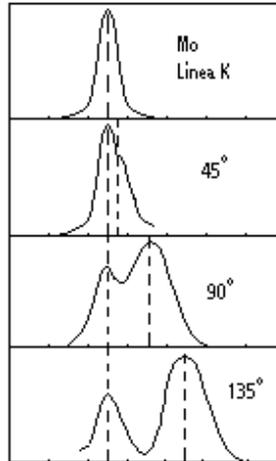


Figura 1.6: Efecto Compton

### 1.3.1. Teoría de Compton y Debay.

El comportamiento experimental fue entendido sólo después de la teoría cuántica propuesta independientemente por Compton y Debay.

En la nueva teoría la dispersión del cuanto de rayos X, con el correspondiente cambio en la longitud de onda, es resultado del choque único de un fotón con un electrón.

La energía de enlace del electrón con el átomo se puede considerar pequeña nuevamente respecto a la energía que le cede el cuanto en el choque, siendo esta energía mayor cuando mayor es el ángulo de dispersión. Podemos considerar a los electrones como libres, lo cual explica también porque  $\Delta\lambda$  es el mismo para las sustancias con que se experimentaba. Para los electrones internos de átomos pesados esta consideración ya no es válida, y *si* aparece dependencia del material como lo demuestra el experimento.

Consideremos ahora el choque de un fotón con un electrón libre. Pueden surgir altas velocidades, por lo tanto debemos considerar las ecuaciones relativistas.

Tomemos un sistema de referencia donde el electrón se encuentra inicialmente en reposo.

Introduzcamos las siguientes notaciones,

- $\vec{p}_f, E_f$ : Momentum y energía del fotón antes de la dispersión
- $\vec{p}'_f, E'_f$ : Momentum y energía del fotón después de la dispersión
- $0, E_e = m_e c^2$ : Momentum y energía del electrón antes de la dispersión
- $\vec{p}'_e, E'_e$ : Momentum y energía del electrón después de la dispersión

De acuerdo con las leyes de conservación de la energía y la cantidad de movimiento tenemos:

$$E_e + E_f = E'_e + E'_f \quad , \quad \bar{p}_f = \bar{p}'_f + \bar{p}'_e \quad (1.43)$$

Despejando de las ecuaciones anteriores las energía y momentum finales del electrón, elevando al cuadrado, dividiendo la primera de las ecuaciones obtenidas por  $c^2$ , y restando ambas expresiones, se llega a la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{E'_e}{c}\right)^2 - p_e'^2 = \frac{(E_e + E_f - E'_f)^2}{c^2} - (\bar{p}_f - \bar{p}'_f)^2 \quad (1.44)$$

Tomemos en cuenta ahora las relaciones relativistas 1.34 y 1.36 entre  $E$  y  $\bar{p}$  para el electrón y el fotón, entonces:

$$\begin{aligned} \left(\frac{E'_e}{c}\right)^2 - p_e'^2 &= \frac{(m_e c^2)^2}{c^2} = \left(\frac{E_e}{c}\right)^2 \\ \left(\frac{E_f}{c}\right)^2 &= p_f^2 \quad , \quad \left(\frac{E'_f}{c}\right)^2 = p_f'^2 \end{aligned} \quad (1.45)$$

Desarrollando los paréntesis de la ecuación 1.44, sustituyendo los resultados de 1.45, y después de algunas operaciones algebraicas sencillas es fácil llegar al siguiente resultado:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) = \frac{2h}{m_e c} \text{sen}^2 \theta \quad (1.46)$$

donde se tuvo en cuenta la ecuación 1.38 y la definición del producto escalar de los vectores  $\bar{p}_f$  y  $\bar{p}'_f$  :

$$\bar{p}_f \cdot \bar{p}'_f = p_f \cdot p'_f \cdot \cos \theta \quad (1.47)$$

La magnitud  $\frac{h}{m_e c} = \lambda_C = 2,4263096 \cdot 10^{-10} \text{cm}$  recibe el nombre de **longitud de Compton** para el electrón.

Como se observa de la fórmula 1.46, el corrimiento  $\Delta\lambda$  no depende de la longitud de onda  $\lambda$  de incidencia. Esta ecuación demuestra que la dispersión de los fotones en los electrones libres *inmóviles* siempre trae consigo un aumento de la longitud de onda.

¿Cuál es la causa del surgimiento de la línea sin corrimiento?.

La línea sin corrimiento aparece debido a los choques con los electrones enlazados, es decir, la dispersión ocurre realmente con los átomos. La masa de estos últimos se puede considerar infinitamente grande en comparación con

la del fotón, por ende su longitud de Compton  $\lambda_C \sim 1/m$  es muy pequeña, y también entonces el corrimiento que estos choques producen. El átomo adquiere momentum, pero su energía se puede despreciar.

Con el aumento del número atómico, aumentan también el número de electrones enlazados, ocurre así un aumento de la intensidad de la línea no desplazada con relación a la que si tiene corrimiento.

Un dato interesante lo constituye que la dispersión en los electrones libres es *no coherente*. Los electrones libres efectúan sus movimientos independientes y por tanto serán independientes las dispersiones en los mismos. En el caso de los electrones enlazados la dispersión si resulta *coherente*. Las oscilaciones que efectúan los electrones enlazados producto de la onda que cae están en concordancia con esta. Por tal razón las ondas dispersadas en los electrones enlazados pueden tener interferencia con las ondas que llegan. Esta interferencia fue observada por Laue y Bulf-Breg al lanzar rayos X a cristales. Notemos que estas son características *ondulatorias* del fenómeno.

En nuestra deducción se tomo al electrón inicialmente en reposo. Si el electrón se *mueve*, este puede en el choque ceder su energía cinética al fotón y después detenerse. Este proceso se denomina **efecto Compton inverso** y trae consigo una disminución de la longitud de onda del fotón dispersado.

El efecto Compton puede ser observado en otras partículas como neutrones, protones, etc. La fórmula 1.46 continua siendo válida con la sustitución de  $m_e$  por las masas respectivas de estas partículas.

Es importante señalar además, que para considerar al electrón libre es necesario experimentar con rayos X de altas energías. De hecho, en la región visible del espectro luminoso, la energía de enlace de los electrones es mayor que la del cuanto, y el efecto Compton no se observa.

Para *energías muy altas*, mayores que  $2m_e c^2$ , el efecto también deja de aparecer. En tales circunstancias predomina la *formación de pares* de electrones y positrones.

El ángulo de salida  $\varphi$  del electrón después del choque viene dado por la ecuación

$$\tan \varphi = \frac{\text{sen } \theta}{\frac{\lambda'}{\lambda} - \cos \theta} \quad (1.48)$$

Esta relación proponemos la obtenga el lector a partir del paralelogramo que forman los vectores  $\vec{p}'_e$  y  $\vec{p}'_f$ , cuya diagonal es el vector  $\vec{p}_f$ . Este paralelogramo puede ser observado en una cámara de Wilson. Por supuesto, se ve la traza del electrón por ser una partícula cargada, mientras que la traza del fotón dispersado se conoce cuando este se dispersa nuevamente en un nuevo electrón.

### 1.3.2. Cuantos de luz y el fenómeno de la interferencia

Como se ha visto hasta aquí, los fenómenos de absorción (fotoefecto) y de dispersión de la luz (efecto Compton) a nivel microscópico sólo pueden ser explicados en la teoría corpuscular. No obstante, incluso en estos mismos fenómenos, aparecen manifestaciones macroscópicas, como por ejemplo la interferencia, que sólo pueden ser explicadas desde un punto de vista ondulatorio.

¿Existirá alguna forma de explicar la existencia de los fotones en los fenómenos ondulatorios de interferencia y difracción de la luz?

Lo primero que debemos destacar es que los fotones se mueven en el espacio independientes uno del otro y sus interacciones se pueden despreciar. Esto permite explicar que un cuadro de interferencia obtenido con luz de determinada intensidad, puede ser obtenido al disminuir la intensidad del haz pero irradiando durante un tiempo mayor, de forma tal que sea igual el número de fotones.

Sin embargo, es bien conocido que el poder de una red de difracción depende del número de líneas de la misma. Si se elimina la mitad de la red, el cuadro de la difracción cambia radicalmente. En este punto, la teoría corpuscular se encuentra en contradicción con el experimento, ya que independientemente de la ecuación que describe la interacción entre un fotón y las partículas que componen la red, la distribución de las trayectorias de los fotones que se dispersan en la mitad izquierda no puede depender de la existencia de la otra mitad de la red, a no ser que se le atribuyan al fotón dimensiones del orden de la red. De esta forma, nos vemos obligados a admitir que en la *difracción* de la luz toma parte toda la red como un *todo*.

Así tenemos que con ayuda de un detector siempre se puede conocer de forma efectiva la aparición de un fotón tras otro, pero nunca se puede, sin entrar en contradicciones, explicar los fenómenos de interferencia o difracción de la luz asociando a cada fotón determinada trayectoria. De esta forma, la clásica doctrina de que cada corpúsculo se mueve en el espacio con el transcurso del tiempo en forma continua es insostenible. Hacia el instrumento detector siempre se propaga una *onda*, el aspecto corpuscular del fotón solo aparece en el momento de la *detección*.

## Resumen

- El efecto Compton consiste en la observación de luz dispersada con longitud de onda  $\lambda'$  mayor que la longitud de onda incidente  $\lambda$ . La diferencia  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$  se denomina corrimiento de Compton.
- La teoría de Compton y Debye explica el cambio en la longitud de onda como resultado del choque único de un fotón con un electrón libre. Las

leyes de conservación relativistas de la energía y el momentum conducen a que la magnitud del corrimiento es  $\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$ .

- Los efectos fotoeléctrico y Compton constituyen dos fenómenos que sólo pueden ser explicados desde un punto de vista cuántico. Los mismos corroboran la teoría corpuscular de la luz no sólo en la emisión y la absorción, sino también en su propagación.
- la nueva teoría no constituye un simple regreso a la mecánica Newtoniana, sino que refleja el carácter dual de la luz. Propiedad que comprobaremos más adelante es inherente a toda la materia, no solo a los fotones, sino también a electrones, protones, neutrones, etc.

# Capítulo 2

## La estructura del átomo

### 2.1. Modelo nuclear del átomo

- Modelo atómico de Thomson.
- Experimentos de Geiger y Marsden.
- Modelo planetario de Rutherford.
- Fórmula de la dispersión de Rutherford (relación entre el parámetro de impacto y el ángulo de dispersión).
- Fórmula de Rutherford para la sección eficaz diferencial de dispersión.
- Comprobación experimental de la fórmula de Rutherford.
- Dificultades del modelo planetario.

En el primer capítulo, se evidenció la necesidad de cuantizar los procesos de emisión y absorción de la luz en el estudio de la radiación térmica del cuerpo negro. Los efectos fotoeléctrico y de Compton apuntaron hacia la existencia de los cuantos de luz o fotones en la propagación de la luz.

El estudio de la estructura atómica también confirma la imposibilidad de describir el micromundo en los marcos de la física clásica (mecánica y electrodinámica clásicas). Solamente desde postulados mecánico-cuánticos es posible una correcta descripción del mismo.

#### 2.1.1. Modelo atómico de Thomson

En 1897 Sir J. J. Thomson descubrió el electrón, partícula subatómica que posee carga negativa  $-e$ . Es bien conocido que las sustancias son neutras y

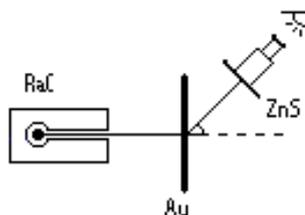


Figura 2.1: Esquema de la instalación en el experimento de Geiger y Marsden

por tanto sus constituyentes, los átomos, también lo son. A partir de este hecho, en 1898 el propio Thomson lanzó el primer modelo sobre el átomo, conocido como el “pudín de pasas”. Su modelo suponía:

1. Los constituyentes positivos del átomo son los portadores de casi toda la masa del mismo (Thomson tenía un estimado aceptable de la masa del electrón).
2. La carga positiva se distribuye uniformemente en el espacio en forma de una esfera, cuyo radio es del orden del radio atómico ( $10^{-8}cm$ ).
3. Los electrones se insertan dentro de la distribución espacial de carga positiva (como las pasas en un pudín) en la cantidad necesaria para garantizar la neutralidad eléctrica del átomo.

### 2.1.2. Experimento de Geiger y Marsden

Siguiendo las sugerencias de Rutherford, en 1911, Geiger y Marsden investigaron la dispersión de las partículas alfa, emitidas por sustancias radioactivas.

En sus experimentos, un haz de partículas alfa se lanzaba contra una fina lámina de oro que dispersaba el haz. Se utilizaba después un método visual, con la ayuda de un microscopio o lupa, para registrar las partículas en una pantalla fluorescente de  $ZnS$  en la oscuridad. Los experimentadores contaban los destellos de las partículas en la pantalla. La instalación se situaba al vacío, ya que las partículas alfa penetran en el aire, a presión normal, sólo unos 2 centímetros.

Resultó que la mayoría las partículas se dispersaban para ángulos muy pequeños entre 1-3 grados, siendo estas bien descritas por una distribución

de Gauss. Sin embargo, se vieron casos de partículas alfa que se desviaban en grandes ángulos de hasta  $150^\circ$ . El número de estas últimas era muy bajo, de 8000 partículas como promedio sólo 1 se desviaba un ángulo mayor de  $90^\circ$ .

### 2.1.3. Modelo planetario de Rutherford

La partícula alfa puede ser obtenida como resultado de una doble ionización del átomo de helio, como ya había sido establecido por el propio Rutherford utilizando la cámara de Wilson y otros medios. Esto y los resultados de los experimentos lo llevó a la siguiente conclusión: *cada dispersión de grandes ángulos ocurre como resultado de una única interacción con un centro de fuerzas cercano a la partícula alfa que se dispersa. Este centro de fuerzas constituye el núcleo del átomo cargado.*

La partícula alfa en si misma es también un núcleo, el del átomo de helio. Una carga distribuida uniformemente es incapaz de suministrar la energía potencial electrostática para desviar e incluso detener a las partículas alfa, lo cual contradice al modelo de Thomson. Además, el modelo del “pudín de pasas” es incapaz de describir los espectros atómicos, que veremos más adelante.

Rutherford propuso entonces una teoría cuantitativa para la dispersión de las partículas alfa. Analicemos primeramente la velocidad de las partículas alfa, y demostremos que es posible una descripción *clásica no relativista*. En efecto, los núcleos radiactivos naturales ( $Z \geq 84$ ) emiten partículas alfa con energías entre 6 y 9  $MeV$ .

$$1eV = 1,6 \cdot 10^{-19}C \cdot 1V = 1,6 \cdot 10^{-19}J \quad \Rightarrow \quad 9MeV = 1,44 \cdot 10^{-12}J$$

Tomando en cuenta que la masa de la partícula alpha es  $m_\alpha = 6,63932 \cdot 10^{-27}kg$ , y suponiendo que esta posee la energía cinética máxima posible obtenemos:

$$T_{max} = m_\alpha c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - 1 \right) \quad \Rightarrow \quad v_r = 2,07898 \cdot 10^7 \frac{m}{s} \quad (2.1)$$

Por otra parte, la velocidad clásica no relativista es:

$$v_c = \sqrt{\frac{2T_{max}}{m_\alpha}} = 2,08274 \cdot 10^7 \frac{m}{s} \quad (2.2)$$

La velocidad relativista se diferencia  $\left(\frac{v_c - v_r}{v_c} 100\%\right)$  tan sólo un 0,18% de la velocidad clásica .

Se puede usar una descripción no relativista del fenómeno.

La carga positiva del átomo, como su masa, deben estar bien concentradas en una pequeña región del espacio para poder explicar que una partícula con una velocidad de  $\sim 10^7 m/s$  pueda ser desviada incluso en dirección contraria.

Rutherford tomó como interacción entre la partícula alfa y el núcleo a la *repulsión coulombiana*. Esto por supuesto constituyó una *hipótesis*, pues las partículas pueden acercarse al núcleo a una distancia de  $10^{-14}m$ , distancia a la cual la ley de Coulomb no estaba comprobada.

Supongamos que la partícula  $\alpha$  es dispersada  $180^\circ$ , es decir, regresa en sentido contrario al de su aproximación. En su punto más cercano al núcleo, esta es totalmente frenada y su energía cinética  $T$  se transforma completamente en energía potencial coulombiana:

$$T = \frac{1}{2}m_\alpha v^2 = \frac{2Ze^2}{r_0} \quad \implies \quad r_0 = \frac{2Ze^2}{T} \quad (2.3)$$

Para los valores de energía cinética media  $\sim 7,5 MeV$ , en el caso del oro ( $Z = 79$ ), el valor de  $r_0 = 3,03 \cdot 10^{-14}m$ . Este valor constituye además un estimado del radio del núcleo, el mismo resulta 4 órdenes menor que el radio del átomo ( $\sim 10^{-10}m$ ).

Rutherford supuso que la masa del núcleo era muy grande respecto a la de la partícula alfa, por lo cual el primero puede considerarse *inmóvil*.

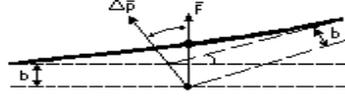
Las láminas de metal utilizadas eran de un grosor del orden  $\sim 10^{-7} - 10^{-6}m$ . En tal caso, las dispersiones en grandes ángulos pueden considerarse como *actos únicos*, y no de varias dispersiones.

La probabilidad de dispersión de la partícula alfa por los electrones es también muy baja para grandes ángulos, debido a su poca masa. La dispersión en los electrones es importante para pequeños ángulos, al igual que las dispersiones múltiples en los núcleos. La teoría de Rutherford es sólo válida para *grandes desviaciones*, donde se toma en cuenta el campo eléctrico de un *solo núcleo*.

Rutherford consideró a las partículas cargadas como *puntuales*. El teorema de Irnchou (consecuencia del teorema de Gauss) plantea que un sistema en equilibrio electrostático formado por cargas puntuales, es siempre inestable. De aquí se deduce que las partículas deben necesariamente encontrarse en *movimiento*.

#### 2.1.4. Fórmula de la dispersión de Rutherford

El problema a resolver es similar al problema de Kepler sobre el movimiento de los planetas. Ambas fuerzas de interacción son inversamente proporcional al cuadrado de la distancia y son fuerzas centrales. La diferencia prin-

Figura 2.2: Trayectoria de la partícula  $\alpha$ .

El principal radica en que para los planetas, las fuerzas son de atracción y por tanto las trayectorias pueden ser elípticas o hiperbólicas. En nuestro caso, las fuerzas son repulsivas y sólo son posibles *trayectorias hiperbólicas*.

En la figura 2.2,  $b$  representa al **parámetro de impacto**, que se define como la distancia mínima a la que se aproximaría la partícula  $\alpha$  si no existiera el campo de fuerzas del núcleo.

$\theta$  corresponde al ángulo de dispersión, es decir, el ángulo entre las direcciones asintóticas de la partícula antes y después de la dispersión.

De la mecánica clásica conocemos que la variación de la cantidad de movimiento de la partícula  $\alpha$  debe ser igual al impulso de la fuerza:

$$\Delta \bar{p} = \bar{p}_f - \bar{p}_i = \int_0^{\infty} \bar{F} dt \quad (2.4)$$

donde

$\bar{p}_i$ : Momentum inicial de la partícula  $\alpha$

$\bar{p}_f$ : Momentum final de la partícula  $\alpha$

No vamos a considerar pérdidas en la excitación de los átomos y menos aún de los núcleos. La dispersión es por tanto *elástica*, es decir, la partícula alfa no cambia su energía cinética. Tenemos:

$$\frac{m_\alpha v_i^2}{2} = \frac{m_\alpha v_f^2}{2} \quad \implies \quad v_i = v_f = v \quad \implies \quad p_i = p_f = p \quad (2.5)$$

Esta condición implica que se forme un triángulo isósceles entre los vectores  $\bar{p}_f$ ,  $\bar{p}_i$  y  $\Delta \bar{p}$ , con ángulos en la base iguales a  $\frac{1}{2}(\pi - \theta)$ .

Se cumplen entonces las siguientes igualdades:

$$\frac{\Delta p}{\text{sen } \theta} = \frac{p}{\text{sen } \frac{1}{2}(\pi - \theta)} = \frac{mv}{\text{cos } \frac{\theta}{2}} \quad \implies \quad \Delta p = 2 \cdot mv \cdot \text{sen } \frac{\theta}{2} \quad (2.6)$$

Si proyectamos a  $\bar{F}$  en cada instante de tiempo sobre la dirección de  $\Delta \bar{p}$ , y tomamos en cuenta que sólo esta componente determina la variación de

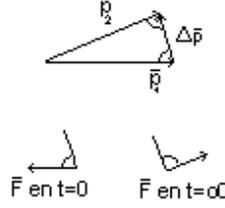


Figura 2.3: Triángulo isósceles entre los vectores  $\vec{p}_f$ ,  $\vec{p}_i$  y  $\Delta\vec{p}$ .  $\vec{F}$  en los instantes inicial y final de la trayectoria.

$\Delta\vec{p}$ , ya que la componente perpendicular ( $F \cdot \text{sen } \varphi$ ) se compensa al sumar por toda la trayectoria, obtenemos:

$$\Delta p = \int_0^{\infty} F(t) \cdot \cos \varphi(t) \cdot dt \quad (2.7)$$

donde  $\varphi(t)$  corresponde al ángulo entre los vectores  $\vec{F}$  y  $\Delta\vec{p}$ .

Pasemos de la variable temporal a la variable angular  $\varphi$ :

$$t = 0 \implies \varphi = -\frac{1}{2}(\pi - \theta) \quad , \quad t = \infty \implies \varphi = +\frac{1}{2}(\pi - \theta)$$

$$d\varphi = \frac{d\varphi}{dt} dt = \omega \cdot dt \quad (2.8)$$

donde  $\omega$  representa a la velocidad angular de la partícula alpha respecto al núcleo atómico.

La fuerza de Coulomb constituye una fuerza central, por ende la cantidad de movimiento angular se conserva:

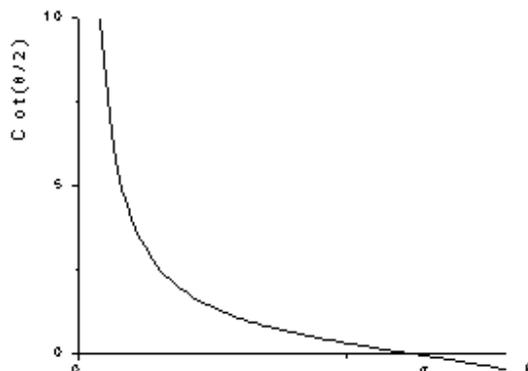
$$\vec{L} = [\vec{p} \times \vec{r}] = m r^2 \cdot \vec{\omega} = \text{constante} \quad (2.9)$$

Para  $t = 0$  conocemos el valor de esta constante,

$$L = m v b = m \omega r^2 \implies \omega = \frac{v b}{r^2} \implies d\varphi = \frac{v b}{r^2} dt \quad (2.10)$$

Sustituyendo el resultado 2.10 en la ecuación 2.7 y recordando que la fuerza de Coulomb es  $F = \frac{2Ze^2}{r^2}$ , se obtiene:

$$\Delta p = \frac{2Ze^2}{v b} \int_{-\frac{1}{2}(\pi-\theta)}^{\frac{1}{2}(\pi-\theta)} \cos \varphi \cdot d\varphi = \frac{4Ze^2}{v b} \cos \frac{\theta}{2} \quad (2.11)$$

Figura 2.4:  $\cot(\theta/2)$  vs  $\theta$ 

Igualando las relaciones 2.6 y 2.11 obtenemos finalmente:

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{mv^2 b}{2Ze^2} = \frac{2T}{U} \quad (2.12)$$

donde  $T = \frac{mv^2}{2}$  y  $U = \frac{2Ze^2}{b}$ .

De la figura 2.4 podemos apreciar que para ángulos  $\theta$  pequeños, la  $\cot \frac{\theta}{2}$  crece hacia el  $\infty$ , mientras que se torna cero en  $\pi$ . Por consiguiente, de acuerdo con la ecuación 2.12, aumentos del parámetro de impacto  $b$  implican disminuciones del ángulo de dispersión  $\theta$ , y sólo para parámetros de impacto muy pequeños se logran valores de  $\theta$  apreciables (dispersiones hacia atrás).

Si en lugar de una partícula alpha, se utiliza otro núcleo de carga  $Z_n$ , la fórmula 2.12 adopta la forma:

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{2T}{U} \quad , \quad U = \frac{Z_n Z e^2}{b} \quad (2.13)$$

### 2.1.5. Fórmula de Rutherford para la sección diferencial eficaz

El área efectiva de interacción  $\sigma$ , asociada a un núcleo en el fenómeno de la dispersión, es evidentemente  $\pi b^2$ , que vamos a definir como la **sección eficaz de dispersión**. Toda partícula con parámetro de choque entre 0 y  $b$  será dispersada con un ángulo igual o mayor que  $\theta$ .

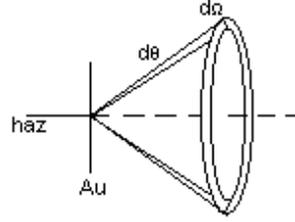


Figura 2.5: Diferencial de ángulo sólido

Despejando el parámetro de impacto  $b$  de la ecuación 2.12 se tiene:

$$\sigma(\theta) = \pi b^2 = 4\pi \cdot \left(\frac{Z}{m_\alpha}\right)^2 \cdot \left(\frac{e}{v}\right)^4 \cot^2 \frac{\theta}{2} \quad (2.14)$$

o en el caso general de una partícula con carga  $Z_n$ :

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_n Z e^2}{2T}\right)^2 \pi \cdot \cot^2 \frac{\theta}{2} \quad (2.15)$$

Vamos a interesarnos ahora no por la sección eficaz sino por la sección elemental, es decir, por el *diferencial* de la sección eficaz. Diferenciando 2.15 tenemos:

$$d\sigma = \left(\frac{Z_n Z e^2}{2T}\right)^2 \pi \frac{\cot \frac{\theta}{2}}{\text{sen}^2 \frac{\theta}{2}} d\theta = \left(\frac{Z_n Z e^2}{2T}\right)^2 \pi \frac{\text{sen } \theta}{2 \text{sen}^4 \frac{\theta}{2}} d\theta \quad (2.16)$$

Notemos que en la relación anterior es sólo importante su valor modular.

A través de cada sección diferencial  $d\sigma$  se dispersan las partículas por el diferencial de ángulo  $d\theta$ , con el cual está asociado el diferencial de ángulo sólido  $d\Omega$ , como muestra la figura 2.5:

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{2\pi \cdot r \text{sen } \theta \cdot r d\theta}{r^2} = 2\pi \cdot \text{sen } \theta \cdot d\theta \quad (2.17)$$

Sustituyendo 2.17 en la ecuación 2.16 podemos obtener la relación entre la sección diferencial eficaz  $d\sigma$  y el diferencial de ángulo sólido  $d\Omega$ :

$$d\sigma = \left(\frac{Z_n Z e^2}{4T}\right)^2 \frac{d\Omega}{\text{sen}^4 \frac{\theta}{2}} \quad (2.18)$$

En el caso de las partículas alpha:

$$d\sigma = \left( \frac{Ze^2}{2T} \right)^2 \frac{d\Omega}{\text{sen}^4 \frac{\theta}{2}} \quad (2.19)$$

La ecuación 2.19 es la conocida fórmula de Rutheford para la **sección diferencial eficaz de dispersión**.

### 2.1.6. Comprobación experimental de la fórmula de Ru- therford

La comprobación experimental de las ecuaciones 2.12 o 2.19 en los fenómenos atómicos resulta imposible directamente, sólo se pueden comprobar *consecuencias estadísticas* de las mismas.

Supongamos que el haz de partículas se lanza sobre una lámina de espesor  $l$  y área  $A$ , que contiene  $n$  átomos por unidad de volumen. El número total de átomos que existe en la lámina será  $N = nlA$ . La probabilidad de que una partícula sea dispersada con un ángulo mayor que  $\theta$  viene dada por:

$$f = \frac{\text{área efectiva}}{\text{área total}} = \frac{N \cdot \sigma(\theta)}{A} = nl \cdot \sigma(\theta) \quad (2.20)$$

Evidentemente, la **probabilidad de dispersión**  $f$  debe ser también igual a la relación entre el número  $N(\theta)$  de partículas dispersadas con ángulo mayor que  $\theta$  y el número total de partículas incidentes  $N_0$ :

$$f = \frac{N(\theta)}{N_0} \implies N(\theta) = f \cdot N_0 = nl \cdot \sigma(\theta) \cdot N_0 \quad (2.21)$$

El diferencial de partículas dispersadas en un ángulo sólido  $d\Omega$  es entonces:

$$dN = nl \cdot N_0 \cdot d\sigma = nl \cdot N_0 \cdot \left( \frac{Z_n Z e^2}{4T} \right)^2 \frac{d\Omega}{\text{sen}^4 \frac{\theta}{2}} \quad (2.22)$$

La ecuación 2.22 fue comprobada *experimentalmente*. Se observó que para una sección elemental  $d\Omega$ , la magnitud  $dN \cdot \text{sen}^4 \frac{\theta}{2}$  se mantenía *constante*, sin aparecer dependencia del ángulo de dispersión  $\theta$ .

La demostración experimental de la ecuación 2.22 constituye una demostración indirecta de la validez de la ley de Coulomb a cortas distancias. Experimentos de dispersión elástica, con núcleos ligeros acelerados, demuestran que existen variaciones de la ley de Coulomb para distancias menores que  $10^{-14}m$ . A estas distancias deben ser consideradas las *interacciones fuertes* entre los nucleones.

### 2.1.7. Dificultades del modelo planetario

Las fórmulas obtenidas han sido el resultado de la aplicación de la mecánica newtoniana y la repulsión de Coulomb, pilares de la física clásica.

Sin embargo, de acuerdo con la electrodinámica clásica, toda carga en movimiento no uniforme genera un campo electromagnético variable, el cual a su vez comienza a emitir ondas electromagnéticas descritas por las ecuaciones de Maxwell. Nos referimos por supuesto a un movimiento acelerado, como es el caso de un electrón que gira alrededor del núcleo. Por ende, el electrón en el modelo planetario debe emitir continuamente ondas electromagnéticas hasta perder toda su energía y caer inevitablemente en el núcleo. Es decir, el modelo planetario resulta *inestable*.

Como sabemos en la naturaleza existen los átomos de forma estable y por tanto algo falla en el modelo de Rutherford.

Podría suponerse que la ley de Coulomb y otras leyes que definen al campo electromagnético no se cumplen para las partículas elementales a pequeñas distancias, es decir, en el micromundo. Podemos incluso considerar a las fuerzas nucleares y comenzar a introducir otras fuerzas hipotéticas. Sin embargo, cualesquiera que sean las fuerzas, de acuerdo a los principios generales de la mecánica clásica, el *espectro de emisión* del átomo debe estar formado por determinadas frecuencias fundamentales y sus correspondientes armónicos. El experimento demuestra que nada de esto sucede, por el contrario, aparecen nuevas reglas expresadas en el principio combinatorio de Ritz.

De esto se deduce que la mecánica y la electrodinámica clásicas no pueden explicar la existencia de los átomos como sistemas estables de núcleos y electrones, ni tampoco sus espectros de emisión. Esto sólo puede ser resuelto en los marcos de una nueva mecánica cuántica.

## Resumen

- La dispersión de las partículas alfa en grandes ángulos ocurre como resultado de una única interacción con un centro de fuerzas: el núcleo atómico.
- La teoría de Rutherford verifica la validez de la interacción Coulombiana hasta distancias de  $\sim 10^{-14}m$ , valor estimado del radio nuclear.
- El modelo propuesto por Rutherford es completamente análogo al que describe las órbitas de los planetas alrededor del Sol, de ahí que reciba el nombre de modelo planetario. Las trayectorias de las partículas alfa son siempre hiperbólicas.

- Los grandes ángulos de dispersión satisfacen la relación  $\cot \frac{\theta}{2} = \frac{mv^2b}{2Ze^2}$ , conocida como la fórmula de la dispersión de Rutherford (relación entre el parámetro de impacto y el ángulo de dispersión).
- Relación entre la sección diferencial eficaz y el diferencial de ángulo sólido:  $d\sigma = \left(\frac{Ze^2}{2T}\right)^2 \frac{d\Omega}{\text{sen}^4 \frac{\theta}{2}}$
- En el experimento se comprueba que para una sección elemental diferencial  $d\Omega$  la magnitud  $dN \cdot \text{sen}^4 \frac{\theta}{2}$  se mantiene constante.
- De acuerdo con la mecánica clásica el modelo planetario es inestable. El electrón en su movimiento acelerado debe emitir ondas electromagnéticas que lo harían caer inevitablemente en el núcleo. La mecánica y la electrodinámica clásicas no pueden explicar la existencia de los átomos como sistemas estables de núcleos y electrones, ni tampoco sus espectros de emisión.

## 2.2. Teoría de Bohr

- Espectro del átomo de Hidrógeno. Principio de combinación de Ritz. Término espectral. Serie espectral. Reglas de selección. Series espectrales del átomo de Hidrógeno.
- Postulados de Bohr.
- Teoría de Bohr para el átomo de un electrón. Principio de correspondencia. Radio de Bohr.
- Experimento de Franck y Hertz.
- Condiciones de cuantización de Wilson y Sommerfeld.
- Deficiencias de la Teoría de Bohr.

El estudio de la estructura de los átomos condujo a Rutherford a proponer su modelo planetario e introducir el concepto del núcleo atómico. Rutherford desarrolló una teoría cuantitativa que lograba explicar la dispersión de las partículas alfa, encontrando la relación entre el ángulo de dispersión y el parámetro de impacto; así como la fórmula que relaciona la sección eficaz diferencial  $d\sigma$  con el ángulo de dispersión, relaciones que fueron comprobadas indirectamente en la práctica.

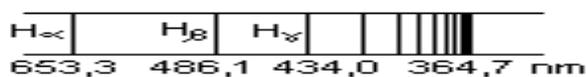


Figura 2.6: Serie de Balmer en el espectro visible del hidrógeno.

Sin embargo, el modelo planetario entra en contradicción con la electrodinámica clásica que predice una caída inevitable del electrón en el núcleo, producto de la emisión de ondas electromagnéticas.

En los marcos de la física clásica tampoco se logra la descripción de los espectros atómicos. Analicemos a continuación las líneas espectrales emitidas por los átomos, centrandó nuestra atención en el caso del átomo de hidrógeno.

### 2.2.1. Espectros atómicos

Cuando se calienta un sólido, este comienza a emitir en un espectro continuo. Sin embargo, en el caso de los gases, además de aparecer un espectro continuo, se observan espectros formados por líneas y bandas.

Los espectros de líneas se encuentran formados por líneas más o menos finas, que siempre se distribuyen siguiendo alguna ley. En el caso de las bandas, cuando se utilizan instrumentos de alta precisión, se descubre que están formados por líneas muy cercanas unas de otras.

A principios del siglo XX, se determinó que los espectros formados por *líneas* son emitidos por los átomos o iones que conforman un gas, de ahí que reciban el nombre de **espectros atómicos**. En el caso de las *bandas*, estas son emitidas por moléculas y por esto se denominan **espectros moleculares**.

El hidrógeno por constituir el sistema atómico más simple ha sido el más estudiado desde los inicios. Su espectro se puede observar al pasar una descarga eléctrica en un tubo al vacío, en el cual las moléculas de hidrógeno (H<sub>2</sub>) están dissociadas en sus átomos.

La posición de las líneas espectrales se caracteriza por la longitud de onda  $\lambda$  o por su frecuencia  $\nu = c/\lambda$ . La frecuencia  $\nu$  es lo más conveniente para expresar las leyes espectrales, pero para esto es necesario conocer con gran exactitud la velocidad de la luz  $c$ . A inicios de siglo,  $c$  no se conocía con gran exactitud, y no es hasta 1983 que se determina la velocidad  $c$ , incluso con más exactitud que la propia  $\nu$ , gracias al desarrollo de la óptica no lineal. Por

esta razón, los espectroscopistas (Rydberg 1890) introdujeron el concepto de número de ondas  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ . En espectroscopía incluso se denota al número de ondas con la misma letra griega  $\nu$ .

La principal ley de la espectroscopia fue establecida de forma empírica en 1908 por Ritz y se denomina **principio de combinación de Ritz**. Este principio establece que el conjunto de líneas espectrales de un átomo, puede ser obtenido por medio de combinaciones de un número menor de magnitudes, denominadas términos espectrales. Se cumple:

$$\tilde{\nu} = T_{n_1} - T_{n_2} \quad (2.23)$$

Los términos son magnitudes positivas y se numeran de forma tal que, con el aumento de  $n$  la magnitud  $T_n$  disminuye. Si se fija el valor de  $n_1$ , los valores de  $n_2$  comienzan a partir de  $n_1 + 1$ . Se obtiene así, un conjunto de líneas denominado **serie espectral**. El conjunto de todas las series conforma el **espectro** de un átomo.

Supongamos se tienen dos números de onda  $\tilde{\nu}_{12}$  y  $\tilde{\nu}_{13}$  ( $\tilde{\nu}_{12} > \tilde{\nu}_{13}$ ) pertenecientes a una misma serie espectral:

$$\tilde{\nu}_{12} = T_{n_1} - T_{n_2} \quad , \quad \tilde{\nu}_{13} = T_{n_1} - T_{n_3} \quad (2.24)$$

De acuerdo con el principio de combinación de Ritz, si combinamos las dos ecuaciones anteriores podemos obtener el número de onda  $\tilde{\nu}_{32} = \tilde{\nu}_{12} - \tilde{\nu}_{13} = T_{n_3} - T_{n_2}$  perteneciente a otra serie espectral del mismo átomo.

Sin embargo, la nueva línea correspondiente a  $\tilde{\nu}_{32}$  puede no aparecer en el espectro. Existen por lo tanto determinadas limitaciones en la combinación de los términos espectrales que constituyen las llamadas **reglas de selección**.

Uno de los principales objetivos de la espectroscopia es establecer las expresiones analíticas para los términos espectrales. Para la mayoría de los elementos estas son desconocidas. No obstante, para el hidrógeno y los metales alcalinos estas fórmulas fueron bien establecidas.

En 1885, Balmer formuló la siguiente expresión analítica para los términos del hidrógeno:

$$T_n = \frac{R}{n^2} \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.25)$$

donde  $R = 109\,677,576 \text{ cm}^{-1}$  es la constante de Rydberg. La expresión 2.25 es válida para todos los isótopos del hidrógeno y para todos los iones monoeléctricos, por supuesto, con otro valor de la constante  $R$ .

Utilizando el principio combinatorio 2.23 se obtienen las siguientes series que llevan el nombre de los científicos que las descubrieron:

Serie	Número de onda	Espectro	año
Lyman	$\tilde{\nu} = R \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 2, \dots$	ultravioleta	1916
Balmer	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 3, \dots$	visible y ultravioleta cercano	1885
Paschen	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 4, \dots$	infrarrojo	1908
Brackett	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 5, \dots$	infrarrojo	1922
Pfund	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 6, \dots$	infrarrojo	1924

Es interesante señalar que la serie de Paschen fue predicha por Ritz unos meses antes de ser descubierta en el mismo 1908. Las últimas series se pueden obtener combinando las primeras, por ejemplo, la serie de Brackett se puede obtener combinando los números de onda de la serie de Paschen.

La longitud de onda máxima de la serie de Lyman corresponde a  $n = 2$ , y es igual a  $\lambda = \frac{4}{3}R^{-1} = 121,56845 \text{ nm}$ . Se denomina **línea de resonancia del hidrógeno**.

Las fronteras de cada serie se obtienen para  $n = \infty$ . El número de onda límite para la serie de Balmer es por ejemplo  $\tilde{\nu} = R/4 = 27\,419,394 \text{ cm}^{-1}$ . A este le corresponde la longitud de onda  $\lambda_\infty = 364,70536 \text{ nm}$ . En este límite las líneas se pegan, y la separación como la intensidad tienden a cero.

### 2.2.2. Postulados de Bohr

Las leyes de la mecánica clásica en general describen los procesos continuos. Como acabamos de observar, a los espectros atómicos les es propia la **discontinuidad**, que debe estar reflejada por las leyes físicas que los describan.

La discontinuidad de los espectros atómicos fue esclarecida por Niels Bohr en 1913, quien introdujo la discretización en el átomo, similar a como Planck y Einstein la propusieron en los fenómenos luminosos.

El formuló los dos postulados siguientes:

- I) El átomo, u otro sistema atómico, puede encontrarse no en todos los estados que admite la mecánica clásica, sino solamente en aquellos caracterizados por determinados valores de energía  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ . En estos estados cuánticos o discretos, a pesar de la electrodinámica clásica, el átomo no irradia energía, es decir, constituyen estados estacionarios.

Este postulado se conoce como el **postulado de los estados estacionarios con valores discretos de energía**.

Bohr asumió el modelo planetario propuesto por Rutherford a partir de la mecánica clásica, pero restringió los valores posibles de energía. El no

niega la existencia de niveles de energía continuos, sólo que en tal caso, los electrones y el núcleo no forman un estado enlazado; y los electrones pueden tener movimientos infinitos. En el caso de átomos o moléculas, que tienen sus partículas enlazadas y por tanto con movimiento finito, el postulado 1 exige la discretización o cuantización de la energía.

Bohr consideraba el movimiento de los electrones con las mismas características de la mecánica clásica: trayectorias con determinadas coordenadas y cantidades de movimiento para cada instante  $t$ , cuestión que él mismo negara después en la mecánica cuántica.

- II) En el tránsito de un estado estacionario de mayor energía  $\varepsilon_{n_2}$  a uno de menor energía  $\varepsilon_{n_1}$ , la energía del átomo varía en la magnitud  $\varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1}$ . Si este cambio corresponde a la emisión de un fotón su energía viene dada por la expresión  $h\nu = \varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1}$ . Esta última relación se conoce como **regla de frecuencias de Bohr**.

Esta relación es también válida para la absorción, por supuesto el átomo pasaría del estado con menor energía  $\varepsilon_{n_1}$  a otro de mayor energía  $\varepsilon_{n_2}$ .

De acuerdo con el segundo postulado, el sistema atómico pasa de un estado estacionario a otro por medio de saltos o **cuantos**. ¿Qué ocurre en el tiempo del salto? A esta pregunta la teoría de Bohr no responde, lo que habla de sus insuficiencias, de ser una *teoría incompleta*.

Pueden ocurrir procesos sin la emisión de cuantos de luz, es decir, el sistema puede pasar de un estado a otro producto, por ejemplo, del choque con otra partícula. En este caso la energía se gana o se pierde en forma de calor.

El postulado II explica el principio de combinación de Ritz. En efecto,

$$h\nu = \varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1} \quad \Rightarrow \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\varepsilon_{n_2}}{ch} - \frac{\varepsilon_{n_1}}{ch} \quad \Rightarrow \quad T_n = -\frac{\varepsilon_n}{ch} \quad (2.26)$$

Los términos espectrales se determinan por los niveles energéticos del átomo.

El postulado II explica también porque se observan en la emisión todas las series espectrales antes vistas, y sin embargo, en la absorción sólo se puede ver la serie de Lyman.

Al excitarse un átomo, este alcanza uno de los niveles superiores. Más tarde, el átomo emite energía pasando a los niveles inferiores, hasta llegar al de mínima energía. Lógicamente, un átomo no emite energía si se encuentra en su estado fundamental, es decir, el de menor energía. Por lo tanto, en la absorción la serie de Lyman se ve claramente, y las otras series correspondientes a niveles superiores de partida se ven mezcladas con las series espectrales de emisión.

### 2.2.3. Teoría de Bohr para el átomo de un electrón

La discretización de los valores de energía en un átomo  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$  se acostumbra a llamar **cuantización de la energía**. Bohr propuso la regla para cuantizar al átomo de hidrógeno o a un átomo del tipo hidrogenoideo, es decir, con un sólo electrón.

El consideró el modelo planetario de Rutherford y supuso que el electrón se movía por órbitas *circulares*.

Teniendo en cuenta la forma propuesta por Balmer para los términos espectrales 2.25, y la relación de estos con las energías estacionarias 2.26, se tiene:

$$\varepsilon_n = -\frac{chR}{n^2} \quad (2.27)$$

El número entero  $n$  se denomina **número cuántico principal**.

Con el aumento de  $n$ , como se dijo anteriormente, la distancia entre las líneas y por tanto entre los niveles de energía desaparece, cumpliéndose que tiende a cero cuando  $n \rightarrow \infty$ . El espectro se torna por ende continuo. Se espera entonces que en el límite, el sistema cuántico se comporte como el sistema clásico. Esta posición fue enunciada por Bohr y se conoce como **principio de correspondencia**:

*Las predicciones de la teoría cuántica sobre el comportamiento de un sistema físico corresponden a las predicciones de la teoría clásica en el límite, en el cual, los números cuánticos toman valores muy grandes.*

El principio de correspondencia es fácil de verificar en la teoría de Plank sobre la emisión del cuerpo negro. Según obtuvo Plank, la energía media de los osciladores viene dada por la ecuación:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.28)$$

Para una temperatura dada  $T$ , si pasamos al límite cuando  $\nu \rightarrow 0$ , el valor del exponente en el denominador de la expresión anterior puede ser sustituido por  $1 + \frac{h\nu}{kT}$ , y el valor medio de la energía se transforma en  $\bar{\varepsilon} = kT$ , resultado clásico que se obtiene del teorema estadístico sobre la distribución uniforme de la energía cinética por los grados de libertad en el oscilador. Por otro lado, la frecuencia tiende a cero cuando el valor medio del número cuántico del oscilador tiende a infinito:

$$\varepsilon_n = n \cdot h\nu \quad \Rightarrow \quad \bar{\varepsilon} = \bar{n} \cdot h\nu \quad \Rightarrow \quad \nu \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad \bar{n} \rightarrow \infty$$

Verificándose así el principio de correspondencia en el **límite de las frecuencias bajas**.

Retornemos al problema de la cuantización de la energía en el átomo monoeléctrico, y apliquemos el principio de correspondencia a las frecuencias que emite este sistema.

De acuerdo con la electrodinámica clásica, la luz que irradia el átomo tiene una frecuencia igual a la frecuencia de rotación del electrón en su órbita circular. Este resultado se comprueba en el experimento para frecuencias bajas también, correspondientes a las ondas radiales. Por lo tanto, los resultados de la teoría cuántica y clásica deben coincidir según el principio de correspondencia cuando  $\nu \rightarrow 0$ .

Consideremos inicialmente que el núcleo es infinitamente pesado en comparación con la masa de los electrones. Tomemos un sistema de referencia, en el cual, el núcleo permanecerá *inmóvil* en su centro.

Cuando el electrón rota con una frecuencia angular  $\omega$  en un radio  $r$ , se cumple que la fuerza coulombiana constituye la fuerza centrípeta, entonces:

$$m_e \omega^2 r = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad \omega = \frac{Ze^2}{m_e \omega r^2 \cdot r} = \frac{Ze^2}{Lr} \quad (2.29)$$

donde  $L$  es el momentum angular orbital del electrón .

La energía total del sistema, en este caso del electrón, es la suma de su energía cinética más su energía potencial:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m_e r^2 \omega^2 - \frac{Ze^2}{r} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \quad (2.30)$$

Notemos que el valor de referencia,  $U = 0$ , en la energía potencial se ha tomado en  $r = \infty$ . Sólo son posibles los valores negativos de la energía potencial.

Combinando las ecuaciones 2.29 y 2.30 se obtiene de la *teoría clásica* que:

$$\omega = -\frac{2\varepsilon}{L} \quad (2.31)$$

Por otro lado, los niveles de energía del átomo deben satisfacer la ecuación *cuántica* 2.27, que conlleva a la expresión:

$$\varepsilon_n \cdot n^2 = \text{constante} \quad (2.32)$$

Para grandes valores de  $n$ , las variaciones  $\Delta n$  son pequeñas, y se cumple la relación:

$$\Delta \varepsilon_n \cdot n^2 + 2n \cdot \Delta n \cdot \varepsilon_n = 0 \quad (2.33)$$

De acuerdo con el segundo postulado de Bohr, la variación de energía  $\Delta\varepsilon_n$  en el proceso de emisión es igual a  $\hbar\omega_n$ . De 2.33 obtenemos:

$$\omega_n = -\frac{2\varepsilon_n}{n\hbar}\Delta n \quad (2.34)$$

La electrodinámica clásica establece que la frecuencia más pequeña  $\omega_n = -2\varepsilon_n/n\hbar$  que se emite corresponde a  $\Delta n = 1$ , denominada *frecuencia principal*. Los valores  $\Delta n = 2, 3, ..$  corresponden a los llamados *armónicos*, que son siempre múltiplos de la frecuencia principal. Por tal razón nos limitaremos en lo adelante a  $\Delta n = 1$ .

Tomando en cuenta que en esta zona el espectro se torna continuo ( $\omega_n \equiv \omega$ ,  $\varepsilon_n \equiv \varepsilon$ ), y de acuerdo con el principio de correspondencia, debemos hacer coincidir las ecuaciones 2.31 y 2.34, de donde se obtiene la conocida **regla de cuantización de Bohr**:

$$L_n = n\hbar \quad (2.35)$$

La teoría de Bohr conduce a que el *momentum angular orbital* del electrón esta *cuantizado*, al menos para valores grandes de  $n$ .

Tomando en consideración la ecuación 2.29 se tiene:

$$L^2 = (m_e\omega r^2)^2 = m_e Z e^2 r \quad \Rightarrow \quad r = \frac{L^2}{m_e Z e^2} \quad (2.36)$$

lo cual implica la cuantización también de los *radios de las órbitas*, de acuerdo con 2.35:

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{m_e Z e^2} \quad (2.37)$$

El radio del electrón en la órbita correspondiente al estado fundamental del átomo de hidrógeno ( $n = 1$ ,  $Z = 1$ ) se denomina **radio de Bohr**, y su valor correspondiente es

$$r_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,52917 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (2.38)$$

En el orden de magnitud  $r_B$  coincide con las dimensiones del átomo, obtenidas en la teoría cinética.

Utilizando ahora la ecuación 2.30 y sustituyendo a  $r$ , se obtiene la regla para la *cuantización de la energía*:

$$\varepsilon_n = -\frac{m_e (Z e^2)^2}{2n^2\hbar^2} \quad (2.39)$$

A partir de 2.39 se puede hacer una valoración de la constante de Rydberg  $R$ . De la ecuación 2.27, tomando  $Z = 1$ , se obtiene:

$$R_\infty = -\frac{\varepsilon_n n^2}{ch} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} = 109\,737,309 \text{ cm}^{-1} \quad (2.40)$$

El subíndice  $\infty$  se ha agregado a la constante de Rydberg para destacar que es el resultado teórico obtenido con un núcleo de *masa infinita*.

El valor experimental es  $R = 109\,677,576\text{ cm}^{-1}$  en el hidrógeno. Desde el punto de vista espectroscópico la diferencia es grande. Para mejorar este resultado es necesario considerar la masa del núcleo  $M$ . En tal caso, situando el sistema de coordenadas en el centro de masa del átomo tenemos para el momentum angular del sistema núcleo-electrón:

$$L = \mu r^2 \omega = \frac{m_e M}{m_e + M} r^2 \omega \quad (2.41)$$

$\mu$  se denomina **masa reducida** del sistema.

Tomando en cuenta la regla de cuantización de Bohr 2.35, y realizando un desarrollo análogo al efectuado para valorar la constante de Rydberg en el caso anterior del núcleo inmóvil con masa infinita, obtenemos:

$$R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{M}} = \frac{R_\infty \mu}{m_e} = \frac{2\pi^2 e^4}{ch^3} \mu = 109\,677,6\text{ cm}^{-1} \quad (2.42)$$

en correspondencia con el valor experimental.

El resultado 2.39 fue obtenido para  $n$  grandes, sin embargo, este debe ser válido para cualquier valor de  $n$ . En su deducción fue utilizada la fórmula de Balmer 2.25 para los términos espectrales del átomo de hidrógeno, donde no existe condición alguna para el valor del número cuántico principal. El principio de correspondencia fue solamente utilizado para calcular el valor de la constante de Rydberg, la cual lógicamente no depende de  $n$ .

En la espectroscopia se acostumbra a representar a los niveles de energía con líneas, y las transiciones por flechas:  $\uparrow$  = absorción,  $\downarrow$  = emisión. En la figura 2.7 aparecen las transiciones correspondientes a las series espectrales principales del átomo de hidrógeno.

El cero de energía se encuentra en  $n = \infty$  y se muestra con una línea de puntos. Todos los niveles energéticos *por debajo* de este son *discretos*, y le corresponden energías totales negativas del átomo. *Por encima* de  $n = \infty$ , la energía *no* esta cuantizada y el espectro correspondiente es *continuo*.

Es bien conocido de la mecánica clásica que para  $\varepsilon < 0$ , el movimiento es finito, y para  $\varepsilon > 0$  el movimiento es infinito. Esto será válido para  $n$  grandes según el principio de correspondencia. Un teorema similar será demostrado más adelante en la mecánica cuántica. De esta forma, el electrón y el núcleo forman un sistema enlazado solamente en el caso del espectro discreto. En el espectro continuo, el electrón puede alejarse infinitamente del núcleo. Si consideramos al átomo solamente como el sistema enlazado, este tendrá siempre **niveles de energía discretos**.

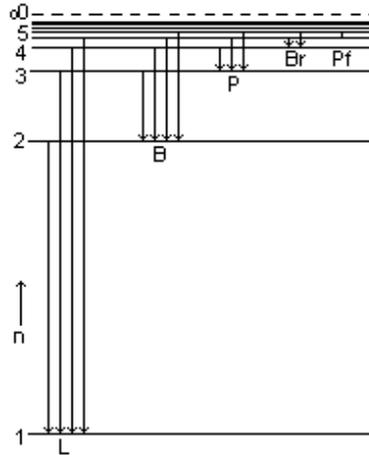


Figura 2.7: Transiciones principales del átomo de hidrógeno. L: Lyman, B: Balmer, P: Paschen, Br: Brackett y Pf: Pfund.

No obstante, la existencia de estados no enlazados permite que existan transiciones entre el espectro continuo y el discreto. Como consecuencia, la aparición de una parte continua en el espectro se observa en el experimento a continuación del espectro de líneas. La transición de un nivel discreto a la región continua del espectro corresponde a la **ionización** del átomo.

#### 2.2.4. Experimento de Franck y Hertz

La descripción de los espectros atómicos constituye de por sí una confirmación de los postulados de Bohr, sin embargo, existen otras. Unos meses después de Bohr formular sus postulados, en el año 1914, Franck y Hertz realizaron el siguiente experimento que constituye otra prueba experimental de la teoría de Bohr.

El objetivo inicial consistía en medir los potenciales de ionización de los átomos. A través de un gas monoatómico se hacían pasar electrones acelerados. Al chocar con los átomos, los últimos podían pasar a sus estados excitados con determinadas energías. Franck y Hertz utilizaron en su experimento vapores densos de mercurio para lograr una buena cantidad de colisiones.

$V$  representa en el esquema (figura 2.8) al potencial acelerador entre el cátodo  $C$  y la rejilla  $R$ .  $V_1$  es un potencial retardador de  $\sim 0,5V$  y  $P$  el colector de los electrones.  $G$  representa al galvanómetro que mide la corriente  $I$  en el colector.  $A$  controla que la corriente de calentamiento permanezca constante.

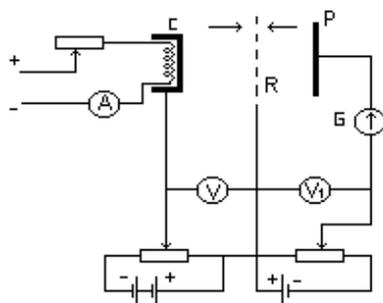


Figura 2.8: Esquema de la instalación en el experimento de Franck y Hertz.

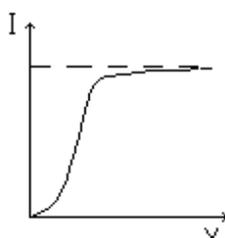


Figura 2.9: Dependencia de la corriente  $I$  del potencial acelerador  $V$  en el vacío.

Si las energías son discretas, según el primer postulado de Bohr, la energía cinética de los electrones tiene que ser no menor que determinado valor a partir del cual comenzaría la excitación del gas. Para alcanzar el colector  $P$ , los electrones deben tener suficiente energía cinética. En caso de vacío, la corriente se comporta según el gráfico 2.9.

Si existe un gas, el resultado experimental muestra la aparición de máximos y mínimos en la corriente que registra el galvanómetro (figura 2.10).

La distancia entre los picos en el caso del mercurio es de  $4,9V$ . La mínima energía necesaria, y por tanto el primer nivel excitado del mercurio posee una energía de  $4,9 eV$ .

Los choques pueden ser elásticos y no elásticos. En los primeros, la energía sólo puede cederse en forma de energía cinética al átomo como un todo. La magnitud de esta energía es muy baja teniendo en cuenta la masa superior de los átomos en comparación con la de los electrones, y tales choques sólo

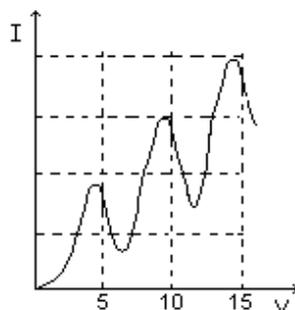


Figura 2.10: Dependencia de la corriente  $I$  del potencial acelerador  $V$  en presencia de vapores de mercurio..

Cambiarán la dirección de las velocidades en los electrones. Después de varios choques, aumenta el valor de la corriente como consecuencia de la llegada de los electrones al colector.

Cuando la energía alcanza el valor de  $4,9 \text{ eV}$  o más, el electrón gasta su energía o parte de esta en la excitación de los átomos. Si la energía que le resta al electrón después de estos choques inelásticos, no es suficiente para vencer a  $V_1$ , el electrón no llega al colector y por esta razón la corriente disminuye.

El decrecimiento no ocurre en forma de salto debido a que los electrones no poseen todos la misma velocidad. Además, la velocidad importante para llegar al colector es la que le queda al electrón en la componente perpendicular a este, la cual varía también con los choques.

Cuando continúa aumentando la tensión  $V$ , un mismo electrón puede adquirir energía suficiente para provocar dos excitaciones o más. Esto explica la aparición de los máximos en las energías que duplican, triplican, etc, el valor de  $4,9 \text{ eV}$ .

Por supuesto, se pueden medir también los potenciales de ionización. Para esto es necesario acelerar los electrones hasta una energía no menor que la necesaria para que ocurra una transición al continuo.

El experimento también confirma el segundo postulado de Bohr. Los vapores de mercurio sólo comienzan a emitir después de alcanzarse un potencial superior a los  $4,9 \text{ eV}$ , observándose la línea ultravioleta correspondiente  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ .

### 2.2.5. Condiciones de cuantización de Wilson y Sommerfeld

Entre 1915 y 1916, Wilson en Inglaterra y Sommerfeld en Alemania, de forma independiente generalizaron la condición de cuantización propuesta por Bohr para los orbitales circulares 2.35.

Estos científicos propusieron que para todo sistema, en el cual las coordenadas generalizadas son funciones periódicas del tiempo, existe una **condición de cuantización** para cada coordenada en la forma:

$$\oint p_q dq = n_q h \quad (2.43)$$

donde  $q$  representa a la coordenada *periódica* del sistema y  $p_q$  es el momentum generalizado asociado a dicha coordenada.  $n_q$  constituye el número cuántico que cuantiza al momentum y toma valores enteros.

Para las órbitas circulares, el ángulo polar  $\theta$  constituye la coordenada periódica, y el momentum angular  $L = mvr = \text{constante}$  es el momentum generalizado asociado a esta coordenada, que se cuantiza de acuerdo con la ecuación:

$$\oint L d\theta = n_\theta h \quad \Rightarrow \quad L \oint d\theta = L \cdot 2\pi = n_\theta h \quad \Rightarrow \quad L = n_\theta \hbar \quad (2.44)$$

En el caso general de fuerzas inversamente proporcional a  $r^2$ , las órbitas pueden ser elípticas, en cuyo caso las coordenadas generalizadas son las coordenadas polares  $\theta$  y  $r$ . Se obtienen así dos condiciones de cuantización:

$$\oint L d\theta = n_\theta h \quad , \quad \oint p_r dr = n_r h \quad (2.45)$$

Como resultado de estas nuevas reglas de cuantización, se puede demostrar que la energía del sistema y los semiejes mayor y menor de las órbitas se cuantizan de acuerdo con las ecuaciones :

$$\varepsilon_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (2.46)$$

$$a_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} \quad , \quad b_n = a_n \frac{n_\theta}{n} \quad (2.47)$$

$$n = n_\theta + n_r \quad , \quad n_\theta = 1, 2, 3, \dots \quad ; \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.48)$$

Cuando el número cuántico  $n_r = 0$ ,  $n = n_\theta$  y se obtienen las órbitas circulares.

Para un mismo valor del número cuántico principal  $n$ , se tiene un valor de la energía asociado a diferentes trayectorias elípticas correspondientes a distintos valores de  $n_\theta$  y  $n_r$ . Estos valores corresponden a su vez a diferentes estados electrónicos. Se dice entonces que existe **degeneración**.

### 2.2.6. Deficiencias de la teoría de Bohr

La teoría de Bohr jugó un papel importante en la comprensión de los fenómenos subatómicos, donde falla la física clásica. La misma, preparó el terreno para terminar de comprender que en los fenómenos del micromundo son necesarios nuevos conceptos y leyes. Sin embargo, los dos postulados de Bohr, resultan insuficientes para la construcción de una teoría completa. Estos tienen que ser completados ante todo con las *reglas de cuantización*, con ayuda de las cuales se obtienen los niveles de energía.

Bohr propuso la regla de cuantización para los orbitales circulares en los átomos monoeléctricos, logrando explicar la fórmula empírica obtenida por Balmer de los términos espectrales en estos átomos. Más tarde, Sommerfeld y Wilson generalizaron esta regla para el caso de las órbitas elípticas. Sin embargo, todas estas reglas se limitaban a los átomos de un solo electrón, y no fue posible extenderlas a los átomos multielectrónicos, incluso para el caso sencillo del Helio.

Por supuesto, no se le puede exigir a la teoría una solución analítica para el problema de los átomos multielectrónicos, pero si podemos exigir un *método* para que estos problemas puedan ser resueltos de forma *numérica* con exactitud comparable al experimento. La teoría de Bohr no proporciona este método.

Otra insuficiencia de la teoría consiste en permitir solamente calcular la frecuencia de las líneas espectrales, y no proporciona nada acerca de sus intensidades y polarizaciones.

La principal deficiencia de la teoría es su **incoherencia**. Por un lado, asume la existencia de estados *estacionarios*, entrando completamente en contradicción con la física clásica; y por otro, considera el movimiento de los electrones de acuerdo a la mecánica clásica, aún habiendo negado a la electrodinámica clásica. Como diría Breg en broma: los Lunes, Martes y Viernes la teoría de Bohr es clásica, mientras que los Miércoles, Jueves y Sábados resulta cuántica.

No obstante, los dos postulados de Bohr fueron comprobados en el experimento y son por lo tanto completamente válidos. La incoherencia de su teoría era entendida por el propio Bohr, quien más tarde jugaría un papel fundamental en la interpretación de los principales puntos y posiciones de la mecánica cuántica. Además, los éxitos de su teoría en el cálculo de las dimensiones del átomo, la explicación de los espectros, etc, demostraron la importancia de la constante de Planck  $h$  como magnitud fundamental en la descripción de la materia.

## Resumen

- Los espectros de líneas son siempre emitidos por átomos o iones.
- Principio de combinación de Ritz: el conjunto de líneas espectrales de un átomo puede ser obtenido por medio de combinaciones de sus términos espectrales ( $\tilde{\nu} = T_{n_1} - T_{n_2}$ ).
- Las reglas de selección impiden que se puedan observar determinadas combinaciones de los términos espectrales en el espectro de un átomo.
- Los términos espectrales del hidrógeno se describen por la fórmula  $T_n = \frac{R}{n^2}$ .
- Postulados de Bohr:
  - I) Un sistema atómico sólo puede encontrarse en determinados estados estacionarios con valores discretos de energía  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$
  - II) En el tránsito de un estado estacionario de mayor energía  $\varepsilon_{n_2}$  a uno de menor energía  $\varepsilon_{n_1}$ , la energía del átomo varía en la magnitud  $\varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1}$ . Si se emite un fotón su energía viene dada por la expresión  $h\nu = \varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1}$ .
- Sentido físico de los términos espectrales:  $T_n = -\frac{\varepsilon_n}{ch}$ .
- Principio de correspondencia: Las predicciones de la teoría cuántica sobre el comportamiento de un sistema físico corresponden a las predicciones de la teoría clásica cuando los números cuánticos toman valores muy grandes.
- Regla de cuantización de Bohr:  $L = n\hbar$ .
- Radios de las orbitas:  $r_n = \frac{n^2\hbar^2}{m_e Z e^2}$
- Energías discretas de las orbitas:  $\varepsilon_n = -\frac{m_e(Ze^2)^2}{2n^2\hbar^2}$
- El experimento de Franck y Hertz constituye otra prueba experimental de la validez de los postulados de Bohr.
- Condiciones de cuantización de Wilson y Sommerfeld:  $\oint p_q dq = n_q h$
- La deficiencia principal de la teoría de Bohr es su incoherencia. La misma sentó las bases para comprender la necesidad de crear una nueva teoría cuántica.



## Capítulo 3

# Propiedades ondulatorias de la materia

A principios de siglo, Plank y Einstein introdujeron los conceptos referentes a la cuantización de la luz. Más tarde, a partir de los trabajos de Bohr la física cuántica penetró el mundo de los átomos. Sin embargo, una teoría coherente para la descripción de los fenómenos a escalas atómicas y subatómicas, que recibió el nombre de mecánica cuántica, fue culminada sólo en 1926. Sus principales ideas fueron propuestas por Heisenberg, Born, Dirac y Schrödinger, entre otros.

Existen varias formulaciones de la mecánica cuántica, pero las más importantes son la mecánica matricial de Heisenberg, la formulación vectorial de Dirac, las integrales de camino de Feynmann y la mecánica ondulatoria de Schrödinger. En este curso nos limitaremos a la mecánica ondulatoria, quizás la más popular de todas. A la construcción de la mecánica ondulatoria precedió un trabajo muy importante de Louis de Broglie en 1923 acerca de la naturaleza dual de la materia.

### 3.1. La hipótesis de Louis de Broglie.

- Relación entre las características corpusculares y ondulatorias.
- Velocidad de fase. Velocidad de grupo.
- Interpretación física de Broglie: los paquetes de onda. Interpretación de la regla de cuantificación de Bohr.
- Comprobación experimental. Interferencia y difracción de partículas.
- Interpretación estadística de las ondas de Broglie.

- La función de onda. Probabilidad absoluta, condición de normalización y principio de superposición.

Hacia 1923, en la óptica se había confirmado el hecho, por demás paradójico, de que en determinados fenómenos como son la interferencia y la difracción, la luz se comporta como una onda electromagnética y en otros (efecto fotoeléctrico, efecto Compton) se comporta como un conjunto de partículas. De Broglie se cuestionó si tal dualismo partícula-onda no era inherente también al resto de la materia. La respuesta fue positiva y confirmada más tarde por la práctica.

Supongamos que se tiene una partícula que se mueve en el espacio libre con velocidad constante  $\bar{v}$ .

De Broglie supuso que a esta partícula está asociada una onda monocromática plana:

$$\Psi(\bar{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\bar{k} \cdot \bar{r} - \omega t)} \quad (3.1)$$

que denominó **onda de materia**.

Es importante señalar que la onda de Broglie tiene por definición una representación **compleja**.

### 3.1.1. Relación entre las características corpusculares y ondulatorias

Analicemos que relaciones existen entre las características corpusculares y las características ondulatorias de la partícula libre, sin preguntarnos por ahora la naturaleza física de la onda.

Tomaremos en calidad de características corpusculares a la energía  $E$  y la cantidad de movimiento  $\bar{p}$  de la partícula, mientras que las ondulatorias pueden estar dadas por la frecuencia  $\omega$  y el vector de onda  $\bar{k}$ . De Broglie **postuló** que la relación que existía entre estas magnitudes eran las mismas que las obtenidas para los fotones:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad ; \quad \bar{p} = \hbar\bar{k}, \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (3.2)$$

### 3.1.2. Velocidad de fase

Detengámonos ahora en las propiedades de la onda de Broglie, por ejemplo, en su velocidad de fase  $v_f$ . Esta velocidad se define como:

$$v_f = \lambda\nu = \frac{\omega}{k} \quad \Rightarrow \quad v_f = \frac{E}{p} \quad (3.3)$$

De la teoría de la relatividad conocemos:

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad , \quad \bar{p} = \frac{m_0 \bar{v}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad , \quad \beta = \frac{v}{c} \quad (3.4)$$

Tomando en cuenta las relaciones 3.4, obtenemos la siguiente velocidad de fase:

$$v_f = \frac{c^2}{v} \quad (3.5)$$

Por cuanto la velocidad que puede alcanzar una partícula cumple siempre con la inecuación  $v \leq c$ , la velocidad de fase de la onda de materia resulta superior o igual a la velocidad de la luz en el vacío:  $v_f \geq c$ .

Los fotones en el vacío poseen una velocidad  $v = c$ , y por lo tanto para ellos se cumple  $v_f = c$ .

Sin embargo, para la onda de Broglie la  $v_f$  es superior que la velocidad  $c$ . Este resultado implica que la onda de Broglie no viaja con su partícula asociada. El hecho de que  $v_f > c$  no nos debe preocupar, pues se sabe que a la velocidad de fase de una onda no se le imponen restricciones. Según las concepciones actuales  $v_f$  sólo tiene un **significado simbólico** ya que no constituye una magnitud observable en el experimento.

### 3.1.3. Velocidad de grupo

Calculemos ahora la velocidad de grupo de un conjunto de ondas de Broglie. Supongamos se tienen ondas monocromáticas en un pequeño intervalo  $\Delta \bar{k}$ , alrededor de determinado valor  $\bar{k}_0$ :

$$\Psi(\bar{r}, t) = \int_{\bar{k}_0 - \Delta \bar{k}}^{\bar{k}_0 + \Delta \bar{k}} C(\bar{k}) e^{i(\bar{k} \cdot \bar{r} - \omega t)} d\bar{k} \quad (3.6)$$

Supongamos para simplificar, que todas las ondas monocromáticas que conforman el grupo, se desplazan de forma paralela a lo largo del eje x. En tal caso, la ecuación 3.6 se transforma en:

$$\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} C(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (3.7)$$

En general, la frecuencia cíclica  $\omega$  constituye una función del vector de ondas  $k$ . Desarrollemos en serie de Taylor a la frecuencia en la vecindad de  $k_0$ , y limitémonos a los dos primeros términos de la serie:

$$\omega(k) \approx \omega(k_0) + \left[ \frac{d\omega}{dk} \right]_{k_0} (k - k_0) \quad (3.8)$$

64 CAPÍTULO 3. PROPIEDADES ONDULATORIAS DE LA MATERIA

Sustituyendo esta expresión en la fase de la onda que aparece bajo el signo de integración en 3.7, y considerando a la función  $C(k) \approx C(k_0)$  para variaciones muy pequeñas  $\Delta k$ , obtenemos:

$$\Psi(x, t) = C(k_0) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{i\left(x - \left[\frac{d\omega}{dk}\right]_{k_0} t\right)} \xi d\xi \quad (3.9)$$

donde se utilizó el cambio de variables  $\xi = k - k_0$ .

Efectuando la integración en la ecuación 3.9 es fácil obtener:

$$\Psi(x, t) = C(k_0) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \frac{\text{sen}\left(x - \left[\frac{d\omega}{dk}\right]_{k_0} t\right) \Delta k}{x - \left[\frac{d\omega}{dk}\right]_{k_0} t} \quad (3.10)$$

El máximo de esta función se encuentra en los valores de  $x$  que satisfagan la ecuación  $x_{max} = \left[\frac{d\omega}{dk}\right]_{k_0} t$ . Por consiguiente,  $\left[\frac{d\omega}{dk}\right]_{k_0}$  define la **velocidad de grupo** del centro del conjunto de ondas:

$$v_g = \left[\frac{d\omega}{dk}\right]_{k_0} \quad (3.11)$$

Eliminemos en la derivación que sigue el subíndice de  $k$ . Diferenciando las relaciones 3.2 postuladas por de Broglie:

$$dE = \hbar \cdot d\omega \quad ; \quad dp = \hbar \cdot dk \quad (3.12)$$

y sustituyendo estas expresiones en 3.11 obtenemos:

$$v_g = \frac{dE}{dp} \quad (3.13)$$

La relación relativista 1.34 entre la cantidad de movimiento y la energía de una partícula, nos conduce a la relación diferencial  $E \cdot dE = c^2 p \cdot dp$ . Sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{c^2}{E} p = v \quad (3.14)$$

La velocidad de grupo de un conjunto de ondas planas de Broglie, alrededor del vector de onda  $k$  que caracteriza a la partícula libre, coincide con la velocidad de la partícula y es por lo tanto una magnitud **observable**.

### 3.1.4. Los paquetes de onda

En 1924, la teoría propuesta por de Broglie constituía una **hipótesis**, y este no pudo dar una interpretación física a la onda asociada a la partícula.

De Broglie considerando el problema que representaba  $v_f > c$ , propuso rechazar el dualismo y considerar que solo existían las ondas. La partícula se obtenía como una superposición de ondas con diferentes frecuencias que conformaban lo que denominó un **paquete de ondas**.

Según de Broglie, para un momento dado y en determinada región del espacio, las ondas que componen al paquete se refuerzan unas con otras, y fuera de esta región se anulan. En esta pequeña región el paquete de ondas es la partícula. La intensidad de las ondas sería proporcional a la densidad del medio del que estaría formado la partícula. El centro del paquete de ondas, similar al centro de un grupo de ondas, se movería en el vacío con la velocidad de grupo, y de acuerdo con nuestro resultado anterior 3.14, sería igual a la velocidad de la partícula.

De Broglie utilizó su representación de ondas de materia para dar una interpretación a la regla de cuantización propuesta por Bohr para los átomos monoeléctricos:  $L = n\hbar$ . Consideró que alrededor del núcleo se encontraba una onda de materia, de tal forma que su longitud de onda se contenía un número entero de veces en la órbita del electrón. En consecuencia, la onda regresa al punto inicial con la misma fase y amplitud: en la órbita se establece un régimen estacionario de oscilación y no surge la radiación. Si esta condición no se cumple, no se obtiene entonces una onda estacionaria y por ende tampoco el estado.

De estos razonamientos, de Broglie propuso la condición de la órbita estacionaria, es decir la regla de cuantización, en la forma:

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = n \quad (3.15)$$

donde  $r$  es el radio de la órbita, y  $n$  representa un valor entero que coincide con el número cuántico principal. Utilizando la relación 3.2, entre la longitud de onda y la cantidad de movimiento, se obtiene fácilmente la regla de cuantización propuesta por Bohr:

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = \frac{pr}{\hbar\hbar} = n \quad \Rightarrow \quad L = n\hbar \quad (3.16)$$

Esta condición también se puede extender a las órbitas elípticas, tomando  $\lambda$  variable a lo largo de la órbita.

Sin embargo, el éxito de la teoría sólo es válido en los marcos de la óptica geométrica. En los razonamientos se ha supuesto que la onda se propaga a

través de una línea y no del espacio, lo cual se cumple solamente para  $\lambda$  muy pequeñas en comparación con el radio de la órbita. Esto es a su vez válido para valores grandes de  $n$ , pero en estos casos no es necesario cuantizar según el principio de correspondencia .

Una deficiencia que la interpretación de Broglie no puede superar es que el paquete de ondas no puede comportarse como una partícula por un largo tiempo. La causa de esto es que, incluso en el vacío, las ondas de Broglie poseen **dispersión**: la  $v_f$  de las ondas que componen al paquete depende del valor del vector de onda  $k$  o de la frecuencia  $\omega$ . En efecto, de la ecuación relativista 1.34 entre  $E$  y  $p$ , y considerando las relaciones 3.2 de estas magnitudes con las características ondulatorias, obtenemos:

$$\left(\frac{\hbar\omega}{c^2}\right)^2 = (\hbar k)^2 + (m_0c)^2 \quad (3.17)$$

Por tanto, la ley de dispersión para las ondas de materia es:

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{k} \sqrt{k^2 + \frac{(m_0c)^2}{\hbar^2}} \quad (3.18)$$

Esta condición implica, que si en un momento inicial  $t_0$ , las ondas que componen el paquete refuerzan una determinada región del espacio, al transcurrir cierto intervalo de tiempo  $\Delta t$ , las ondas monocromáticas con diferentes longitudes de onda se van a separar con distintas  $v_f$ . Esto conduce en un inicio a la deformación, y más tarde a la desaparición del paquete de ondas. La partícula sería un ente material no estable, lo cual no se corresponde con la realidad.

### 3.1.5. Comprobación experimental

Una partícula no puede interpretarse como un paquete de ondas de Broglie, pero, ¿existirán tales ondas? La demostración sólo puede proporcionarla el experimento. Independientemente de la naturaleza física de la onda de materia, si esta existe, debe presentar los fenómenos de **interferencia** y **difracción**.

Supongamos se tiene un grupo de electrones no relativistas acelerados en un potencial  $V$ . El valor de  $\lambda$  de la onda de materia asociada a estas partículas viene dado por:

$$p = \sqrt{2m_e eV} \quad \Rightarrow \quad \lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} = \frac{1,2264}{\sqrt{V}} nm \quad (3.19)$$

En el caso de los protones:

$$\lambda_p = \frac{0,02862}{\sqrt{V}} nm \quad (3.20)$$

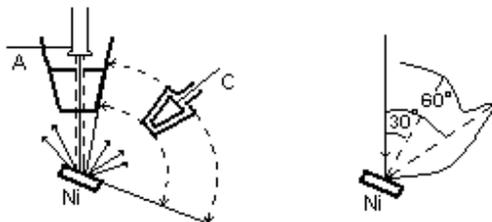


Figura 3.1: Interferencia de los electrones al reflejarse en un monocristal de Ni.

Para potenciales entre 100 y 10000 voltios, los valores de  $\lambda$  están en el mismo rango de las longitudes de onda de los rayos  $X$ . Los experimentos de difracción e interferencia de las ondas de materia deben ser por lo tanto similares a los que se utilizan para estas ondas electromagnéticas. La hipótesis resultó tan fantástica que pasaron varios años, hasta que en 1927 los experimentadores comenzaron este tipo de investigaciones.

La interferencia de los electrones al reflejarse en cristales había sido observada, pero no comprendida, por Davidson y Kensman entre 1921 y 1923. Estos científicos observaron experimentando con metales, que existe determinada dependencia en la intensidad de un haz de electrones del ángulo de dispersión. La posición y magnitud de los máximos dependía de la velocidad de los electrones utilizados en el experimento. En uno de los experimentos, la placa de níquel se oxidó y estos la calentaron, la placa cristalizó. Cuando repitieron los experimentos, la cantidad de máximos aumentó considerablemente y estos se hicieron más visibles. La aparición de estos máximos y mínimos no tenía explicación en aquellos momentos.

En 1927, el propio Davidson y Germer repitieron los experimentos considerando la hipótesis de Broglie. Se dirigía un haz de electrones paralelo a un monocristal de Ni. Los electrones dispersados caían en un colector conectado a un galvanómetro, que indicaba la intensidad del haz dispersado.

Se observó un máximo cuando el ángulo de incidencia coincidía con el de reflexión del haz. Este mismo experimento en un policristal, donde no existe organización, no aporta ninguna dirección en particular.

De la reflexión de los rayos  $X$  en cristales, para longitudes de onda pequeñas (condición que se satisface para potenciales  $V$  entre 10 y los 100

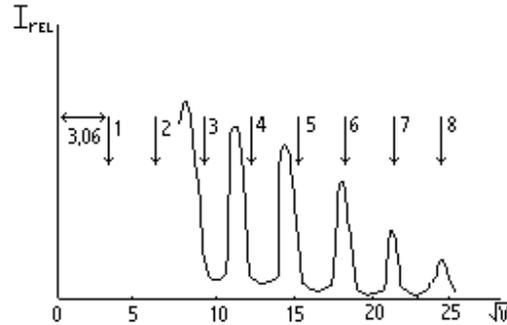


Figura 3.2: Intensidad relativa de los electrones reflejados en un monocristal de Ni vs  $\sqrt{V}$ .

voltios), conocemos que en las distintas capas atómicas paralelas se reflejan las ondas. Las ondas reflejadas sufren el fenómeno de la interferencia y se cumple la siguiente condición de máximo, obtenida por Breg y Bulf:

$$2 d \operatorname{sen}\theta = m \lambda \quad (3.21)$$

donde  $d$  corresponde a la distancia interplanar de la familia de planos que difractan los rayos y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el reflejado.

De acuerdo con la ecuación 3.19, los máximos se deben observar para las diferencias de potenciales que cumplan con la relación:

$$\sqrt{V} = \frac{1,226}{2 d \operatorname{sen}\theta} \quad (3.22)$$

donde  $d$  debe expresarse en nanómetros. En el experimento se observó la curva que aparece en la figura ?? para  $\theta = 80^\circ$  y  $d = 0,203 \text{ nm}$ :

Las flechas indican la posición de los máximos según la ecuación 3.22. Se esperaban los máximos a una misma distancia de  $3,06 V$ . Esto se obtuvo en el experimento para valores de  $m = 6, 7, 8$ . Para valores pequeños de  $m$  se observó cierta desviación.

La explicación de la pequeña desviación de la fórmula 3.22 fue realizada por Bethe, introduciendo un índice de refracción  $\mu$  en el cristal para las ondas de Broglie, mayor que el del vacío. Su origen es la variación del campo eléctrico de un punto a otro en el cristal debido a que los iones positivos en la red cristalina, y los electrones del cristal, no coinciden en el espacio. Se puede demostrar que la ley para los máximos se transforma entonces en:

$$2 d \sqrt{\mu^2 - \cos^2\theta} = m \lambda \quad (3.23)$$

Esta ecuación constituye la base de la teoría dinámica de la interferencia de las ondas de Broglie, creada por Bethe en 1928.

Los mismos Davidson y Germer estudiaron la difracción de las ondas de Broglie electrónicas, utilizando el método de Laue. En este caso, se estudian los rayos que atraviesan el monocristal. Se realiza el experimento variando continuamente la velocidad de los electrones y la posición del colector.

La difracción de otras partículas del micromundo, como son los propios átomos y moléculas (por ejemplo moléculas de  $H_2$  y átomos de helio), también ha sido observada, y se ha confirmado con gran exactitud la ecuación  $\lambda = h/p$ . Los neutrones, que tienen la ventaja de no poseer carga eléctrica y sólo interactuar con los núcleos a través de las fuerzas nucleares, han sido estudiados en cristales de  $NaCl$ .

Todos estos experimentos demuestran la hipótesis de Broglie pero, ¿qué sentido físico tiene esta onda? ¿Cómo está asociada a la partícula?

### 3.1.6. Interpretación estadística de las ondas de Broglie

En los inicios, como se dijo antes, se trató de explicar la dualidad partícula-onda a través de los paquetes de onda, incluso el propio Schrödinger pensaba así.

Posteriormente, se trató de interpretar a la inversa, es decir, suponiendo que existían las partículas y las ondas se generaban por estas. En tal caso, el medio que las partículas conforman tiene que ser suficientemente denso para que surjan las ondas, similar a como ocurre con el sonido. La distancia entre las partículas debe ser entonces muy pequeña con respecto a la longitud de onda. En general, esta condición no se cumple, pero aún si se cumpliera, las propiedades ondulatorias estarían asociados a un sistema de partículas y no a cada una por separado. En la práctica, la interferencia se observa incluso para haces de muy baja intensidad.

Analicemos a continuación la dispersión de electrones que forman un haz tan débil, que se puede seguir la dispersión de cada electrón.

Cuando un electrón pasa por el cristal, la onda de Broglie a él asociada se difracta en varios haces u ondas. No podemos considerar bajo ninguna circunstancia que estos haces están compuestos por fracciones del electrón, este último siempre actúa como un todo y nunca se ha registrado la fracción de un electrón, lo cual manifiesta su *atomismo*. Si se coloca un contador en el camino de la onda difractada, este encuentra a todo el electrón y no una parte de él.

Sin embargo, no podemos concluir que el electrón se encuentra en uno de los haces difractados antes de su registro, pues esto implicaría la no existencia de los otros haces, y por lo tanto no se observarían los fenómenos de

interferencia ni de difracción. El registro de otro electrón, en general, siempre ocurre en otro haz.

Estos razonamientos llevaron a Born a la siguiente **interpretación estadística** de las ondas de Broglie como **ondas de probabilidad**:

*La intensidad de las ondas de materia en un determinado punto del espacio es proporcional a la probabilidad de encontrar la partícula en este lugar.*

Para poder comprobar las propiedades estadísticas o probabilísticas de las partículas es necesario, sin embargo, experimentar no con una partícula sino con muchas de ellas, repitiendo el experimento muchas veces bajo las mismas condiciones. Tiene sentido hablar de estadística exclusivamente para un conjunto de elementos. Esto puede obtenerse bien para un conjunto de elementos que se observan al unísono, o para un mismo elemento que se observa repetidas veces en los subsiguientes momentos de tiempo. De esta manera, se introduce el concepto de **ensemble cuántico**: conjunto de partículas indistinguibles del micromundo, por ejemplo, un conjunto de electrones.

El ensemble cuántico se manifiesta a partir de parámetros macroscópicos que se observan en el experimento, pero es importante señalar que el ensemble es necesario sólo para corroborar las propiedades ondulatorias que son inherentes *a cada partícula por separado*, y no al ensemble en sí mismo.

Explicuemos ahora los fenómenos de la difracción y la interferencia de partículas desde el punto de vista estadístico.

Antes de caer en la lámina que los difracta, los electrones son acelerados por una diferencia de potencial que determina sus longitudes de onda. Este potencial acelerador constituye un parámetro macroscópico que caracteriza a nuestro ensemble cuántico.

Supongamos los electrones se registran por una fotolámina. En qué lugar caerá el electrón en la placa no se puede decir con seguridad, sólo es posible predecir este lugar con determinada probabilidad proporcional a la intensidad de la onda de Broglie. Cada electrón por separado provoca una lucecita en la placa. El conjunto de todas las lucecillas es precisamente lo que conforma el cuadro de difracción, observado en el experimento. Si la intensidad del haz es poca, resulta imposible establecer alguna ley hasta que no haya transcurrido un largo tiempo. Cuando la intensidad es grande, los electrones al caer preferentemente en el lugar de los máximos permiten observar rápidamente el cuadro de difracción.

Para explicar la interferencia, supongamos se tienen dos ondas de Broglie que presentan una diferencia de fase  $\delta$  entre sí:

$$\Psi_1(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad , \quad \Psi_2(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t-\delta(\vec{r}))} \quad (3.24)$$

Al superponerse estas ondas se obtiene la onda resultante  $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_1(\vec{r}, t) + \Psi_2(\vec{r}, t)$ .

De acuerdo con la propuesta de Born, la probabilidad de encontrar una partícula en determinado punto del espacio es proporcional a su intensidad, es decir,  $P(\bar{r}, t) \sim |\Psi(\bar{r}, t)|^2 = \Psi^*(\bar{r}, t) \cdot \Psi(\bar{r}, t)$ .

En nuestro caso, la probabilidad de encontrar determinada partícula en algún punto del espacio será:

$$|\Psi|^2 = (\Psi_1^*(\bar{r}, t) + \Psi_2^*(\bar{r}, t)) \cdot (\Psi_1(\bar{r}, t) + \Psi_2(\bar{r}, t)) = 2 \cdot (1 + \cos\delta) \quad (3.25)$$

El término  $2 \cdot \cos \delta(\bar{r})$  constituye el término de interferencia. Este varía la intensidad, y por ende la probabilidad de encontrar a la partícula, desde 0 hasta 4 en dependencia de la fase  $\delta$ , provocando el patrón de interferencia.

Las interpretaciones estadísticas surgieron en el estudio de los fenómenos moleculares. En la base de estas leyes estadísticas se encuentran las leyes de la dinámica, que rigen el movimiento de las partículas que forman el sistema. Por consiguiente, a partir del conocimiento de las condiciones iniciales de todas las partículas y de sus interacciones entre si, en principio, se podría obtener el comportamiento de un gas si se logran describir las coordenadas y la posición de dichas partículas en cada momento de tiempo  $t$ . En tal sentido, la posición y la velocidad de las moléculas constituyen los **parámetros ocultos** del sistema, es decir, aquellos que no son posibles medir, pero que determinan a la presión, la temperatura y el volumen del gas, magnitudes que caracterizan el estado del gas macroscópicamente.

Se podría suponer que en la base de la descripción estadística de las ondas de Broglie también existen determinadas leyes dinámicas, que rigen determinados parámetros ocultos, y que definen más detalladamente los estados de los sistemas del micromundo. Este punto de vista subsiste en la actualidad pero por ahora no ha conducido a resultados positivos.

Es importante destacar que  $\Psi(\bar{r}, t)$  es una *magnitud compleja*. En la física clásica se utilizan estas representaciones complejas manteniendo el sentido físico sobre las partes reales de las misma. El objetivo allí es puramente simplificar los desarrollos matemáticos. En la física cuántica, la función de onda es compleja por *principio*. Todas las magnitudes que tienen un sentido físico real se expresan utilizando toda la función  $\Psi$  y no una parte de esta. En realidad, se podría trabajar con funciones reales, pero serían necesarias al menos dos funciones, lo cual complicaría el formalismo. No nos debe preocupar que  $\Psi$  sea compleja, pues esta *no* constituye una magnitud observable.

Una partícula libre se describe por una onda plana de Broglie del tipo 3.1. Para este tipo de partícula resulta equiprobable encontrarla en cualquier lugar del espacio y en cualquier instante de tiempo:

$$|\Psi(\bar{r}, t)|^2 = \Psi^*(\bar{r}, t) \cdot \Psi(\bar{r}, t) = \Psi_0^* \cdot \Psi_0 = \text{constante} \quad (3.26)$$

Este resultado es lógico, si tenemos en cuenta que el movimiento es uniforme en el transcurso del tiempo, y el espacio es homogéneo e isotrópico. Si se toma una expresión real del tipo seno o coseno, este resultado no se obtiene.

No obstante, una partícula libre constituye una *idealización*, ninguna partícula se puede mover en el espacio infinito y permanecer deslocalizada sin interactuar con otro ente material. Se impone pues, una generalización de la propuesta de Broglie a todos los tipos de movimientos y campos de fuerzas.

### 3.1.7. La función de onda

Generalizando la onda de Broglie, la descripción completa de una partícula en cualquier tipo de campo de fuerzas debe ser obtenida a partir de una función compleja  $\Psi(\vec{r}, t)$  que denominaremos **función de onda**. En el límite,  $\Psi(\vec{r}, t)$  debe coincidir con la onda plana si la partícula está libre.

La función de onda constituye un *símbolo matemático* y no se encuentra entre las magnitudes observables directamente. Su significado es nuevamente aportar los valores de otras magnitudes que si se observan en el experimento, mediante su interpretación estadística. Como obtener la propia  $\Psi(\vec{r}, t)$  y como expresar con su ayuda las magnitudes observables es objetivo del próximo capítulo de este libro.

De acuerdo con la interpretación de Born,  $\Psi(\vec{r}, t)$  determina la probabilidad relativa de encontrar a la partícula. Dicho así, la función de onda está determinada con la inexactitud de una constante. Esta inexactitud en la definición de  $\Psi(\vec{r}, t)$  se puede eliminar en gran parte si pasamos a la **probabilidad absoluta**.

Supongamos que  $|\Psi|^2 dV$  proporciona la probabilidad absoluta de encontrar una partícula en el elemento de volumen  $dV$ . En este caso,  $\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$  tiene el sentido de la **densidad de probabilidad**. Tal definición de la función de onda mantiene solamente una inexactitud en una constante compleja de módulo 1.

Se cumple ahora la siguiente **condición de normalización**:

$$\int |\Psi|^2 dV = 1 \quad (3.27)$$

donde la integral se toma por todo el espacio, e implica que la partícula se puede encontrar con seguridad en algún lugar del mismo.

Esta condición de normalización no se puede satisfacer si la integral diverge, como ocurre para la onda plana correspondiente a la partícula libre. Pero no hay que preocuparse, la partícula libre como ya se dijo constituye una

idealización. En la realidad, una partícula se encuentra siempre localizada en determinada región del espacio, y entonces es fácil normalizar.

Surge la siguiente pregunta: ¿Por qué trabajar con  $\Psi$  y no con la magnitud observable  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ ?

La respuesta es sencilla:  $\Psi$  es necesaria para poder interpretar las propiedades ondulatorias de las partículas, como se vió antes con la interferencia.

La cuestión aquí es idéntica a cualquier teoría ondulatoria lineal donde se torna válido el **principio de superposición** de las funciones de onda, en la electrodinámica, por ejemplo, son los campos electromagnéticos y no sus intensidades quienes lo satisfacen.

Supongamos  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son funciones de onda que representan dos estados diferentes de una partícula. Se cumple que cualquier combinación lineal con coeficientes constantes  $C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$  representa otra función de onda de la misma partícula y describe un nuevo estado de esta.

La validez de este principio se basa solamente en el acuerdo con el experimento. Constituye este principio una ley de la naturaleza, o simplemente es válido en una aproximación lineal, constituye una pregunta abierta. En el futuro lo consideramos como exacto.

En lo adelante además, nos limitaremos a la mecánica cuántica ondulatoria *no relativista*, pues nos vamos a interesar por la teoría referente a un solo cuerpo. En la relativista, esto es imposible, ya que a altas energías pueden ocurrir creaciones de pares de partículas y antipartículas.

El dualismo partícula-onda se pone de manifiesto como se ha visto en toda la materia. Surge una nueva pregunta: ¿La interpretación estadística de las ondas de Broglie será válida también para la luz?

En el caso de las ondas electromagnéticas, el problema del desplazamiento de las ondas clásicas de los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$  junto al fotón no surge, pues ambas ondas se mueven con la velocidad  $c$ . Sin embargo, supongamos un experimento de difracción de la luz con haces de muy baja intensidad, donde además existan aparatos muy exactos capaces de registrar cada fotón por separado. Resulta que los resultados de la difracción se van a comprobar solamente de forma estadística. En un experimento detallado como este, la teoría de Maxwell conduce solamente a la descripción de los valores medios de magnitudes como la densidad de energía y el flujo luminoso. Cuando no se pretenda observar a cada fotón sino a un gran número de estos, las magnitudes promedios que se miden se obtienen con éxito en la teoría electromagnética clásica. No obstante, en aquellos experimentos que registren a cada fotón, esta teoría resulta limitada.

Para finalizar, veamos la diferencia que existe entre el surgimiento de la mecánica clásica y la física cuántica.

Toda teoría física está compuesta por dos partes que se complementan una con la otra. La primera, es el aparato matemático, y la segunda, el enlace de los símbolos matemáticos con la naturaleza, con la realidad observable. Sin la segunda parte, la teoría es pura matemática y no una ciencia, una ilusión. Sin la primera, no existe una teoría cuantitativa.

La física clásica surgió con la segunda parte. Los símbolos matemáticos fueron creados, y más tarde mejorados a partir del conocimiento de lo que debían aportar, por ejemplo:  $t$ ,  $l$ ,  $m$ , etc. Esto trajo como consecuencia algunas deficiencias iniciales, como fueron los conceptos de espacio y tiempo, enmendados en este siglo con el desarrollo de la teoría de la relatividad.

En el caso de la mecánica cuántica, primero se establecieron las ecuaciones para determinados símbolos, por ejemplo para  $\Psi$ , que no tenían determinado sentido físico. Sólo después se encontró la relación de estos con la realidad.

## Resumen

- La onda de Broglie de una partícula libre corresponde a una onda monocromática plana:  $\Psi(\bar{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\bar{k} \cdot \bar{r} - \omega t)}$
- Relaciones entre las magnitudes corpusculares y ondulatorias:  $E = \hbar\omega$ ,  $\bar{p} = \hbar\bar{k}$
- La onda de Broglie no viaja con su partícula asociada,  $v_f > c$ . La velocidad de fase sólo tiene un significado simbólico.
- La velocidad de grupo de un conjunto de ondas de Broglie es igual a la velocidad de la partícula.
- La interpretación de una partícula a través de un paquete de ondas de Broglie es insostenible debido a la dispersión inherente a las ondas que lo componen.
- La difracción y la interferencia de las ondas de Broglie constituyen las pruebas experimentales de la existencia de estas ondas.
- La onda de Broglie es una onda de probabilidad. Su intensidad en un determinado punto del espacio es proporcional a la probabilidad de encontrar la partícula en este lugar.
- El ensemble cuántico es necesario para corroborar las propiedades ondulatorias de las partículas que son inherentes a cada partícula por separado, y no al ensemble en sí mismo.

- La descripción completa de una partícula en cualquier tipo de campo de fuerzas es obtenida a partir de una función compleja  $\Psi(\vec{r}, t)$  denominada función de onda. Esta función satisface el principio de superposición:  $C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$  - nuevo estado de la partícula.
- La magnitud  $\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$  proporciona la densidad de probabilidad que satisface la condición de normalización  $\int \rho dV = 1$ .
- El dualismo partícula-onda es inherente a toda la materia.

### 3.2. Relaciones de indeterminación

- Relación de indeterminación de Heisenberg para la coordenada y el momentum.
- Interpretación física de  $\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar$ . Crítica al agnosticismo. Análisis de los casos extremos.
- Las relaciones de indeterminación como relaciones universales. Ejemplos de la imposibilidad de medir  $x$  y  $p$  al unísono en el micro-mundo.
- Relación entre la medición y el principio de indeterminación. Principio de complementariedad.
- Relación de indeterminación para la energía y el tiempo.
- Complementariedad y causalidad

La dualidad partícula-onda constituye una propiedad inherente a toda la materia y no sólo a la luz.

La interpretación estadística de Max Born puso fin a expresiones del tipo: “al electrón está asociada una onda”. En este tipo de expresiones está implícita la tendencia de ver al electrón como una partícula clásica.

La onda de DeBroglie no constituye una onda que viaja con la partícula, la onda y la partícula son un único objeto de la naturaleza, y la realidad es tal, que este ente material manifiesta al mismo tiempo propiedades de onda y de corpúsculo. Cuando se habla de la onda de Broglie electrónica se está hablando del “electrón” y nada más.

La dualidad partícula-onda nos conduce por otro lado a una nueva situación con respecto a la exactitud con que pueden ser medidas determinadas magnitudes al mismo tiempo, dificultad que no existe en la física clásica. En la mecánica clásica, el estado de un punto material en cada momento de tiempo

$t$  puede ser caracterizado por su posición y momentum lineal. Sin embargo, esto no ocurre así para una partícula del micromundo.

Nunca se puede afirmar que en determinado punto del espacio la longitud de onda es igual a  $\lambda$ , sin conocer nada acerca de los otros puntos del espacio por donde se propaga la onda.  $\lambda$  es una característica de toda una sinusoide, y esta es una curva periódica infinita. Si se toma una pequeña porción del espacio, sin tener en cuenta toda la curva se pierde la principal característica de la sinusoide: su *periodicidad*. Por ende, para dimensiones menores que  $\lambda$ , el concepto de longitud de onda carece de sentido. De forma totalmente análoga ocurre con la frecuencia, para intervalos muy pequeños de tiempo el concepto de frecuencia carece de sentido. Por lo tanto, expresiones del tipo:  $\lambda$  en determinado punto  $x$  u  $\omega$  en determinado momento  $t$  no tienen sentido alguno.  $\lambda$  no es una función de  $x$ , ni  $\omega$  es función del tiempo.

Si tomamos en consideración ahora las relaciones de Broglie 3.2, podemos concluir que para las partículas del micromundo el momentum no puede ser definido en un punto, y la energía no puede ser definida en un instante  $t$ .

### 3.2.1. Relación de indeterminación de Heisenberg para la coordenada y el momentum

Comencemos analizando una formación puramente ondulatoria, sin preocuparnos por el momento de la naturaleza de la misma.

Supongamos disponemos de un conjunto de ondas con diferentes amplitudes, de forma tal que en los límites de un segmento  $\Delta x$  las ondas se refuerzan, mientras que fuera de este se atenúan. Un ejemplo de este tipo de formación ondulatoria puede ser un *paquete de ondas gaussiano*:

$$\Psi(x) = e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\xi^2}} \quad (3.28)$$

$\Psi(x)$  es la suma de todas las sinusoides. Como se puede apreciar en la figura 3.3 la intensidad de este paquete se concentra en un intervalo  $\Delta x = 2\xi$  alrededor del punto  $x_0$ . Por supuesto esto ocurre para un instante de tiempo  $t$ , y se ha tomado un paquete unidimensional en aras de simplificar nuestros razonamientos.

Para conocer la composición espectral de nuestro paquete de ondas hagamos una representación del mismo a través de una integral de Fourier:

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k) e^{ikx} dk \quad (3.29)$$

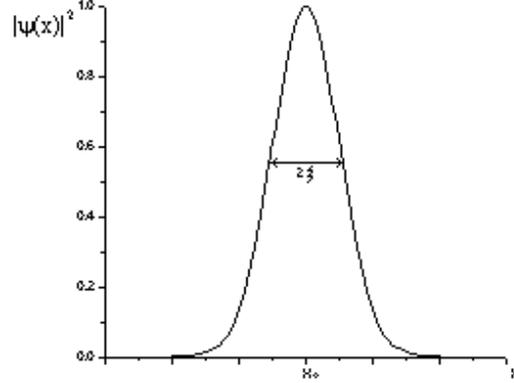


Figura 3.3: Paquete de ondas gaussiano.

La expresión 3.29 representa al paquete de ondas como una superposición lineal de las ondas elementales  $e^{ikx}$ , las cuales tienen bien definido su vector de ondas  $k$ , perteneciente al intervalo  $(-\infty, \infty)$ . Veamos que sucede con la magnitud  $C(k)$  que indica la participación de cada onda en el conjunto. Del análisis matemático conocemos:

$$\begin{aligned}
 C(k) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\xi^2}} e^{-ikx} dx \\
 &= \frac{e^{-(ikx_0 + \frac{1}{2}\xi^2 k^2)}}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{x-x_0}{\sqrt{2\xi}} + \frac{i\xi k}{\sqrt{2}}\right)^2} dx = \frac{e^{-(ikx_0 + \frac{1}{2}\xi^2 k^2)}}{\sqrt{2\pi}} \xi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \\
 C(k) &= \frac{\xi e^{-(ikx_0 + \frac{1}{2}\xi^2 k^2)}}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\xi e^{-ikx_0}}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2 k^2} \tag{3.30}
 \end{aligned}$$

La ecuación 3.30 implica que la magnitud  $C(k)$  también se comporta como un paquete de forma gaussiana, en el espacio de los vectores de onda  $k$ . El mismo se distribuye en la vecindad del valor  $k_0 = 0$  con un ancho  $\Delta k = 2/\xi$ , como se muestra en la figura 3.4

Podemos considerar entonces que  $C(k)$  representa la densidad probabilidad en el espacio de los vectores de onda, similar a la interpretación que se le dió a  $\Psi(x)$  en el espacio de configuraciones.

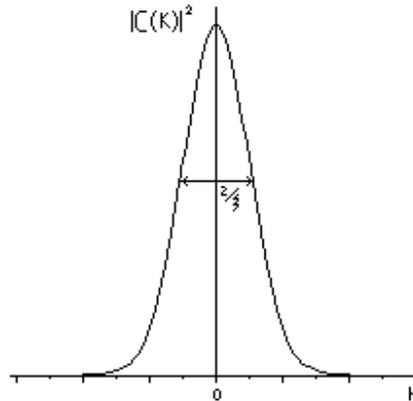


Figura 3.4: Composición espectral del paquete de ondas gaussiano.

Se puede obtener una distribución similar respecto a un valor  $k_0 \neq 0$  si se toma inicialmente el paquete  $\Psi(x) = e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\xi^2} + ik_0x}$ .

Multiplicando ahora los segmentos donde ambos paquetes se refuerzan, obtenemos:

$$\Delta x \cdot \Delta k \sim 1 \quad (3.31)$$

Podemos concluir que si la longitud de un paquete de ondas es igual a  $\Delta x$ , los vectores de onda  $k$  necesarios para su formación no pueden estar dados en un intervalo  $\Delta k$  tan pequeño como se quiera, el mínimo ancho de este intervalo viene dado por la relación:

$$\Delta x \cdot \Delta k \gtrsim 1 \quad (3.32)$$

Esta relación es puramente ondulatoria y constituye un hecho experimental bien conocido en las señales de radio. La misma implica que en una señal corta de radio ( $\Delta x$  pequeño) aparecen con suficiente intensidad las ondas monocromáticas que la componen con diferentes valores de  $k$ , y la recepción de esta señal puede ser efectuada por receptores sintonizados en varias frecuencias. Por el contrario, una señal monocromática, es decir, muy cercana a un valor dado  $\lambda$  ( $\Delta k$  pequeño), tiene que conformar un paquete de grandes dimensiones espaciales  $\Delta x$ .

Llevemos este análisis a las ondas de Broglie y analicemos un *paquete de ondas de probabilidad*.

Recordemos que este paquete de onda *no* es la partícula como se aclaró en el epígrafe anterior. No obstante, las ondas de probabilidad no están ex-

entas de poder formar tales agrupaciones. De acuerdo con la interpretación estadística, la probabilidad de encontrar la partícula será distinta de cero solamente en los límites del paquete. La única partícula que está descrita por una función de onda monocromática es la partícula libre. Las otras funciones de onda admiten un análisis espectral a través de la integral de Fourier como el realizado anteriormente. La relación 3.32 es por consiguiente válida y para las ondas de Broglie.

El vector de ondas  $\bar{k}$  está relacionado con el momentum de la partícula según la ecuación  $\bar{p} = \hbar \bar{k}$ . Un momentum específico para el paquete por supuesto no existe. Existe un conjunto de momentum que varían en el intervalo  $(\bar{p}, \bar{p} + \Delta\bar{p}) = \hbar \cdot (\bar{k}, \bar{k} + \Delta\bar{k})$ . No se puede saber que valor de  $\bar{p}$  se obtendrá al efectuar la medición en el paquete. En el mejor de los casos, se puede conocer la probabilidad de determinado valor, que evidentemente está relacionada con la magnitud  $|C(\bar{k})|^2$ .

Utilizando la relación entre  $\bar{k}$  y  $\bar{p}$ , y la ecuación 3.32, arribamos a la siguiente expresión:

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar \quad (3.33)$$

Esta relación se conoce como **principio de indeterminación de Heisenberg** para la coordenada y el momentum. La misma fue propuesta por Heisenberg en 1927, y constituyó un paso muy importante en la comprensión del micromundo.

### 3.2.2. Interpretación física del principio de indeterminación de Heisenberg

La ecuación 3.33 determina el límite en la exactitud de las magnitudes  $\Delta x$  y  $\Delta p$ , con el cual se puede caracterizar una partícula del micromundo de forma *clásica*, es decir, a través de sus coordenadas y momentum (la caracterización cuántica se da a través de la función de onda!). La misma indica que mientras más exacta es la determinación de  $x$  menor es la exactitud de su valor  $p$ , y viceversa.

No debemos sin embargo, dar a la ecuación 3.33 una interpretación agnóstica, es decir, suponer que la partícula en cada instante  $t$  tiene sus valores determinados  $x$  y  $p$ , pero nosotros por principio no podemos conocerlos. El significado verdadero de la ecuación 3.33 consiste en que en la naturaleza objetivamente no existen estados de las partículas con valores exactamente determinados de las variables  $x$  y  $p$ . La causa de esto es la dualidad partícula-onda inherente a toda la materia.

Particularmente interesantes son los casos extremos:

1) No existe indeterminación por el momentum ( $\Delta p = 0$ ).

Este es el caso de una onda monocromática plana. De acuerdo con la ecuación 3.33,  $\Delta x = \infty$ , y por lo tanto no se puede decir nada acerca de la localización de la partícula.

Este resultado fue visto en la sección anterior donde se demostró que para la partícula libre existe igual probabilidad de encontrarla en cualquier lugar del espacio.

2) No existe indeterminación por la coordenada ( $\Delta x = 0$ ).

Ahora,  $\Delta p = \infty$  y la función de onda se concentra en un punto. La localización de la partícula está bien determinada, pero sobre el momentum no podemos decir nada, todos los valores de  $p$  son equiprobables.

### 3.2.3. Las relaciones de indeterminación como relaciones universales

La relación 3.33 es válida solamente en el orden de magnitud. Una demostración rigurosa utilizando los valores medios  $\langle x \rangle$  y  $\langle p \rangle$ , y definiendo las indeterminaciones  $\Delta x$  y  $\Delta p$  a través de las desviaciones cuadráticas medias de estas magnitudes, nos conduce a la relación exacta de indeterminación de Heisenberg:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar\hbar}{2} \quad (3.34)$$

En general, las relaciones de indeterminación son válidas para cualquier par de variables conjugadas  $q_i$  y  $p_i$ , cumpliéndose:

$$\Delta q_i \cdot \Delta p_i \geq \frac{\hbar\hbar}{2} \quad (3.35)$$

En particular,  $q_i$  podría ser  $y, z, \theta$ ; y  $p_i$  sería entonces  $p_y, p_z$  y  $L = p_\theta$ .

Las relaciones de indeterminación son relaciones *universales* y por lo tanto pueden ser aplicadas también a los objetos macroscópicos. Sin embargo, veamos que ocurre en estos casos.

Tomemos una pequeña bola de masa  $= 1 \text{ kg}$ . Determinemos la posición de la misma con una exactitud igual a  $10^{-10} \text{ m}$ , es decir con una exactitud de las dimensiones de los átomos. El orden de magnitud que se obtiene para la indeterminación del momentum, y la correspondiente indeterminación en la velocidad, serán entonces

$$\Delta p \sim \frac{\hbar\hbar}{\Delta x} = 6,63 \cdot 10^{-24} \text{ kg} \frac{m}{s} \quad \Rightarrow \quad \Delta v = \frac{\Delta p}{m} \sim 6,63 \cdot 10^{-24} \frac{m}{s} \quad (3.36)$$

Esta exactitud no es alcanzable por ninguna medición en la actualidad, y por lo tanto cualquier desviación de un movimiento clásico respecto al principio de indeterminación esta fuera de los límites alcanzables experimentalmente.

Una situación totalmente distinta es la que presenta un electrón en el átomo. Tomemos por ejemplo al átomo de hidrógeno y al electrón en la *primera órbita*. Para que tenga sentido hablar de una órbita es necesario que la indeterminación  $\Delta r$  sea mucho menor que el radio mismo de la órbita  $r_1 = \hbar^2/me^2$ . Sin embargo, la indeterminación por el momentum radial es:

$$\Delta p_r \sim \frac{\hbar\hbar}{\Delta r} \gg \frac{\hbar\hbar}{r} = p_r \quad (L = 1 \cdot \hbar = p_r \cdot r) \quad (3.37)$$

Esta expresión indica que  $\Delta p_r$  resulta superior al propio valor del momentum. De forma similar, se cumple para los otras órbitas de Bohr, siempre y cuando el número  $n$  no sea muy grande. En estas condiciones no tiene sentido hablar del movimiento del electrón por una órbita clásica. En consecuencia, en la mecánica cuántica debemos rechazar el concepto de trayectoria.

Las relaciones de indeterminación se manifiestan en cualquier intento de medir exactamente la posición o el momentum de una partícula. Todo intento de aumentar la exactitud en el valor de la posición se refleja en una disminución de la exactitud en el momentum, y viceversa. Ilustremos esto con algunos ejemplos.

#### 1) Utilización de un diafragma.

Supongamos el movimiento de un electrón se describe por una onda monocromática plana de Broglie. En este estado el electrón tiene bien definido el valor de su momentum, sin embargo, su coordenada está completamente indeterminada. Para determinar esta última se interpone una pared con un pequeño diafragma de dimensiones  $d$ .

Si el electrón pasa el orificio, en el plano coincidente con la pared la coordenada  $x$  está determinada con exactitud  $\Delta x \sim d$ . A su vez, como resultado de la difracción, la función de onda del electrón cambia:  $\Psi$  tendrá máximos y mínimos. El electrón podrá ser encontrado en aquellos puntos donde  $\Psi \neq 0$ . Prácticamente todo el campo ondulatorio se concentra en los límites del máximo central. Su ancho angular puede ser considerado igual a  $2\theta$ , y recordemos se cumple la condición de máximo central  $d \cdot \text{sen } \theta = \lambda$ .

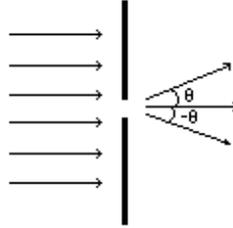


Figura 3.5: Difracción de una onda monocromática plana de Broglie en un diafragma.

Ignorando las otras componentes del campo ondulatorio, podemos considerar que la indeterminación que aparece en el momentum  $p_x$  es  $\Delta p_x \sim p \cdot \text{sen } \theta$ . Efectuando la multiplicación  $\Delta x \cdot \Delta p_x$ , y tomando en cuenta que  $p = h/\lambda$  obtenemos  $\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim h$ , que está en concordancia con el principio de indeterminación de Heisenberg.

Mientras menor es el diafragma, más se gana en la exactitud de la medición de la coordenada, pero se pierde en la exactitud del valor del momentum.

Debemos señalar que para dimensiones  $d < \lambda$ , el campo ondulatorio al pasar por el orificio deja de ser homogéneo y se amortigua rápidamente a una distancia incluso menor que  $\lambda$ . En este caso, la valoración de  $\Delta p_x$  deja de ser válida, no obstante, la relación de indeterminación se mantiene.

## 2) Utilización de un microscopio.

Supongamos un electrón está siendo observado a través de un microscopio. Para determinar su posición este es iluminado con luz monocromática de longitud de onda  $\lambda$ . Según caiga el fotón en la fotolámina se juzga sobre la posición de la partícula.

Cuando la partícula es iluminada por el haz de luz, esta última se difracta y se observan anillos oscuros y claros, con un centro muy claro. Para un fotón no se observa ningún cuadro de difracción, pero el fotón con mayor o menor probabilidad caerá en uno de los anillos, donde la intensidad del campo es distinto de cero. Prácticamente, la mayoría de los fotones caen en el centro y podemos despreciar los restantes anillos. El radio  $R$  del centro se puede aproximar como  $R \approx \lambda/\beta$ . La inexactitud  $\Delta x$  del electrón en la superficie de observación se puede obtener de la condición para los senos de Abe  $R\beta = \Delta x \cdot \text{sen } \alpha$ , y sustituyendo a  $R$  se obtiene  $\lambda = \Delta x \cdot \text{sen } \alpha$ . Para valores pequeños de la longitud de onda  $\lambda$ , con más exactitud se mide la posición de la partícula.

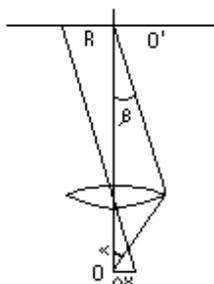


Figura 3.6: Experimento de Heisenberg con el microscopio.

Por otra parte, al dispersarse el fotón de acuerdo con el efecto Compton, el electrón recibe un impulso de rechazo, que trae un aumento no controlable del momentum del orden  $\Delta p_x \sim h/(\lambda \cdot \text{sen } \alpha)$ . Para menores longitudes de onda, mayor es  $\Delta p_x$ . Multiplicando ambas inexactitudes se obtiene:  $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$ .

### 3.2.4. Relación entre la medición y el principio de indeterminación

Las dos situaciones vistas anteriormente, y muchas otras que se podrían analizar, nos llevan a las siguientes conclusiones que diferencian sustancialmente el proceso de medición en el micromundo de las mediciones clásicas:

- I. Existe un límite en la exactitud de las mediciones, que es consecuencia de la naturaleza de las partículas. El mismo no puede ser superado con el mejoramiento de los instrumentos, ni de los métodos de medición. El principio de indeterminación establece estos límites.
- II. La interacción entre los objetos macroscópicos de medición, “los instrumentos”, y las micropartículas en el tiempo de medición no puede ser disminuida todo lo que se quiera. Si se mide, por ejemplo, la coordenada, esto trae inevitablemente un cambio no controlable en el estado inicial de la partícula, y como consecuencia una indeterminación en el valor del momentum. Lo mismo ocurre con la coordenada, si se mide el momentum. En fin, la introducción del instrumento de medición siempre trae consigo un *cambio en el estado del sistema cuántico*, siendo además la perturbación en determinado sentido *no controlable*: cuál será el estado después de la medición no se conoce con exactitud, sólo se puede conocer la probabilidad del nuevo estado. Debemos notar que en las mediciones clásicas también hay interacción, sólo que se pueden

hacer despreciables respecto a lo que se mide. La perturbación impredecible e incontrolable que experimenta el sistema por parte del instrumento de medición siempre es finita y tal que, satisface el principio de indeterminación de Heisenberg.

- III. En el nivel microscópico no se puede establecer un límite riguroso entre el fenómeno que se analiza y el instrumento que se utiliza para su observación, diferencia que establece nuestra representación de la observación. Sólo se logra tal definición entre instrumento y objeto, cuando la magnitud del cuanto  $h$  puede ser despreciada, y por tanto son válidas las representaciones clásicas. La causa de esto es nuevamente la interacción a la que hicimos referencia arriba. Por tal razón, los resultados de las observaciones, obtenidas bajo diferentes condiciones, no pueden ser unidas en un único cuadro del fenómeno, estas deben verse complementándose unas con otras. Solamente el conjunto de los resultados de diferentes experimentos puede darnos información acerca de los objetos del micromundo.

Con relación a lo anterior podemos ver que en el micromundo los fenómenos se manifiestan a través de elementos que se complementan, los cuales son determinados a través de experimentos que se excluyen unos con otros. Un par de tales elementos son la coordenada y el momentum. Se acostumbra a denominarlos como **variables complementarias**.

Podemos formular el siguiente **principio de complementariedad**: *La descripción de las propiedades físicas de objetos del micromundo en un lenguaje clásico necesariamente utiliza pares de variables que se complementan, cumpliéndose que cuando un elemento del par se determina de forma exacta, el otro es determinado de forma inexacta.*

De este principio se deduce que todas las variables cuánticas *no* pueden ser determinadas con una exactitud ideal. Dos variables dinámicas son **observables** si estas pueden ser medidas en forma exacta al mismo tiempo. Al conjunto de tales variables se le denomina **conjunto completo de observables**, cuando cualquier variable que pueda ser medida se expresa a través de estas.

Un ejemplo típico lo constituyen las tres coordenadas cartesianas  $x, y, z$ ; o las tres componentes del momentum  $p_x, p_y, y p_z$ ; en el caso de una partícula libre. La medición de uno de los dos conjuntos de variables de este tipo proporciona el máximo de información posible de nuestro sistema cuántico, por lo tanto, conforman dos posibles conjuntos completos de observables. Como se verá más adelante, a tales conjuntos corresponden determinadas funciones de onda que caracterizarán los estados del sistema de una u otra forma.

Una consecuencia importante del principio de indeterminación de Heisenberg es la imposibilidad de encontrar una partícula del micromundo en reposo absoluto. En efecto, para medir la velocidad  $v$  de una partícula es necesario determinar dos posiciones  $x_1$  y  $x_2$  en dos instantes cercanos de tiempo  $t_1$  y  $t_2$ . A continuación debemos calcular el límite de la magnitud  $(x_2 - x_1) / (t_2 - t_1)$  cuando  $t_1 \rightarrow t_2$  y así obtener su velocidad instantánea. Sin embargo, tal método no resulta conveniente ya que se requiere de las mediciones exactas de  $x_1$  y  $x_2$ , lo cual varía el momentum de la partícula. En el caso de una partícula en reposo, esta dejaría de estarlo, pues  $v$  dejaría de ser cero.

En la mecánica cuántica no tiene sentido dividir la energía total en cinética y potencial. La energía cinética depende de las componentes del momentum lineal, mientras que la energía potencial depende de las coordenadas, magnitudes que no se pueden medir al unísono.

### 3.2.5. Relación de indeterminación para la energía y el tiempo

Analicemos la relación puramente ondulatoria, análoga a la ecuación 3.32, que existe entre el tiempo y la frecuencia:

$$\Delta t \cdot \Delta \omega \gtrsim 1 \quad (3.38)$$

Esta relación indica que un proceso ondulatorio, acotado en el tiempo, no puede ser monocromático. Si el proceso se extiende en el tiempo  $\Delta t$ , la inexactitud en la determinación de la frecuencia  $\omega$  de las ondas que lo componen, satisface la relación anterior.

Tomando en cuenta la relación de Broglie  $E = \hbar\omega$ , obtenemos **la relación de indeterminación de Heisenberg** para el tiempo y la energía:

$$\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim \hbar \quad (3.39)$$

La relación 3.39 se puede obtener también del principio de indeterminación 3.33 para la coordenada y el momentum. Supongamos se tiene un paquete de ondas de longitud  $\Delta x$ , que se mueve con una velocidad de grupo  $v$  por el eje  $x$ . El instante de tiempo  $t$  del paso del paquete por el punto  $x$  no está determinado de forma exacta, la indeterminación de este momento es del orden  $\Delta t \approx \Delta x/v$ . Por otro lado, para este paquete de ondas existe también una indeterminación por el momentum que genera una indeterminación por la energía:  $\Delta E \approx \frac{\partial E}{\partial p} \Delta p = v \cdot \Delta p$ . Multiplicando las indeterminaciones que aparecen en el tiempo y la energía se obtiene:

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar \quad (3.40)$$

Lo primero que debemos destacar acerca de la relación de indeterminación 3.39 es que difiere en su interpretación física de las relaciones del tipo 3.35, ya que las magnitudes  $q_i$  y  $p_i$  aparecen de manera simétrica en este tipo de relaciones, y son medidas para determinado instante de tiempo  $t$ . Por el contrario, la energía y el tiempo juegan dos papeles bien diferentes: la energía es una variable dinámica, mientras que el tiempo es un *parámetro* del que depende la función de onda que determina el sistema. La relación 3.39 establece la indeterminación de una variable dinámica y el intervalo  $\Delta t$  que caracteriza la evolución temporal del sistema.

Mientras más pequeño es el tiempo de existencia de un sistema ó el tiempo de observación del mismo, con mayor inexactitud se podrá hablar de la energía del estado en el cual se encuentra este sistema. Por el contrario, cuando mayor es este tiempo, con mayor exactitud se determina su energía. Si el estado en cuestión constituye un estado *estacionario*, este existirá un tiempo infinito. Por consiguiente, los estados estacionarios son los únicos que tienen una *energía bien definida*.

Para una partícula inestable, cuyo tiempo de vida es muy corto ( $\sim 10^{-20}$  s) hablar de una determinada energía no tiene sentido, por tal razón, cuando se analizan procesos de desintegración *no* se exige la conservación de la energía.

### 3.2.6. Complementariedad y Causalidad

Las condiciones especiales que existen en la descripción de los fenómenos cuánticos limitan la región de validez del principio de causalidad clásico, también conocido como “determinismo de Laplace”, y explican porque las predicciones de la teoría cuántica tienen necesariamente un carácter estadístico.

En efecto, la causalidad sólo se cumple en un sistema cuántico *aislado*. El estado dinámico de un sistema, en un momento dado, se determina por su función de onda  $\Psi$ . Si se conoce a  $\Psi(t_0)$  en un instante de tiempo inicial  $t_0$ , se podrá obtener a  $\Psi(t)$  luego de solucionar la ecuación de Schrödinger, que estudiaremos más adelante.

Ahora bien, si tratamos de medir una magnitud observable de determinado sistema cuántico, no podemos despreciar la acción del instrumento que siempre es incontrolable e impredecible, o simplemente no se puede distinguir entre el instrumento y el sistema. Ellos forman un nuevo sistema que se representará por una nueva función de onda  $\tilde{\Psi}(t)$ , que depende de las coordenadas del sistema y del instrumento. Cualquier descripción del sistema antiguo a través de  $\Psi(t)$  resulta imposible.

*La introducción del instrumento rompe el enlace causal entre el sistema antes de la medición y después de la medición.*

Esto explica porque sólo se puede predecir con determinada probabilidad en que estado se encontrará el sistema después de la medición. De esta forma, la mecánica cuántica no está capacitada para predecir con exactitud el resultado de un experimento *único*, y sólo puede hacer predicciones estadísticas cuando se trabaja con lo que definimos en el epígrafe anterior como ensemble cuántico.

Estas posiciones diferencian radicalmente la teoría cuántica de la clásica, donde todas las variables dinámicas se determinan exactamente en cualquier instante de tiempo. Las variables dinámicas cuánticas se determinan considerando el principio de indeterminación entre los pares de variables complementarias, de forma tal que sus evoluciones temporales están determinadas sólo parcialmente. Cuanto nos impacte o parezca increíble esta limitación que impone el principio de indeterminación, no es importante, ya que no entra en contradicción ni con un sólo hecho experimental.

## Resumen

- Principio de indeterminación de Heisenberg para la coordenada y el momentum:  $\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar$
- Las relaciones de indeterminación son universales.
- El principio de indeterminación establece límites en las mediciones que no pueden ser superados con el mejoramiento de los instrumentos o los métodos de medición. La causa de esto es la dualidad partícula-onda inherente a toda la materia.
- La introducción del instrumento de medición siempre trae consigo un cambio en el estado del sistema cuántico, siendo además su perturbación en determinado sentido no controlable. Este rompe además con el enlace causal entre el sistema antes de la medición y después de la medición.
- Principio de complementariedad: La descripción de las propiedades físicas de objetos del micromundo en un lenguaje clásico necesariamente utiliza pares de variables que se complementan, cumpliéndose que cuando un elemento del par se determina de forma exacta, el otro es determinado de forma inexacta.
- Conjunto completo de observables: Grupo de variables dinámicas que pueden ser medidas al mismo tiempo con exactitud, y que permiten expresar cualquier variable medible del sistema.

- Relación de indeterminación de Heisenberg para el tiempo y la energía:  $\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim \hbar$ . Esta relación establece la indeterminación de una variable dinámica, la energía, y el intervalo  $\Delta t$  que caracteriza la evolución temporal del sistema.
- Las predicciones de la teoría cuántica tienen necesariamente un carácter estadístico.

# Capítulo 4

## Mecánica Cuántica Ondulatoria

Los tres primeros capítulos de este libro abarcan los aspectos fundamentales de la llamada teoría cuántica “vieja”. Esta teoría constituyó un avance en la comprensión de los fenómenos interatómicos sin embargo resultó insuficiente, se hizo necesaria la construcción de una teoría mas completa.

La aparición en 1923 del trabajo de Louis de Broglie, acerca de la dualidad partícula-onda como propiedad inherente a toda la materia, motivó el surgimiento de esta nueva teoría en una de sus vertientes, la denominada mecánica cuántica ondulatoria, cuyo principal creador fue Schrödinger, austriaco que dió a conocer sus trabajos en 1926. Otros científicos, como los alemanes Max Born y Pascual Jordan, y el inglés Paul Dirac, realizaron grandes aportes a la teoría ondulatoria.

Este capítulo tiene como principal objetivo introducirnos en esta teoría.

### 4.1. Ecuación de Schrödinger

- Conservación del número de partículas materiales.
- Condiciones generales que se imponen a la ecuación de Schrödinger.
- Ecuación de Schrödinger para la partícula libre.
- Ecuación de Schrödinger para una partícula en un campo escalar.
- Ecuación estacionaria de Schrödinger.
- Ecuación de Schrödinger y la cuantización de la energía.
- Análisis del movimiento de una partícula en un campo unidimensional simétrico.

- Análisis del movimiento de una partícula en un potencial con simetría esférica.

En el capítulo anterior quedo establecido que el movimiento de una partícula tiene que ser descrito de forma general por una función de onda  $\Psi(\vec{r}, t)$ . Esta función tiene un sentido físico probabilístico:  $|\Psi|^2 dV$  representa la probabilidad de encontrar a la partícula en el elemento de volumen  $dV$ . Además, las funciones de onda cumplen con la condición de normalización  $\int |\Psi|^2 dV = 1$  y satisfacen el principio de superposición.

¿Cómo obtener la función de onda? La respuesta a esta pregunta constituye la principal tarea de la mecánica ondulatoria. Estudiar las consecuencias físicas que de esta se derivan en las diferentes condiciones en que se encuentran los sistemas cuánticos son otros de sus principales objetivos. Para encontrar la función de onda debemos aprender a plantear y resolver la ecuación de Schrödinger.

#### 4.1.1. La conservación del número de partículas materiales.

Las propiedades ondulatorias son inherentes no solamente a la luz, sino también a las partículas *materiales* (material no en el sentido más general de materia, sino como denominación que las diferencia de los fotones!). El número de fotones puede cambiar debido a los procesos de absorción y emisión en las situaciones más simples, no ocurriendo lo mismo con los electrones y en general con las otras partículas. La conservación del número de partículas *materiales* no constituye una ley general como demostró Anderson en 1932 con el descubrimiento del positrón. En determinadas circunstancias es posible la aparición de pares de partículas y antipartículas. En concreto, esto puede ocurrir cuando la energía involucrada en el proceso supera la magnitud  $2m_e c^2$  ( $\sim 1\text{MeV}$ ).

La mecánica ondulatoria estudia los procesos en los cuales la ley de conservación del número de partículas *materiales* es válida. Por tal razón, nos limitaremos a fenómenos *no relativistas* donde los movimientos son lentos en comparación con la velocidad de la luz en el vacío. Esto simplifica muchísimo la teoría pues la función de onda dependerá del tiempo y de las coordenadas de las partículas que componen al sistema en estudio. Por ejemplo, para

$$\begin{aligned} 1 \text{ electrón} &\Rightarrow \Psi(\vec{r}_e, t) \\ \text{El átomo de Hidrógeno} &\Rightarrow \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t) \end{aligned}$$

### 4.1.2. Condiciones generales que se imponen a la ecuación de Schrödinger

En la mecánica ondulatoria *se postula* que la función de onda determina completamente el estado dinámico del sistema, es decir, todas las predicciones referentes a las propiedades del sistema en un momento dado  $t$  se obtienen del valor de la función de onda en este instante de tiempo. La principal tarea de la teoría consiste entonces en determinar los valores de la función de onda  $\Psi$  en cualquier instante de tiempo, dada una función de onda  $\Psi_0$  conocida en el momento inicial  $t_0$ . De aquí se desprende entonces la necesidad de una ecuación que determine a  $\Psi$ .

Obviamente esta ecuación no puede ser obtenida por un método deductivo y como toda ecuación de la Física Matemática debe ser *postulada*. La única forma de comprobar su validez es comparando las predicciones teóricas con los resultados del experimento. No obstante, la elección de esta ecuación está limitada *a priori* por algunas condiciones que se infieren de las propiedades impuestas a  $\Psi$ :

1. La ecuación de Schrödinger tiene que ser lineal y homogénea.

Esta condición garantiza el cumplimiento del principio de superposición. En otras palabras, si  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son soluciones de la ecuación, y por lo tanto corresponden a estados del sistema en estudio, la combinación lineal  $C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$  tiene que ser también solución de la ecuación y corresponder a un nuevo estado del sistema.

2. La ecuación debe ser diferencial de primer orden respecto al tiempo.

En tal caso, el conocimiento de  $\Psi$  en el momento inicial resulta suficiente para determinar dicha función posteriormente.

3. Debe cumplirse el principio de correspondencia.

Según este principio, visto anteriormente en el segundo capítulo, las predicciones de la teoría cuántica deben coincidir con las de la mecánica clásica en las regiones donde esta última es válida. Esto implica que la ecuación debe formalmente parecerse a alguna de las ecuaciones de la mecánica clásica, por ejemplo, a las de Newton o de Maxwell. Concretamente, ella debe ser válida para cualquier tipo de movimiento y puede sólo depender de constantes universales como es  $h$ . Además, si existe dependencia de la masa y el momentum de las partículas que componen el sistema, así como de los campos de fuerza, estas magnitudes deben aparecer en forma general.

### 4.1.3. Ecuación de onda para la partícula libre

En el caso del movimiento de una partícula libre, es decir, sin la presencia de campos de fuerza externos, una de las soluciones de la ecuación de Schrödinger debe ser la onda plana de Broglie.

Derivemos dos veces por la variable  $x$  la expresión  $\Psi = C e^{i(\bar{k}\bar{r}-\omega t)}$ , obtenemos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = ik_x \Psi, \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -k_x^2 \Psi \quad (4.1)$$

Relaciones similares se obtienen al derivar dos veces por las variables  $y$  y  $z$ . Sumando las segundas derivadas encontramos:

$$\Delta \Psi \equiv \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -k^2 \Psi = -\frac{p^2}{\hbar \hbar} \Psi \quad (4.2)$$

La ecuación 4.2 constituye una ecuación diferencial de segundo orden en derivadas parciales para  $\Psi$ , pero no es la ecuación que buscamos. En efecto, para obtener 4.2 se supuso a  $p$  constante, por lo tanto, esta ecuación describe un movimiento concreto para un valor dado del momentum lineal.

Derivemos a  $\Psi$  por la variable temporal una vez:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega \Psi = -i \frac{E}{\hbar \hbar} \Psi \quad (4.3)$$

La ecuación 4.3 tampoco es la ecuación de Schrödinger ya que describe el movimiento de la partícula libre con determinada energía cinética  $E$ .

Recordemos ahora que estamos estudiando movimientos no relativistas, para los cuales se cumple la relación clásica entre la energía cinética y el momentum lineal siguiente:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (4.4)$$

Dividiendo la ecuación 4.3 por la ecuación 4.2, y tomando en cuenta a la ecuación 4.4 obtenemos:

$$\frac{\Psi_t}{\Delta \Psi} = \frac{iE}{\hbar \hbar} \cdot \frac{\hbar \hbar^2}{p^2} = \frac{i\hbar \hbar}{2m} \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar \hbar^2}{2m} \Delta \Psi \quad (4.5)$$

Esta ecuación no se refiere a ningún movimiento concreto de una partícula. La misma satisface las condiciones 1 y 2 exigidas anteriormente, y tiene una analogía formal con la ecuación clásica 4.4. En principio, esta ecuación representa el análogo clásico de 4.4 si relacionamos a las magnitudes clásicas  $E$  y  $\bar{p}$ , con los operadores diferenciales  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  y  $-i\hbar \nabla$  respectivamente:

$$E \Leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \bar{p} \Leftrightarrow -i\hbar \nabla \quad (4.6)$$

Sobre las relaciones entre las magnitudes físicas de la mecánica clásica y las magnitudes correspondientes en la mecánica cuántica retornaremos en el próximo epígrafe.

Finalmente, postularemos que la ecuación 4.5 describe todos los movimientos de una partícula libre de masa  $m$  en el espacio libre, y es por lo tanto **la ecuación de Schrödinger** de la mecánica cuántica ondulatoria **en ausencia de campos de fuerza**.

#### 4.1.4. Ecuación de onda para la partícula en un campo escalar

Generalicemos la ecuación 4.5 para el caso de un campo de fuerza potencial que se caracteriza por una función o energía potencial  $U(\bar{r})$ . La única fuerza no potencial que aparece en la física atómica es la magnética, y por tal razón requiere un análisis posterior.

En la mecánica clásica la energía de una partícula bajo estas circunstancias viene dada por la ecuación:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(\bar{r}) \quad (4.7)$$

Siguiendo un razonamiento similar al anterior de buscar una analogía formal con la ecuación clásica 4.7, y teniendo en cuenta que  $U(\bar{r})\Psi$  tiene las mismas dimensiones que  $i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$  (dimensiones de la energía), podemos esperar que sumando simplemente el término  $U(\bar{r})\Psi$  a la ecuación 4.5 se obtiene la ecuación que buscamos:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(\bar{r})\Psi \quad (4.8)$$

La ecuación 4.8 es precisamente la ecuación que se *postula* en la mecánica cuántica ondulatoria para describir los movimientos de una partícula de masa  $m$  en presencia de un campo escalar  $U(\bar{r})$ .

Debemos notar que en la ecuación 4.8 la función  $U(\bar{r})$  se ha tomado como en la mecánica clásica, es decir, como una función localizada en cada punto  $\bar{r}$ , y por consiguiente con un valor bien definido. Sin embargo, la naturaleza dual de la partícula en el micromundo trae consigo la indeterminación por el par de variables complementarias  $\bar{r}$  y  $\bar{p}$ . Esta dualidad está presente de forma indirecta en la ecuación anterior y como se analizará en el próximo epígrafe, la relación 4.6 obtenida para el momentum esclarecerá este aspecto.

### 4.1.5. Ecuación de Schrödinger estacionaria

Una importancia particular tienen en la mecánica cuántica los estados estacionarios, aquellos en los cuales las magnitudes físicas observables no varían en el transcurso del tiempo. Debemos señalar que la propia función  $\Psi$  no constituye una magnitud observable, no obstante, las observables se obtienen de  $\Psi$  por determinadas reglas estadísticas, que estudiaremos también en el próximo epígrafe, y deben permanecer invariables con respecto a  $t$ . Un ejemplo de magnitud observable es la densidad de probabilidad  $\rho = |\Psi|^2$ .

Teniendo en cuenta la estructura de la ecuación 4.8, donde la dependencia espacial aparece a la derecha mientras que la temporal se encuentra a la izquierda, podemos proponer la solución de 4.8 en variables separadas:

$$\Psi(\bar{r}, t) = \psi(\bar{r}) \cdot T(t) \quad (4.9)$$

Sustituyendo en 4.8 obtenemos:

$$\begin{aligned} \psi(\bar{r}) \cdot i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} &= T(t) \cdot \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\bar{r}) \psi \right) \\ \frac{i\hbar T'}{T(t)} &= \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\bar{r}) \psi}{\psi(\bar{r})} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Esta relación depende sólo de  $t$  en el miembro izquierdo y de  $\bar{r}$  en el derecho por tanto, debe ser igual a una constante que denotaremos por  $E$ . Para  $T(t)$  se obtiene:

$$i\hbar \cdot T'(t) - E \cdot T(t) = 0 \quad \Rightarrow \quad T(t) = C e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (4.11)$$

Para  $\psi$  la ecuación es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\bar{r}) \psi = E \psi \quad (4.12)$$

Como se puede apreciar de las ecuaciones 4.9 y 4.11, en el caso de campos de fuerza conservativos donde la función  $U$  es independiente del tiempo, la dependencia de la función de onda es del tipo:

$$\Psi(\bar{r}, t) = \psi(\bar{r}) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (4.13)$$

De acuerdo con la relación 4.6, y del análogo clásico de la ecuación 4.12, la constante  $E$  constituye la energía del sistema y por tanto 4.13 representa a un **estado estacionario**.

Es fácil comprobar que la densidad de probabilidad  $\rho$  no varía con el tiempo:

$$|\Psi|^2 = \psi^*(\vec{r}) \cdot e^{i\frac{E}{\hbar}t} \cdot \psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \psi^*(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (4.14)$$

La ecuación 4.12 que determina a  $\psi(\vec{r})$  se conoce como **ecuación de Schrödinger estacionaria**, y es por supuesto *independiente* del tiempo. Esta ecuación es también lineal y homogénea, por lo que se satisface el principio de superposición. Sin embargo, la superposición de dos estados estacionarios con diferentes energías *no* constituye un nuevo estado estacionario debido a las diferencias en la dependencia temporal de las funciones de onda.

La ecuación estacionaria de Schrödinger permite encontrar todos los estados estacionarios del sistema, no obstante, deben imponerse algunas condiciones complementarias en el infinito y en los puntos singulares del potencial  $U(\vec{r})$  acordes con el significado físico de la función de onda. Esto trae como resultado que en general no todos los posibles valores de la energía sean permitidos, similar a como ocurre con las frecuencias propias de una cuerda con sus extremos fijos. De esta forma, la ecuación 4.12 garantiza la cuantización de la energía y los valores que selecciona corresponden a las energías de los estados estacionarios.

#### 4.1.6. Ecuación de Schrödinger y cuantización de la energía

La cuantización de la energía surge como consecuencia de las condiciones complementarias que se le imponen a la función de onda. La función de onda y sus primeras derivadas espaciales deben ser:

- 1) Funciones continuas.
- 2) Unievaluadas (sí se evalúa por cualquier contorno cerrado  $\psi$  debe retornar a su valor inicial).
- 3) Finitas en todos los puntos del espacio, incluso en aquellos puntos, líneas o superficies donde el potencial  $U(\vec{r})$  es una función discontinua.

Los valores de la energía que resultan seleccionados se denominan **valores propios**, y las correspondientes soluciones se nombran **funciones propias**.

Los valores de  $E$  pueden resultar discretos o continuos en determinados intervalos, se habla entonces de *espectro energético discreto* o *continuo* respectivamente.

En muchos casos, basta con exigir la continuidad de la función y sus primeras derivadas espaciales para garantizar las tres condiciones anteriores.

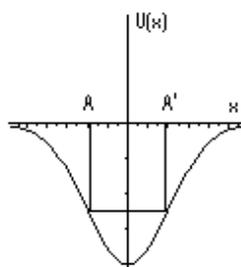


Figura 4.1: Pozo potencial simétrico

#### 4.1.7. Movimiento unidimensional de una partícula de masa $m$ en un campo potencial simétrico $U(x)$

El pozo potencial simétrico que vamos a considerar se muestra en la figura 4.1.

Como podemos observar  $U(x)$  alcanza su valor máximo en los extremos del intervalo,  $x = \pm\infty$ , y su valor en estos puntos corresponde al cero de energía.  $U(x)$  es negativa para cualquier valor de  $x$ . La ecuación 4.12 para el caso de movimiento unidimensional toma la forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - U) \psi = 0 \quad (4.15)$$

La ecuación 4.15 es una ecuación diferencial de orden dos con coeficientes variables, pero *reales*. La ecuación tiene entonces dos soluciones reales que se pueden representar como la combinación lineal de dos soluciones cualesquiera linealmente independientes. Los coeficientes de la combinación en la solución se pueden tomar complejos pero esto no influirá en los valores de  $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ , y por lo tanto tampoco en los resultados físicos que aporta la teoría.

##### I. $E < 0$

Según la física clásica, la partícula no podrá encontrarse en regiones del espacio donde  $U > 0$  ya que la energía cinética  $mv^2/2 = E - U$  no puede resultar negativa. La partícula podrá moverse solamente entre los puntos  $A$  y  $A'$  para los cuales se cumple  $E = U$ . Cuando la partícula alcanza uno de estos puntos retorna y continua su movimiento en sentido contrario. De acuerdo con la física clásica la región fuera del intervalo que determinan los puntos de retorno es inalcanzable.

La ecuación 4.15 tiene solución no trivial dentro de los puntos de retorno clásicos, y fuera de estos debe continuar con soluciones diferentes de cero.

Esto implica que la densidad de probabilidad  $\rho(\bar{r})$  es diferente de cero fuera del intervalo  $[A, A']$ . En la mecánica cuántica existe probabilidad finita de encontrar a la partícula en aquellas regiones inalcanzables desde el punto de vista clásico, donde  $U > E$ . Este resultado es de esperar si tomamos en cuenta que la energía no puede ser dividida en energía cinética y potencial de acuerdo al principio de indeterminación analizado en la clase anterior.

Analicemos ahora los casos asintóticos  $x \rightarrow \pm\infty$ . La ecuación 4.15 se transforma en:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0 \quad (4.16)$$

donde  $\alpha = \sqrt{-2mE/\hbar^2} > 0$ . La solución de la ecuación anterior es:

$$\psi(x) = C_1 e^{-\alpha x} + C_2 e^{\alpha x} \quad (4.17)$$

Para  $x = \infty$ , la función  $e^{\alpha x}$  se torna infinita, mientras que  $e^{-\alpha x}$  mantiene sus valores acotados en cualquier punto  $x$ . De forma análoga para  $x = -\infty$  se intercambian los roles de cada función.

Evidentemente, una solución de la ecuación 4.15 en la región  $x > 0$  se comportará en el infinito como la función  $e^{-\alpha x}$ , y de forma similar las soluciones de 4.15 para  $x < 0$  en el  $-\infty$  se comportarán como  $e^{\alpha x}$ . Supongamos se tienen dos soluciones  $\psi_1$  y  $\psi_2$  que representan a las soluciones de la ecuación en las regiones  $x > 0$  y  $x < 0$  respectivamente, y satisfacen las condiciones asintóticas anteriores. La solución  $\psi(x)$  en todo el intervalo  $(-\infty, \infty)$  puede obtenerse de las condiciones de continuidad de la función y su primera derivada:

$$\psi_1(x) = \psi_2(x) \quad , \quad \frac{d\psi_1(x)}{dx} = \frac{d\psi_2(x)}{dx} \quad \text{en } x = 0 \quad (4.18)$$

Estas condiciones se denominan **condiciones de cosido**. En general, se pueden satisfacer al unísono sólo para determinados valores de la energía, que determinan precisamente los *valores propios* de  $E$ .

Notemos que según la ecuación 4.15,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi \quad (4.19)$$

por lo tanto si  $(E - U) \psi > 0$ , la función  $\psi(x)$  será *convexa*, mientras que para  $(E - U) \psi < 0$ ,  $\psi(x)$  resultará *cóncava*. En los puntos de retorno clásico ( $E - U = 0$ ) y en los ceros de la función ( $\psi(x) = 0$ ) la función de onda presenta siempre *puntos de inflexión*.

Veamos ahora los intervalos de energía por separado.

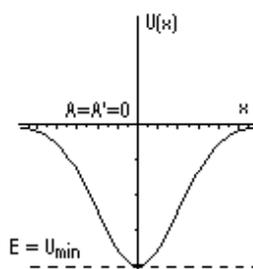


Figura 4.2: Los dos puntos de retorno coinciden en  $x = 0$

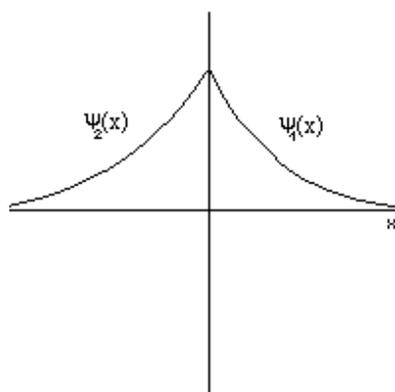


Figura 4.3:  $\psi_1(0) = \psi_2(0)$ .  $\frac{d\psi_1}{dx}|_{x=0} \neq \frac{d\psi_2}{dx}|_{x=0}$ .

a)  $E \leq U_{min}$

Comencemos analizando el caso de la igualdad. En este caso, los dos puntos de retorno coinciden en  $x = 0$ :

$$E - U = U_{min} - U \leq 0$$

Si tomamos a  $\psi_1(\infty) > 0$  y a  $\psi_2(-\infty) > 0$  (el mismo resultado se puede obtener si se suponen estos valores negativos), en estos puntos se cumple que  $(E - U)\psi_1 < 0$  y  $(E - U)\psi_2 < 0$ , lo que implica que ambas  $\frac{d^2\psi}{dx^2} > 0$  en  $x = \pm\infty$ . Las curvas que describen a la función de onda en ambas regiones comienzan a levantarse cuando el  $|x|$  decrece y lo hacen de forma brusca en la vecindad de  $x = 0$  ya que  $(E - U)\psi$  se mantiene negativo hasta tornarse cero como muestra la figura 4.3.

Por otra parte,  $\frac{d\psi_1}{dx} < 0$  y  $\frac{d\psi_2}{dx} > 0$ . Por lo tanto no es posible satisfacer las dos condiciones de cosido impuestas en 4.18.

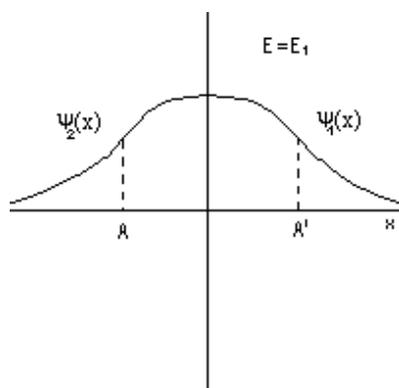


Figura 4.4: Primer valor propio de la energía.

Para valores de  $E$  menores que  $U_{min}$  el análisis anterior conlleva al mismo resultado con la diferencia de que no existen puntos de retorno clásicos ( $E - U < 0$ ).

b)  $E > U_{min}$

Comencemos a aumentar de forma continua la energía.

Debido a la simetría del potencial  $U(x)$ ,  $A$  y  $A'$  se encuentran siempre a la misma distancia de  $x = 0$ , lo que implica que las funciones  $\psi_1$  y  $\psi_2$  tendrán puntos de inflexión simétricos respecto al eje de ordenadas.

Imponiendo la condición de cosido para la función de onda en  $x = 0$ , las funciones  $\psi_1$  y  $\psi_2$  resultan simétricas respecto al eje de ordenadas debido a la simetría del potencial, pero sus tangentes en estos puntos formarán ángulos diferentes de forma general. En la medida que  $E$  aumente, los puntos  $A$  y  $A'$  se alejarán y los ángulos disminuirán hasta que se tornan horizontales las tangentes en  $x = 0$  para ambas funciones, garantizándose así la segunda condición de cosido por la derivada de la función de onda. El valor  $E_1$  correspondiente a esta situación constituye el menor y primer valor propio de la energía.

Con un aumento posterior de la energía, los puntos de retorno se separan aún más y las funciones  $\psi_1$  y  $\psi_2$  comienzan nuevamente a abrirse hacia abajo en la vecindad del punto cero, dejándose de cumplir la condición de continuidad para la derivada. Tomemos ahora en calidad de  $\psi_2$  como solución en la región  $x < 0$  a la función anterior con signo contrario.

Esta función es simétrica a la anterior respecto al eje de las abscisas, y simétrica a  $\psi_1$  con respecto al punto  $x = 0$ . Con el aumento de la energía, el punto de contacto de  $\psi_1$  y  $\psi_2$  con el eje de las ordenadas ocurre en cero

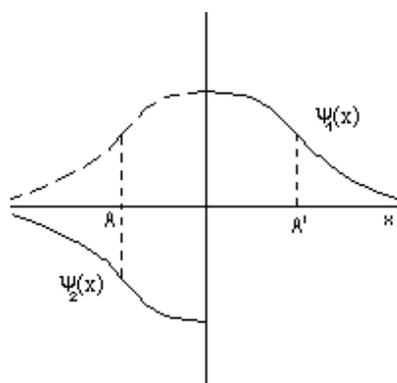


Figura 4.5: Función  $\psi_2$  simétrica a la anterior respecto al eje de las abscisas, y simétrica a  $\psi_1$  con respecto al punto  $x = 0$ .

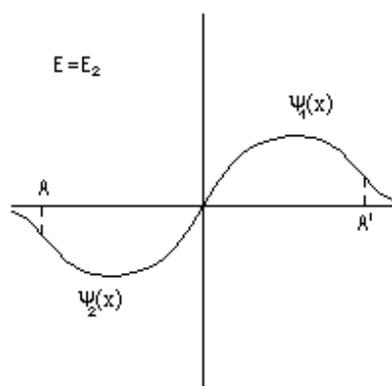


Figura 4.6: Segundo valor propio de la energía.

y se garantizan las dos condiciones de cosido para la función de onda. Esto ocurre para  $E_2$  que corresponderá al segundo valor propio de la energía.

El tercer valor propio se obtiene con un procedimiento análogo, y le corresponde la figura 4.7. Como se puede apreciar de la figura, los ceros de la función de onda corresponden a los nuevos puntos de inflexión.

Continuando este procedimiento se pueden obtener el resto de las funciones y valores propios. Debemos destacar que el número de ceros es siempre una unidad menor  $i - 1$  que el número de orden correspondiente a la energía  $E_i$ .

De esta forma hemos obtenido un espectro *discreto* para las energías  $E < 0$ . Las funciones de onda decrecen asintóticamente de forma exponencial en los extremos del intervalo  $(-\infty, \infty)$ , y podemos entonces afirmar que la

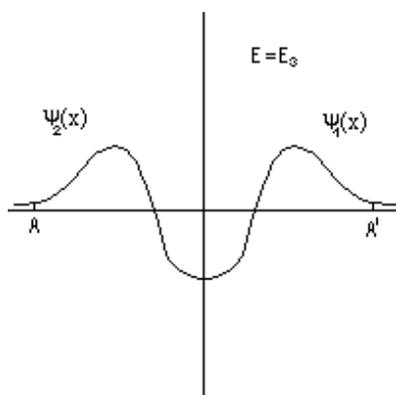


Figura 4.7: Tercer valor propio de la energía.

partícula se encuentra prácticamente en una región acotada del espacio, es decir, su movimiento puede ser considerado *finito*. Este resultado coincide con el de la mecánica clásica, sólo que la partícula cuántica puede encontrarse en regiones fuera de los puntos de retorno clásicos, aunque la probabilidad decrece muy rápidamente en estas regiones.

El número de estados estacionarios depende de la forma que tenga  $U(x)$  y puede ser finito o infinito. Si la profundidad del pozo es muy pequeña puede encontrarse un sólo estado. Si el número de estados es muy grande, la energía y la distancia entre los estados tienden a cero con el aumento del número de orden de estos.

El hecho de que *no* existan valores y funciones propias para  $E = U_{min}$  es comprensible de acuerdo con el principio de indeterminación. La partícula debería estar localizada en el fondo del pozo ( $x = 0$ ) todo el tiempo para este valor de la energía, lo cual sabemos es imposible. La energía mínima que puede alcanzar la partícula es  $E_1$ , que se denomina **energía cero**. La misma no puede ser sustraída ya que constituye el único mínimo posible. Este fenómeno se observa en la práctica, por ejemplo, en el caso del helio líquido a temperaturas muy bajas. Los átomos de helio se mantienen siempre en movimiento oscilatorio gracias a la energía cero, que resulta mayor que las energías potenciales atractivas de interacción entre sus átomos. Como consecuencia, es necesario elevar la presión si se quiere solidificar al helio a tan bajas temperaturas.

## II. $E > 0$

Las ecuaciones asintóticas para  $x = \pm\infty$  toman ahora la forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \beta^2\psi = 0 \quad (4.20)$$

donde  $\beta = \sqrt{2mE/\hbar^2} > 0$ . La solución general de esta ecuación es:

$$\psi(x) = C_1 \cos \beta x + C_2 \sen \beta x \quad (4.21)$$

La función 4.21 mantiene sus valores finitos para  $x = \pm\infty$  con cualesquiera que sean los coeficientes  $C_1$  y  $C_2$ , aunque no tiende a un valor determinado y oscila. Si  $U(x)$  es una función continua también lo serán  $\psi(x)$  y su primera derivada en cualquier punto del intervalo  $(-\infty, \infty)$ . Las condiciones de cosido se podrán entonces siempre satisfacer. Para  $E > 0$  se obtiene siempre una solución y el espectro energético resulta *continuo*. Como  $\psi$  se mantiene siempre acotada incluso en  $x = \pm\infty$ , el movimiento es *infinito*. Este resultado coincide con el que se obtiene en la mecánica clásica.

#### 4.1.8. Movimiento unidimensional de una partícula de masa $m$ en un campo potencial con simetría esférica

El potencial de simetría esférica es muy importante en la física atómica. En efecto, un núcleo atómico que se considera muy pesado e inmóvil, interactúa con los electrones del átomo a través de un campo de fuerzas *centrales*. Si consideramos el centro de simetría como centro de coordenadas, y despreciamos las dependencias angulares que determinan la dirección del vector de posición  $\bar{r}$ , el potencial toma la forma  $U(r)$ .

Este tipo de problema tridimensional puede ser llevado a un problema unidimensional. La ecuación estacionaria de Schrödinger tiene la forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right) + (E - U) \psi = 0 \quad (4.22)$$

La ecuación 4.22 se diferencia del caso unidimensional en el término  $\frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr}$ . Introduzcamos la función  $\chi(r)$  a través de la relación  $\chi(r) = \psi(r) \cdot r$ . La ecuación 4.22 se transforma entonces en:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\chi}{dr^2} + (E - U) \chi = 0 \quad (4.23)$$

Esta ecuación coincide con la ecuación 4.15, por lo tanto, todos los resultados obtenidos anteriormente se mantienen. No obstante, debemos notar que en  $r = 0$  la función  $\chi(r)$  no sólo debe ser finita sino que debe además *anularse* (en el caso contrario la función  $\psi \rightarrow \infty$ ). Por consiguiente, la mitad de las soluciones deben ser excluidas, quedando sólo aquellas que pasen por cero. Otro detalle importante es que no deben tenerse en cuenta las soluciones para  $r < 0$  por carecer de sentido físico. El número de ceros sigue

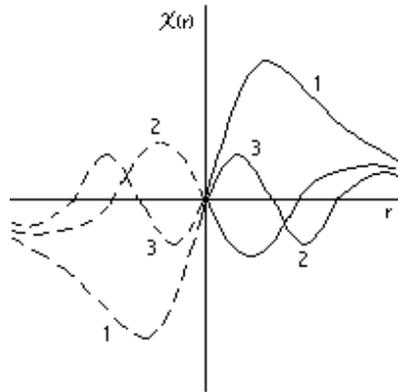


Figura 4.8: Funciones de onda en un potencial con simetría esférica

siendo un orden menor que el número de orden de la función si no tomamos en consideración al valor  $r = 0$ .

## Resumen

- La mecánica ondulatoria estudia los fenómenos no relativistas.
- Ecuación de onda para la partícula en un campo escalar:  

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(\vec{r}) \Psi$$
- Función de onda para un estado estacionario:  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$
- Ecuación de Schrödinger para los estados estacionarios:  

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\vec{r}) \psi = E\psi$$
- La función de onda y sus primeras derivadas espaciales deben ser funciones continuas, univalueadas y finitas en todos los puntos del espacio. La continuidad de la función y sus primeras derivadas espaciales bastan en muchos casos para garantizar estas condiciones.
- En la mecánica cuántica existe probabilidad finita de encontrar a una partícula en aquellas regiones inalcanzables desde el punto de vista clásico
- La energía mínima que puede alcanzar una partícula se denomina energía cero y no puede ser sustraída.

## 4.2. El método operacional

- El espacio de Hilbert.
- Valor medio de la coordenada y de funciones de esta.
- Valor medio del momentum y de funciones de este. Función de onda  $\Phi(p)$ .
- Funciones propias y valores propios. Mediciones exactas.
- El operador de Hamilton  $\hat{H}$ . Ecuación general de Schrödinger.
- Conjunto completo de observables. Números cuánticos.

El estado dinámico de un sistema cuántico se describe con el conocimiento de la función de onda  $\Psi$ , la cual puede ser obtenida al solucionarse la ecuación de Schrödinger. El conocimiento de  $\Psi$  nos ha permitido establecer el valor de la densidad de probabilidad  $\rho = |\Psi|^2$ . Sin embargo, debemos desarrollar la teoría de forma tal que sea posible determinar a las otras variables dinámicas del sistema, además de la energía, que en el caso de los estados estacionarios también se obtiene de resolver la ecuación de Schrödinger para tales estados.

A diferencia de la física clásica, debemos recordar que como una consecuencia del principio de indeterminación, en la física cuántica no todas las variables dinámicas de un sistema pueden ser determinadas exactamente en cada momento de tiempo. La descripción de un sistema dado solamente puede verse a través de diferentes mediciones que se complementan unas con otras, y en un instante  $t$  pueden ser determinado un conjunto de observables del sistema. El establecimiento de las reglas para obtener este conjunto de observables a partir de la función de onda constituye la esencia del método operacional.

### 4.2.1. El espacio de Hilbert

Definamos de forma rigurosa el espacio de las funciones de onda con el cual hemos venido trabajando. En lo adelante omitiremos la dependencia temporal de la función de onda  $\Psi$ , ya que sólo tiene importancia como parámetro. En los casos que sea importante tomar en cuenta esta dependencia se restablecerá en sus argumentos.

Las funciones de onda de la mecánica ondulatoria  $\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n)$  son las funciones *integrables cuadráticamente* en el espacio configuracional  $(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n)$ . Esto significa que

$$\iiint |\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n)|^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \dots d\bar{r}_n \quad (4.24)$$

tiene que ser una integral *convergente*. Este espacio funcional recibe el nombre de **espacio de Hilbert**  $\mathcal{H}$ . El mismo posee las siguientes propiedades:

1)  $\mathcal{H}$  es un espacio lineal.

Si  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son integrables cuadráticamente, entonces  $\Psi = \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2$  también es una función integrables cuadráticamente.  $\lambda$  constituye un número perteneciente al campo de los números complejos.

2) En el espacio  $\mathcal{H}$  se puede definir el producto escalar de la forma:

$$\langle \Phi, \Psi \rangle = \iiint \Phi^* (\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n) \Psi (\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \dots d\bar{r}_n \quad (4.25)$$

Si  $\langle \Phi, \Psi \rangle = 0$ , las funciones se denominan **ortogonales**.

$N_\Psi = \langle \Psi, \Psi \rangle$  recibe el nombre de **norma** de la función.

Propiedades del producto escalar:

a)  $\langle \Phi, \Psi \rangle = \langle \Psi, \Phi \rangle^*$

b)  $\langle \Phi, \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \Phi, \Psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \Phi, \Psi_2 \rangle$

c)  $N_\Psi \geq 0$

3)  $\mathcal{H}$  es un espacio completo.

Toda función integrable cuadráticamente puede verse como el límite de una sucesión de estas funciones convergente, y viceversa.

En el espacio de Hilbert, se pueden definir símbolos matemáticos cuyas acciones sobre una de las funciones del espacio nos conduce a una nueva función del mismo espacio. Estos símbolos constituyen **operadores** en el espacio  $\mathcal{H}$ . Ejemplo de operadores son la variable  $x$  o una función  $f(x)$  cuya acción es simplemente la multiplicación de su valor por la función de onda. Se acostumbra a representar estos operadores por  $\hat{x}$  y  $f(\hat{x})$ . Existen además los operadores diferenciales, por ejemplo:  $\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ , etc. Definamos a continuación algunas operaciones con los operadores del espacio  $\mathcal{H}$ . Nos limitaremos a analizar el caso *unidimensional* en nuestros razonamientos, pues son muy fáciles de generalizar los resultados que se obtengan.

- Suma de operadores  $\hat{A} + \hat{B}$  :  $(\hat{A} + \hat{B})\Psi(x) = \hat{A}\Psi(x) + \hat{B}\Psi(x)$

- Producto de operadores  $\hat{A} \cdot \hat{B}$  :  $(\hat{A} \cdot \hat{B}) \Psi(x) = \hat{A} [\hat{B}\Psi(x)]$

Un caso particular del producto de operadores es  $\hat{B} = \lambda$ . Se cumple:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\hat{A} \cdot \lambda) \Psi(x) = \hat{A} [\lambda \Psi(x)] = \lambda [\hat{A}\Psi(x)] \\ (\lambda \cdot \hat{A}) \Psi(x) = \lambda [\hat{A}\Psi(x)] \end{array} \right\} \Rightarrow \hat{A}\lambda = \lambda\hat{A}$$

En general para cualquier  $\hat{B}$  esta relación *no* se cumple, es decir, el álgebra de los operadores no es siempre conmutativa.

Def.: Si  $\hat{A} \cdot \hat{B} = \hat{B} \cdot \hat{A}$  se dice que  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  **conmutan**. Si  $\hat{A} \cdot \hat{B} \neq \hat{B} \cdot \hat{A}$ , entonces se dice que  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  no conmutan o son **anticonmutativos**.

Un ejemplo importante de dos operadores que no conmutan son los operadores  $x$  y  $\frac{\partial}{\partial x}$  :

$$\begin{aligned} \left(x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right) \Psi(x) &= x \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot x\right) \Psi(x) &= \frac{\partial}{\partial x} [x\Psi(x)] = \Psi(x) + x \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ \left[\frac{\partial}{\partial x}, x\right] \Psi(x) &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot x - x \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right) \Psi(x) = \Psi(x) \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial x}, x\right] = \hat{1} \quad (4.26) \end{aligned}$$

- Función de operadores  $\hat{L} = L(\hat{A}, \hat{B})$  :  $L$  puede ser cualquier función racional entera.

La limitación y suficiencia de la definición de  $\hat{L}$  está dada a que precisamente en la física clásica con tales funciones se definen las nuevas magnitudes físicas.

Def.:  $\hat{A}$  es un **operador lineal** si para cualquier par de funciones  $\Psi_1$  y  $\Psi_2 \in \mathcal{H}$ , y para cualquier par de números complejos  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , se cumple:

$$\hat{A} (\lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2) = \lambda_1 \hat{A}\Psi_1 + \lambda_2 \hat{A}\Psi_2 \quad (4.27)$$

En la mecánica cuántica sólo se consideran operadores lineales, en caso contrario no se cumpliría el principio de superposición.

### 4.2.2. Valor medio de la coordenada

Supongamos se tiene una partícula cuyo estado se caracteriza por la función de onda  $\Psi(x)$ , y por consiguiente,  $\Psi^* \Psi dx$  representa la probabilidad de encontrar a la partícula en el intervalo  $(x, x + dx)$ . Tomando en cuenta esta interpretación estadística, el valor esperado o valor medio de la coordenada como resultado de una medición es:

$$\langle x \rangle = \int x \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \langle \Psi, \hat{x} \Psi \rangle = \langle \hat{x} \Psi, \Psi \rangle \quad (4.28)$$

donde se tuvo en cuenta que el operador  $\hat{x}$  actúa simplemente como el producto de  $x$  por la función  $\Psi(x)$ . Además,  $x$  es un valor *real*.

Supongamos se tiene ahora una función de la coordenada  $f(x)$ . A través de razonamientos análogos, podemos concluir que el valor medio de esta función será:

$$\langle f(x) \rangle = \int \Psi^*(x) f(\hat{x}) \Psi(x) dx = \langle \Psi, f(\hat{x}) \Psi \rangle \quad (4.29)$$

### 4.2.3. Valor medio del momentum

Como vimos anteriormente es muy simple determinar los valores medios de la coordenada o de funciones de esta, a partir del conocimiento de  $\Psi(x)$ . Sin embargo, cómo determinar el valor medio de la cantidad de movimiento de una partícula o de funciones racionales enteras de esta, a partir de la misma función  $\Psi(x)$ , si recordamos además que  $x$  y  $p$  son magnitudes físicas complementarias.

Introduzcamos la transformación de Fourier para la función de coordenadas  $\Psi(x)$ :

$$\Psi(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} px} dp \quad (4.30)$$

De acuerdo con esta ecuación, la función  $\Psi(x)$  se puede considerar como la superposición lineal de ondas planas elementales del tipo  $e^{\frac{i}{\hbar} px}$ , que poseen cantidades de movimiento  $p$  exactamente determinadas, y amplitudes  $(2\pi\hbar)^{-\frac{1}{2}} \cdot \Phi(p)$ . Si en esta superposición solamente  $\Phi(p_0) \neq 0$ , el resultado de una medición será  $p_0$ . Por otro lado, si  $\Phi(p)$  es diferente de cero en una región cercana a  $p_0$ , el valor de una medición para el momentum también será seguramente cercana a  $p_0$ .

De este análisis podemos concluir que  $\Pi(p) dp = |\Phi(p)|^2 dp$  constituye la probabilidad de encontrar un valor de la cantidad de movimiento en el

intervalo  $(p, p + dp)$ .  $\Phi(p)$  se puede considerar entonces como la **función de onda en el espacio de los momentum**.

Calculemos la integral de la norma para la función  $\Psi(x)$  utilizando su representación de Fourier:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx &= \frac{1}{2\pi\hbar\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(p') e^{-\frac{i}{\hbar} p' x} dp' \right] \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp \right] dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(p') \Phi(p) \left[ \frac{1}{2\pi\hbar\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x} dx \right] dp dp' = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(p') \Phi(p) \delta(p-p') dp dp' = \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(p)|^2 dp = 1 \end{aligned} \quad (4.31)$$

donde se utilizó la representación de Fourier de la función Delta de Dirac  $\delta(p-p')$ .

La ecuación 4.31 indica que la norma se mantiene *invariante* respecto a la transformación de Fourier. La condición de normalización es la misma en el espacio de coordenadas y en el de los momentum. La transformada de Fourier establece la regla para pasar de un espacio al otro, y pasar de esta forma de la función  $\Psi(x)$  a la representación  $\Phi(p)$ , y viceversa. De forma general, esta relación es:

$$\Psi(\bar{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \Phi(\bar{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \bar{p} \bar{r}} d\bar{p} \quad (4.32)$$

Como se destacó en el epígrafe anterior, al introducir la ecuación de Schrödinger surge determinada relación entre el momentum  $p$  y el operador diferencial  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . Demostremos que es precisamente este último operador la representación del momentum en el espacio de las coordenadas. En efecto,

$$\begin{aligned} -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x) dx &= \\ \frac{-i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(p') e^{-\frac{i}{\hbar} p' x} dp' \right] \frac{\partial}{\partial x} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp \right] dx &= \\ \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(p') dp' \int_{-\infty}^{\infty} p \Phi(p) dp \left[ \frac{1}{2\pi\hbar\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')x} dx \right] &= \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(p') p \Phi(p) \delta(p - p') dp dp' = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(p) p \Phi(p) dp \quad (4.33)$$

El miembro derecho constituye la expresión análoga de la ecuación 4.28, que representa el valor medio del operador  $\hat{x}$  en el espacio de coordenadas. En consecuencia, esta integral se puede interpretar como el valor medio del operador  $\hat{p}$  en el espacio de los momentum, cuya acción es aquí simplemente la multiplicación y  $|\Phi(p)|^2$  representa como se dijo la densidad de probabilidad en este espacio. Debido a que  $\Psi(x)$  y  $\Phi(p)$  son representaciones *equivalentes* de un mismo estado, llegamos a la conclusión de que el valor medio de  $\hat{p}$  en el espacio de coordenadas será:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x) dx \quad (4.34)$$

El operador de la proyección del momentum es entonces en el espacio de configuraciones:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.35)$$

Generalizando este resultado, la representación del operador del vector de la cantidad de movimiento en el espacio de las coordenadas es entonces:

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad (4.36)$$

Como se vio al inicio (ver 4.26),  $x$  y  $\frac{\partial}{\partial x}$  constituyen dos operadores que no conmutan entre si. Se puede demostrar que a las magnitudes físicas complementarias le corresponden operadores *anticonmutativos* en la mecánica cuántica.

De forma similar a como ocurre con una función de  $x$ , el valor medio de una función  $F(p)$  se obtiene como:

$$\langle F(p) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) F(\hat{p}) \Psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) F \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x) dx \quad (4.37)$$

Por ejemplo,

$$\langle p^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \Psi(x) dx \quad (4.38)$$

En sentido general, la mecánica cuántica *postula* para cualquier magnitud física que sea una función *racional entera* de  $x$  y  $p$  la regla:

$$\langle F(x, p) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) F(\hat{x}, \hat{p}) \Psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) F\left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \Psi(x) dx \quad (4.39)$$

Debemos recordar que  $x$  y  $p$  en esta fórmula *no* son el resultado de una medición ya que esto contradice el principio de indeterminación. Esta ecuación sólo tiene un *sentido estadístico*: nos proporciona el valor medio de  $F$  y no un valor exacto.

Generalizando este resultado tenemos:

$$\langle F(\bar{r}, \bar{p}) \rangle = \int \Psi^*(\bar{r}) F(\hat{\bar{r}}, \hat{\bar{p}}) \Psi(\bar{r}) dV \quad (4.40)$$

#### 4.2.4. Funciones propias y valores propios de un operador

A las magnitudes físicas de la mecánica clásica, la mecánica cuántica les hace corresponder determinados operadores, estableciendo reglas para conocer sus valores medios. Surge la siguiente pregunta: ¿Existirán estados en los cuales, la medición de una magnitud  $L$  (operador  $\hat{L}$  en la mecánica cuántica) siempre tiene un valor determinado?

La respuesta es afirmativa, tales estados son *las funciones propias* del operador  $\hat{L}$  y los valores que se mantienen invariables son sus *valores propios*:

$$\hat{L}\Psi = L\Psi \quad (4.41)$$

Un ejemplo fácil de comprobar son las ondas planas  $\Psi(x, t) = C \cdot \exp\left[i\left(\frac{p}{\hbar}x - \omega t\right)\right]$  que constituyen las funciones propias del operador  $\hat{p}_x$ .

Demostremos que la condición 4.41 es *suficiente*:

$$\langle L \rangle = \int \Psi^* \hat{L} \Psi dV = \int \Psi^* L \Psi dV = L \int \Psi^* \Psi dV = L \quad (4.42)$$

De donde se concluye que el valor medio  $\langle L \rangle$  siempre es igual a  $L$ .

Se puede demostrar que esta condición no es sólo suficiente, sino también *necesaria*.

Es importante señalar que las magnitudes físicas siempre tienen valores *reales* en las mediciones. Por tal razón, los valores medios de los operadores de estas magnitudes en la mecánica cuántica, y por lo tanto sus valores propios, también tienen que ser valores reales. Esto implica que a las magnitudes

físicas sólo se les pueden hacer corresponder operadores *hermíticos* como consecuencia del álgebra lineal:

$$\widehat{L} = \widehat{L}^+ \quad \Longleftrightarrow \quad \langle \Psi_1, \widehat{L}\Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2, \widehat{L}\Psi_1 \rangle^* \quad (4.43)$$

### 4.2.5. El operador de Hamilton

Encontremos el operador correspondiente a la energía total de una partícula siguiendo las reglas vistas anteriormente. Tomando en cuenta que la energía de una partícula es una función del tipo  $F(\bar{r}, \bar{p})$  se tiene:

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\widehat{p}^2 + \widehat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U \quad (4.44)$$

La ecuación que determina las funciones y los valores propios de este operador es:

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad \Longleftrightarrow \quad \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U \right) \Psi = E\Psi \quad (4.45)$$

La misma coincide con la ecuación de Schrödinger para los estados estacionarios (ver 4.12). En sentido general, la *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo* 4.8 se puede escribir entonces como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H}\Psi \quad (4.46)$$

Esta ecuación se *postula* en la mecánica cuántica no sólo en el caso de un campo escalar de fuerzas, sino en general para cualquier tipo de campo, por ejemplo, el magnético. El operador  $\widehat{H}$  se conoce como **operador de Hamilton**.

### 4.2.6. Conjunto completo de observables

Como habíamos visto en el epígrafe 3.2.4, no todas las magnitudes físicas pueden ser medidas al unísono en el micromundo. El conjunto de las magnitudes que poseen valores exactos al mismo tiempo, y que permiten expresar a todas las magnitudes medibles de un sistema se denominó conjunto completo de observables. Veamos a continuación que relación deben cumplir los operadores asociados a dos magnitudes medibles en un mismo instante de tiempo  $t$ .

Supongamos  $\widehat{A}$  y  $\widehat{B}$  son dos operadores con igual función propia  $\Psi_0$ , se cumplen entonces las relaciones:

$$\widehat{A}\Psi_0 = A_0\Psi_0 \quad , \quad \widehat{B}\Psi_0 = B_0\Psi_0 \quad (4.47)$$

donde  $A_0$  y  $B_0$  son los valores propios de estos operadores correspondientes a la función propia  $\Psi_0$ .

Multiplicando a la izquierda la primera de estas relaciones por  $\widehat{B}$ , y la segunda por  $\widehat{A}$ , obtenemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{B}\widehat{A}\Psi_0 = \widehat{B}A_0\Psi_0 = A_0\widehat{B}\Psi_0 = A_0B_0\Psi_0 \\ \widehat{A}\widehat{B}\Psi_0 = \widehat{A}B_0\Psi_0 = B_0\widehat{A}\Psi_0 = B_0A_0\Psi_0 \end{array} \right\} \Rightarrow (\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A})\Psi_0 = 0$$

$$[\widehat{A}, \widehat{B}]\Psi_0 = 0 \quad (4.48)$$

Supongamos ahora que  $\widehat{A}$  y  $\widehat{B}$  tienen el mismo conjunto de funciones propias  $\{\Psi_n\}$ , en tal caso se cumplirá la relación  $[\widehat{A}, \widehat{B}]\Psi_n = 0$  para cualquier  $\Psi_n$ .

Como sabemos del álgebra el conjunto de funciones  $\{\Psi_n\}$  forma una base y por ende cualquier función de onda  $\Psi \in \mathcal{H}$ , puede ser desarrollada en esta base:

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n \quad (4.49)$$

Como los operadores conmutan para todas las funciones de la base, ellos también conmutan para cualquier función  $\Psi \in \mathcal{H}$ :

$$[\widehat{A}, \widehat{B}]\Psi = 0 \quad \Rightarrow \quad \widehat{A}\widehat{B} = \widehat{B}\widehat{A} \quad (4.50)$$

Si las funciones propias de dos operadores  $\widehat{A}$  y  $\widehat{B}$  *coinciden*, lo cual significa que ambos operadores tienen valores exactos al unísono  $A_n$  y  $B_n$  en cada estado  $\Psi_n$ , estos operadores *conmutan*.

Se cumple también la afirmación contraria: si dos operadores *conmutan*, estos tienen el mismo sistema completo de funciones propias, y están por lo tanto asociados a magnitudes medibles en los mismos instantes de tiempo. En efecto, supongamos que  $\widehat{A}$  y  $\widehat{B}$  conmutan, y poseen además los conjuntos de funciones propias  $\{\Psi_n^a\}$  y  $\{\Psi_m^b\}$ :

$$\widehat{A}\Psi_n^a = A_n\Psi_n^a \quad , \quad \widehat{B}\Psi_m^b = B_m\Psi_m^b \quad (4.51)$$

Cualquier función  $\Psi_n^a$  admite el siguiente desarrollo por la base que conforman las funciones  $\{\Psi_m^b\}$ :

$$\Psi_n^a = \sum_m c_{nm}^a \Psi_m^b \quad (4.52)$$

Introduzcamos las funciones  $\varphi_{nm} = (\hat{A} - A_n) \Psi_m^b$ . En virtud de la conmutación de los operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$ , se cumple que estas también son funciones propias del operador  $\hat{B}$ :

$$\hat{B}\varphi_{nm} = \hat{B}(\hat{A} - A_n)\Psi_m^b = (\hat{A} - A_n)\hat{B}\Psi_m^b = (\hat{A} - A_n)B_m\Psi_m^b = B_m\varphi_{nm} \quad (4.53)$$

Multiplicando estas funciones por las constantes  $c_{nm}^a$ , las funciones resultantes  $c_{nm}^a\varphi_{nm}$  continúan siendo funciones propias del operador  $\hat{B}$ . Sumando estas últimas, obtenemos:

$$\begin{aligned} \sum_m c_{nm}^a\varphi_{nm} &= \sum_m c_{nm}^a(\hat{A} - A_n)\Psi_m^b = \hat{A}\sum_m c_{nm}^a\Psi_m^b - A_n\sum_m c_{nm}^a\Psi_m^b = \\ &\hat{A}\Psi_n^a - A_n\Psi_n^a = (\hat{A} - A_n)\Psi_n^a = 0 \end{aligned} \quad (4.54)$$

Si suponemos que el espectro del operador  $\hat{B}$  es *no* degenerado, al ser  $c_{nm}^a\varphi_{nm}$  funciones propias de este operador correspondientes a distintos valores  $B_m$ , que forman una base, la relación anterior se cumplirá solamente si cada función  $c_{nm}^a\varphi_{nm} = 0$ . Tomando al menos un coeficiente desigual de cero, lo cual garantiza que la función  $\Psi_n^a$  también lo sea, por ejemplo:

$$\begin{aligned} c_{nm}^a &= 0 & m \neq n \\ c_{nn}^a \neq 0, \varphi_{nn} &= 0 & m = n \end{aligned} \quad (4.55)$$

Esta condición implica que las funciones propias de ambos operadores coinciden

$$\varphi_{nn} = 0 \Rightarrow (\hat{A} - A_n)\Psi_n^b = 0 \Rightarrow \Psi_n^b = \Psi_n^a$$

Notemos que si más de un coeficiente  $c_{nm}^a$  es desigual de cero entonces,  $\varphi_{nm} = 0$  para estos valores de  $m$ , y  $\Psi_n^a$  será la combinación lineal de funciones propias correspondientes a un mismo valor  $A_n$ : el espectro de  $\hat{A}$  es *degenerado*.

De lo anterior podemos concluir que dos magnitudes  $A$  y  $B$  se pueden medir al unísono, *sí y sólo sí*, los operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  correspondientes *conmutan*.

El conjunto de magnitudes físicas  $A, B, \dots, L$ ; cuyos operadores conmutan entre sí conforman un **conjunto completo de observables**.

Para este conjunto de operadores existe evidentemente una base de funciones propias *común* y *única*, por lo tanto ellos pueden ser medidos al unísono de forma exacta. A estas funciones propias corresponden determinados índices que las identifican según sean los valores propios de cada una de estas magnitudes, los mismos reciben el nombre de **números cuánticos**.

Recordemos que cada función propia está indeterminada por el valor de una constante. Si la función está *normalizada*, la constante queda determinada dejando indeterminada solamente una fase que carece de sentido físico, pues no influye en los valores medios.

## Resumen

- Las funciones de onda de la mecánica ondulatoria son las funciones integrables cuadráticamente en el espacio configuracional y conforman el llamado espacio de Hilbert.
- En la mecánica cuántica sólo se consideran operadores lineales y hermiticos. En general, el álgebra de estos operadores no es siempre conmutativa.
- Valor medio de la coordenada:  $\langle x \rangle = \int \Psi^*(x) \hat{x} \Psi(x) dx$
- La transformada de Fourier constituye la regla para pasar del espacio de coordenadas al espacio de los momentum, y viceversa.  $\Psi(x)$  y  $\Phi(p)$  son representaciones equivalentes de un mismo estado en estos espacios.
- $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  ,  $\hat{p} = -i\hbar \bar{\nabla}$
- A las magnitudes físicas complementarias le corresponden operadores anticonmutativos en la mecánica cuántica.
- Regla general para el cálculo de valores medios de magnitudes  $F(\bar{r}, \bar{p})$  :

$$\langle F(\bar{r}, \bar{p}) \rangle = \int \Psi^*(\bar{r}) F(\hat{\bar{r}}, \hat{\bar{p}}) \Psi(\bar{r}) dV$$

- Las funciones propias de un operador  $\hat{L}$  son los únicos estados en los cuales esta magnitud física tiene valores exactos, siendo además sus valores propios  $L$  ( $\hat{L} \Psi = L\Psi$ ) los que se mantienen invariables.
- Ecuación general de Schrödinger dependiente del tiempo:  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$ , donde  $\hat{H}$  es el operador de Hamilton asociado a la energía total del sistema.
- La condición necesaria y suficiente que satisfacen dos operadores asociados a dos magnitudes físicas medibles en un mismo instante de tiempo  $t$  es su conmutación. El conjunto de magnitudes físicas  $A, B, \dots, L$ ; cuyos operadores conmutan entre sí conforman un conjunto completo de observables.

### 4.3. El Momentum Angular

- Operador del momento de la cantidad de movimiento lineal de una partícula  $\hat{l}$ .
- Operador del momentum angular y operadores de sus proyecciones en coordenadas esféricas.
- Cuantización de  $l_z$ .
- Cuadrado del momentum angular. Relaciones de conmutación entre  $\hat{l}^2$  y las proyecciones del momentum angular.
- Funciones propias y valores propios de  $\hat{l}^2$ .
- Regla vectorial para la suma de los momentum angulares.

De acuerdo con el método operacional, a cada magnitud física observable le corresponde un operador hermítico que actúa en el espacio de Hilbert. De forma general en la mecánica cuántica ondulatoria, a una magnitud observable  $F(x, p)$  de un problema unidimensional se le hace corresponder el operador  $F(\hat{x}, \hat{p})$  según la regla:

$$F(x, p) \rightarrow F(\hat{x}, \hat{p}), \quad \hat{x} = x, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.56)$$

Debido al carácter estadístico de la función de onda, sólo pueden conocerse los valores medios de las observables:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle \quad (4.57)$$

Solamente aquellos estados que constituyan funciones propias garantizan que los valores medios permanezcan inalterables. Existen además, las llamadas magnitudes complementarias que no pueden ser medidas al mismo tiempo, lo cual se refleja en las relaciones de anticonmutación de sus operadores. Así, el conjunto completo de magnitudes medibles u observables lo constituyen las magnitudes físicas cuyos operadores conmutan entre sí.

Una de las magnitudes más importantes en la física cuántica es el momentum angular.

### 4.3.1. Momento de la cantidad de movimiento lineal de una partícula

En la mecánica clásica el momento de la cantidad de movimiento lineal de una partícula respecto al centro de coordenadas se define como el producto vectorial  $\vec{l} = [\vec{r} \times \vec{p}]$ . Esta definición no sirve en la mecánica cuántica pues no existe un estado en el cual ambos vectores  $\vec{r}$  y  $\vec{p}$  posean valores bien determinados.

Utilicemos la regla 4.56 para asociar un operador a esta magnitud física:

$$\widehat{l} = [\widehat{r} \times \widehat{p}] \quad (4.58)$$

Desarrollando este producto vectorial en coordenadas cartesianas obtenemos:

$$\begin{aligned} \widehat{l}_x &= \widehat{y}\widehat{p}_z - \widehat{z}\widehat{p}_y = i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \widehat{l}_y &= \widehat{z}\widehat{p}_x - \widehat{x}\widehat{p}_z = i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ \widehat{l}_z &= \widehat{x}\widehat{p}_y - \widehat{y}\widehat{p}_x = i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (4.59)$$

donde  $\widehat{l}_x$ ,  $\widehat{l}_y$ , y  $\widehat{l}_z$  representan los operadores de las proyecciones del momento de la cantidad de movimiento lineal. Observemos que por ejemplo  $\widehat{y}$  y  $\widehat{p}_z$  conmutan entre sí y por lo tanto  $\widehat{l}_x$  está bien determinado. De forma similar  $\widehat{l}_y$ , y  $\widehat{l}_z$  también lo están. En general,  $\widehat{l} = \widehat{l}_x \vec{i} + \widehat{l}_y \vec{j} + \widehat{l}_z \vec{k}$ , y su sentido físico queda claro si actuamos sobre una función  $\Psi$  cualquiera perteneciente al espacio de Hilbert según la ecuación:

$$\widehat{l}\Psi = (\widehat{l}_x\Psi)\vec{i} + (\widehat{l}_y\Psi)\vec{j} + (\widehat{l}_z\Psi)\vec{k} \quad (4.60)$$

es decir, a cualquier función de onda  $\Psi$  la acción de este operador le hace corresponder un vector  $\widehat{l}\Psi$ .

Surge la siguiente pregunta: ¿Existirá algún estado  $\Psi$  para el cual las tres proyecciones del vector  $\widehat{l}\Psi$  tienen valores determinados?, dicho de otra forma, ¿podrán ser medidas al unísono estas proyecciones?. Esto implicaría que se cumplieran al mismo tiempo las ecuaciones:

$$\widehat{l}_x\Psi = l_x\Psi, \quad \widehat{l}_y\Psi = l_y\Psi, \quad \widehat{l}_z\Psi = l_z\Psi \quad (4.61)$$

Para contestar a esta pregunta debemos encontrar las reglas de conmutación para los operadores  $\widehat{l}_x$ ,  $\widehat{l}_y$ , y  $\widehat{l}_z$ .

$$\begin{aligned} \widehat{l}_x \widehat{l}_y &= -\hbar^2 \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) = \\ &-\hbar^2 \left( zx \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} + yz \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial}{\partial x} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} \right) \end{aligned} \quad (4.62)$$

$$\begin{aligned} \widehat{l}_y \widehat{l}_x &= -\hbar^2 \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) = \\ &-\hbar^2 \left( zy \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial}{\partial y} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right) \end{aligned} \quad (4.63)$$

$$\left[ \widehat{l}_x, \widehat{l}_y \right] = \widehat{l}_x \widehat{l}_y - \widehat{l}_y \widehat{l}_x = -\hbar^2 \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \widehat{l}_z \quad (4.64)$$

De forma similar se demuestran las otras reglas de conmutación y obtenemos:

$$\left[ \widehat{l}_y, \widehat{l}_z \right] = \widehat{l}_y \widehat{l}_z - \widehat{l}_z \widehat{l}_y = -\hbar^2 \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \widehat{l}_x \quad (4.65)$$

$$\left[ \widehat{l}_z, \widehat{l}_x \right] = \widehat{l}_z \widehat{l}_x - \widehat{l}_x \widehat{l}_z = -\hbar^2 \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \widehat{l}_y \quad (4.66)$$

Podemos observar que dos proyecciones cualesquiera del momento de la cantidad de movimiento lineal *no conmutan* entre sí. No existe por tanto un estado cuántico en el cual no las tres, sino incluso dos de estas proyecciones tienen valores determinados. No existe entonces estado alguno donde el vector  $\bar{l}$  esté determinado, ni en magnitud ni en dirección, y por ende  $\widehat{l}$  no tiene funciones propias ni valores propios. Solamente se puede determinar para un estado dado su valor medio, es decir, su enlace con el experimento es puramente estadístico. La única excepción la constituye el estado en el cual las tres proyecciones son nulas.

### 4.3.2. Momentum Angular

Para continuar con el análisis del operador  $\widehat{l}$  pasemos ahora de coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  a coordenadas esféricas  $(r, \varphi, \theta)$ . Las relaciones que existen entre estas coordenadas son las siguientes:

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \cos\varphi \cdot \text{sen}\theta & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \cdot \text{sen}\varphi \cdot \text{sen}\theta & \varphi &= \text{arctg} \frac{y}{x} \\ z &= r \cdot \cos\theta & \theta &= \text{arctg} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \end{aligned} \quad (4.67)$$

Sustituyendo las expresiones de las derivadas respecto a las viejas coordenadas, a través de las nuevas, es posible obtener el siguiente resultado:

$$\begin{aligned}\widehat{l}_x &= i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left( \text{sen}\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg}\theta \cdot \text{cos}\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \widehat{l}_y &= i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \left( \text{cos}\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} - \text{ctg}\theta \cdot \text{sen}\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \widehat{l}_z &= i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}\end{aligned}\quad (4.68)$$

Como se observa de estas relaciones existe una diferencia sustancial entre el momento de la cantidad de movimiento lineal clásico  $\vec{l} = [\vec{r} \times \vec{p}]$  y el correspondiente operador  $\widehat{l}$  en la mecánica cuántica: el momento clásico depende del radio vector  $\vec{r}$  y por lo tanto de la elección del origen de coordenadas, sin embargo, el operador del momento no contiene a  $r$ , y sólo depende de los ángulos  $\varphi$  y  $\theta$  que determinan al vector de posición. El operador cuántico sólo depende de la elección de las *direcciones* de los ejes coordenados pero no del origen del sistema. Por esta razón es conveniente nombrarlo como **operador del momentum angular** de la partícula. Como consecuencia, tampoco dependerán del origen de coordenadas los valores propios de este operador.

Encontremos ahora los valores propios y las funciones propias de una de las proyecciones del momentum angular. En general, si existen las funciones propias y los valores propios para una de las proyecciones, también existirán para las otras dos proyecciones, e incluso para cualquier dirección del espacio, lo cual concuerda con la *isotropía* de este último. La no-conmutación entre los operadores de las proyecciones trae como consecuencia que sólo una de ellas se pueda medir.

### 4.3.3. Cuantización de $l_z$

Elijamos una dirección del espacio arbitraria y tomemos el eje zeta del sistema de coordenadas coincidente con esta dirección. La elección de zeta está asociada a la simpleza de la expresión del operador en coordenadas esféricas. Resolviendo el problema de funciones propias y valores propios para el operador  $\widehat{l}_z$  obtenemos:

$$\widehat{l}_z \Psi = l_z \Psi \quad \Rightarrow \quad -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = l_z \Psi \quad (4.69)$$

cuya solución es:

$$\Psi(r, \varphi, \theta) = C(r, \theta) \cdot e^{\frac{i}{\hbar} l_z \varphi} \quad (4.70)$$

La función  $\Psi$  debe estar determinada de forma unívoca, por tanto, al completar el argumento  $\varphi$  una vuelta de  $2\pi$  radianes este debe regresar a su valor inicial (se regresa al mismo punto del espacio para valores fijos de  $r$  y  $\theta$ ). Debemos satisfacer entonces la relación:

$$e^{\frac{i}{\hbar\hbar}l_z\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar\hbar}l_z(\varphi+2\pi)} \quad (4.71)$$

El exponente constituye una función periódica con período  $2\pi i$ , de donde se deduce que

$$\frac{i}{\hbar\hbar}l_z \cdot 2\pi = m \cdot 2\pi i \quad \Rightarrow \quad l_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.72)$$

Esta relación implica que *la proyección del momentum angular en cualquier dirección del espacio se cuantiza*. La unidad de esta cuantización es  $\hbar$ .

Por su forma, esta regla de cuantización es análoga a la obtenida por Bohr. Sin embargo, para Bohr  $l$  representaba al momentum angular total del electrón, mientras que ahora sólo nos hemos referido a una de sus proyecciones en una dirección determinada. El vector como un todo no existe como magnitud bien determinada.

#### 4.3.4. Cuadrado del operador del Momentum Angular

En la mecánica cuántica además de  $l_z$  o  $m_z$ , como también se acostumbra a considerar refiriéndonos al valor en unidades de  $\hbar$ , se introduce al operador que resulta del cuadrado de  $\hat{l}$ :

$$\hat{l}^2 = \left( \hat{l}_x \hat{i} + \hat{l}_y \hat{j} + \hat{l}_z \hat{k} \right)^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \quad (4.73)$$

Notemos que la notación es  $\hat{l}^2$  y no  $\left( \hat{l} \right)^2$  como sería correcto, ya que  $\vec{l}^2$  no existe, pues no existe el propio vector  $\vec{l}$ .

La introducción de esta magnitud se justifica debido a que  $\left[ \hat{l}^2, \hat{l}_z \right] = 0$ . En efecto,

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 \hat{l}_z &= \left( \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \right) \hat{l}_z = \hat{l}_x \left( \hat{l}_x \hat{l}_z \right) + \hat{l}_y \left( \hat{l}_y \hat{l}_z \right) + \hat{l}_z^3 = \\ &= \hat{l}_x \left( \hat{l}_z \hat{l}_x - i\hbar \hat{l}_y \right) + \hat{l}_y \left( \hat{l}_z \hat{l}_y + i\hbar \hat{l}_x \right) + \hat{l}_z^3 \\ \hat{l}_z \hat{l}^2 &= \hat{l}_z \left( \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \right) = \left( \hat{l}_z \hat{l}_x \right) \hat{l}_x + \left( \hat{l}_z \hat{l}_y \right) \hat{l}_y + \hat{l}_z^3 = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left( \widehat{l}_x \widehat{l}_z + i\hbar \widehat{l}_y \right) \widehat{l}_x + \left( \widehat{l}_y \widehat{l}_z - i\hbar \widehat{l}_x \right) \widehat{l}_y + \widehat{l}_z^3 \\
&\quad \left[ \widehat{l}^2, \widehat{l}_z \right] = \widehat{l}^2 \widehat{l}_z - \widehat{l}_z \widehat{l}^2 = 0
\end{aligned} \tag{4.74}$$

Relaciones de conmutación similares también se cumplen para  $\widehat{l}_x$  y  $\widehat{l}_y$ .

Podemos concluir que existe un estado en el cual se pueden determinar al mismo tiempo los valores del cuadrado del momentum angular y el de una de sus proyecciones en una dirección seleccionada del espacio, usualmente tomada como z.

Supongamos existe un estado  $\Psi$  con valores determinados  $\bar{l}^2$  y  $m_z$ . Por definición se tiene que:

$$\widehat{l}^2 - \widehat{l}_z^2 = \widehat{l}_x^2 + \widehat{l}_y^2 \tag{4.75}$$

El valor medio de esta relación es

$$\int \Psi^* \left( \widehat{l}^2 - \widehat{l}_z^2 \right) \Psi dV = \bar{l}^2 - m_z^2 = \int \Psi^* \left( \widehat{l}_x^2 + \widehat{l}_y^2 \right) \Psi dV > 0 \tag{4.76}$$

La integral en el miembro derecho es una magnitud estrictamente positiva ya que representa el valor medio de una magnitud positiva,  $l_x^2 + l_y^2$ , en el estado  $\Psi$ . Por consiguiente  $\bar{l}^2 > m_z^2$ . Esta relación implica que el momentum angular no puede orientarse de forma exacta a lo largo del eje zeta. En cualquier estado siempre se tienen componentes  $l_x$  y  $l_y$  indeterminadas. Esto nuevamente refleja el hecho ya conocido de que no existe estado alguno donde las tres proyecciones tengan valores determinados. Nuevamente la única excepción la constituye el caso  $\bar{l}^2 = 0$ .

Determinemos a continuación las funciones propias y los valores propios del operador  $\widehat{l}^2$ . Sustituyendo las expresiones 4.68 en 4.73, se puede obtener:

$$\widehat{l}^2 = -\frac{\hbar^2}{\text{sen}^2\theta} \left[ \text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] = -\hbar^2 \Delta_{\theta,\varphi} \tag{4.77}$$

La ecuación de las funciones propias y los valores propios toma la forma:

$$-\hbar^2 \Delta_{\theta,\varphi} \Psi = \bar{l}^2 \Psi \quad \Rightarrow \quad \Delta_{\theta,\varphi} \Psi + \frac{\bar{l}^2}{\hbar^2} \Psi = 0 \tag{4.78}$$

Esta ecuación, conjuntamente con la condición de periodicidad por el ángulo  $\varphi$ , y la condición de acotamiento en los extremos del intervalo  $[0, \pi]$  de variación del ángulo  $\theta$ , conforman el conocido problema de Sturm-Liouville para la esfera.

Frecuentemente se resuelve este problema a través de soluciones reales, sin embargo, aquí nos proponemos encontrar las funciones propias que también lo sean del operador  $\widehat{l}_z$  y debemos buscar soluciones *complejas* en la forma 4.70. Las funciones propias complejas de los operadores  $\widehat{l}^2$  y  $\widehat{l}_z$  son las llamadas **funciones esféricas** y se denotan como  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Se cumplen las siguientes ecuaciones de funciones y valores propios:

$$\begin{aligned}\widehat{l}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) &= l(l+1)\hbar^2 \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) & l &= 0, 1, 2, \dots \\ \widehat{l}_z Y_l^m(\theta, \varphi) &= m\hbar \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) & m &= -l, \dots, 0, \dots, l\end{aligned}\quad (4.79)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[ \frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad m \geq 0 \quad (4.80)$$

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m [Y_l^m(\theta, \varphi)]^* \quad (4.81)$$

Podemos observar que los valores propios  $\widehat{l}^2 = l(l+1)\hbar^2$ . Las funciones  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  están normalizadas a 1 en una esfera de radio unidad.

Debemos señalar que la determinación de los valores propios de  $\widehat{l}^2$  se puede realizar sin resolver el problema anterior, utilizando los operadores  $\widehat{l}_+ = \widehat{l}_x + i\widehat{l}_y$  y  $\widehat{l}_- = \widehat{l}_x - i\widehat{l}_y$ , y las relaciones de conmutación.

Para un valor dado de  $\widehat{l}^2 = l(l+1)\hbar^2$  existen varios estados con diferentes proyecciones de  $m$ , que van desde  $-l$  hasta  $l$ , para un total de  $2l+1$  valores diferentes. Se dice entonces que existe *degeneración* por la proyección del momentum para un valor de  $l$  dado.

A los diferentes valores de  $\widehat{l}^2$  y  $l_z$  se le conoce como **cuantización espacial** y se representa esquemáticamente como un vector de longitud  $\sqrt{l(l+1)}$  con diferentes proyecciones en el eje zeta, a pesar de que no debemos olvidar que  $\widehat{l}$  no existe. Por ejemplo para los valores  $l=1$  y  $l=2$  tenemos:

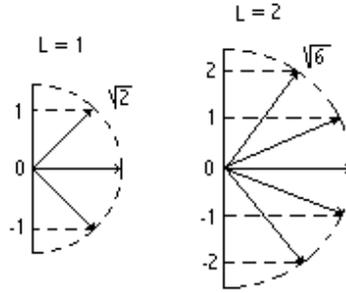
Nunca debemos entender estos diagramas literalmente!, son sólo *esquemas*.

Finalmente veamos algunas de las funciones esféricas más sencillas. De la ecuación 4.80 tenemos:

$$Y_l^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \quad (4.82)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \quad (4.83)$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{i\varphi} \quad Y_2^1(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{i\varphi} \quad (4.84)$$

Figura 4.9: Cuantización espacial para  $l = 1$  y  $l = 2$ .

$$Y_2^2(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{sen}^2\theta \cdot e^{2i\varphi} \quad Y_3^2(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \text{sen}^2\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{2i\varphi} \quad (4.85)$$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_3^3(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \text{sen}^3\theta \cdot e^{3i\varphi} \quad (4.86)$$

### 4.3.5. Regla vectorial para la suma de los momentum angulares

Hemos visto hasta aquí el momentum angular de una sola partícula. Supongamos que se tiene un sistema compuesto por dos partículas *independientes* con momentum angulares  $\vec{l}_1$  y  $\vec{l}_2$  respectivamente. Definamos al operador del momentum angular total del sistema según la ecuación:

$$\widehat{\vec{l}} = \widehat{\vec{l}}_1 + \widehat{\vec{l}}_2 \quad (4.87)$$

El operador de la proyección del momentum total será entonces:

$$\widehat{l}_z = \widehat{l}_{z1} + \widehat{l}_{z2} \quad (4.88)$$

Como las partículas son independientes, no existen términos de interacción en el Hamiltoniano y se puede entonces separar variables, la función de onda que describe al sistema puede ser escrita como el producto:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \quad (4.89)$$

Considerando que  $\widehat{l}_1$  y  $\widehat{l}_2$  actúan sobre  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  respectivamente, es fácil demostrar que  $[\widehat{l}_1, \widehat{l}_2] = 0$ , y por lo tanto se cumple:

$$\widehat{l}^2 = (\widehat{l}_1 + \widehat{l}_2)^2 = \widehat{l}_1^2 + 2\widehat{l}_1 \cdot \widehat{l}_2 + \widehat{l}_2^2 \quad (4.90)$$

A partir de esta expresión podemos también demostrar fácilmente que  $\widehat{l}^2$  conmuta con sus proyecciones en cualquier dirección del espacio, y por consiguiente, existe un estado del sistema al menos en el cual  $\widehat{l}^2$  y una de las proyecciones, por ejemplo  $\widehat{l}_z$ , tienen valores exactos. De esta forma tenemos que para un par de partículas independientes:

1. El sistema puede ser caracterizado por el conjunto de números cuánticos:  $l_1, l_2, m_1, m_2$ , existiendo  $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$  estados correspondientes a valores fijos de  $l_1$  y  $l_2$ . Las funciones propias se podrán escribir entonces como  $\Psi_{l_1, l_2, m_1, m_2}$ .
2. El sistema puede ser caracterizado por otro conjunto de números cuánticos:  $l_1, l_2, l, m$ , existiendo obviamente el mismo número de estados  $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ .

Demostremos la segunda afirmación.

De la definición de  $\widehat{l}_z$  tenemos que  $m = m_1 + m_2$ .

Supongamos que  $l_1 > l_2$  entonces, los valores *máximos positivos* de  $m$  serán:  $l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 + 1, l_1 - l_2$  que conforman  $(2l_2 + 1)$  valores. En el cuadro siguiente se muestran los valores de  $m$  para  $l_1 = 3$  y  $l_2 = 1$ :

$m_1$	$m_2$	$m$
		4
	3	3
	2	2
	1	1
	0	0
-1	-1	-1
-2		-1
-3		-3
		-4

Notemos que  $m = 1$  es positivo pero se obtiene de las combinaciones  $2 - 1, 1 + 0, 0 + 1$ .

A estos estados les corresponden valores de  $l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 + 1, l_1 - l_2$ . Para valores dados de  $l, m$  puede tomar  $2l + 1$  valores. Así, el número total de estados del tipo  $\Psi_{l_1, l_2, l, m}$  será:

$$2(l_1 + l_2) + 1 + 2(l_1 + l_2 - 1) + 1 + \dots + 2(l_1 - l_2 + 1) + 1 + 2(l_1 - l_2) + 1 =$$

$$\frac{2(l_1 + l_2) + 1 + 2(l_1 - l_2) + 1}{2} (2l_2 + 1) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \quad (4.91)$$

donde se utilizó la fórmula de la suma de los términos de una progresión aritmética con diferencia -2.

Podemos concluir que el momentum angular total toma los valores  $l(l+1)$ , donde  $l$  varía en los límites desde  $l_1 - l_2$  hasta  $l_1 + l_2$ , si  $l_1 > l_2$ .

La regla vectorial general para la suma de los momentum angulares de dos sistemas no *interactuantes*, por complejos que estos sean, se puede escribir como:

$$l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 \quad (4.92)$$

Si dos subsistemas 1 y 2 no interactúan entre sí, y no existen fuerzas externas, el momentum angular total del sistema se conserva, así como los momentum  $\bar{l}_1$  y  $\bar{l}_2$  de cada subsistema. Si existe interacción entre los subsistemas, los momentum angulares  $\bar{l}_1$  y  $\bar{l}_2$  dejan de conservarse, pero se *mantiene* la conservación del *momentum total*. En muchos casos de la física atómica, la interacción entre los subsistemas puede considerarse *débil* y por ende se puede hacer la aproximación de considerar que  $\bar{l}_1$  y  $\bar{l}_2$  no varían prácticamente. Para tales sistemas consideraremos la regla vectorial de la suma de los momentum angulares obtenida anteriormente para subsistemas independientes.

## Resumen

- En el micromundo, el vector del momento de la cantidad de movimiento lineal de una partícula  $\bar{l}$  no está determinado ni en dirección ni en magnitud, sólo podemos determinar su valor medio y de manera exacta una de sus proyecciones en cualquier dirección del espacio.
- Contrario a lo que ocurre en la mecánica clásica, el operador cuántico  $\widehat{\bar{l}}$  sólo depende de la elección de las direcciones de los ejes coordenados pero no del origen del sistema. Recibe el nombre de momento angular de la partícula.
- Cuantización de una de las proyecciones del momento angular:  $l_z = m\hbar$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
- Existe otra magnitud que si puede ser determinada exactamente: el cuadrado del operador del momentum angular. Los valores del cuadrado del momentum angular y el de una de sus proyecciones en una dirección seleccionada del espacio se pueden determinar al mismo tiempo.
- Las funciones propias de los operadores  $\widehat{\bar{l}}^2$  y  $\widehat{l}_z$  son los armónicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Los valores propios de estos operadores son  $l(l+1)\hbar^2$  y  $m\hbar$ , que va desde  $-\hbar$  hasta  $\hbar$ , para un total de  $2l+1$  valores diferentes. Existe degeneración por la proyección del momentum.

- Regla vectorial general para la suma de los momentum angulares de dos sistemas independientes o que interactúan débilmente:  $l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2$ .



## Capítulo 5

# Átomos Monoelectrónicos

En el micromundo, los sistemas son caracterizados completamente por una función compleja denominada función de onda  $\Psi$ . La magnitud  $\rho = |\Psi|^2$  representa a la densidad de probabilidad de encontrar el sistema en determinado punto del espacio configuracional. Para obtener esta función es necesario resolver la ecuación de Schrödinger:  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$ , donde  $\hat{H}$  es el operador de Hamilton del sistema en estudio. En general, no toda función que satisfaga esta ecuación representa un estado posible del sistema, es necesario además que pertenezca al espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$ .

Las magnitudes físicas son representadas en la mecánica ondulatoria por operadores lineales hermíticos que actúan en el espacio de Hilbert. Dado el carácter estadístico de  $\Psi$ , sólo se pueden conocer los valores medios de las magnitudes físicas. La condición necesaria y suficiente para que una magnitud física tenga un valor exacto (valor medio constante) en determinado estado  $\Psi$  consiste en que esta constituya una función propia del operador asociado a la magnitud de interés. Los valores propios del operador serán en este caso los valores que adoptará la magnitud, que serán además reales.

Dos magnitudes  $A$  y  $B$  pueden ser medidas al unísono, sí y sólo sí, los operadores a estas asociados conmutan. La conmutación garantiza que los operadores poseen funciones propias comunes. El conjunto de operadores que conmutan entre sí se denomina conjunto completo de magnitudes medibles o conjunto completo de observables.

Un operador de singular importancia es el operador del momentum angular. El enlace con la realidad de esta magnitud es puramente estadístico, ya que sólo se pueden medir una de sus proyecciones en el espacio, y el cuadrado del mismo.

Los sistemas más sencillos de la física atómica son los sistemas monoeléctricos. Al estudio de estos sistemas está dedicado este capítulo.

## 5.1. El átomo de Hidrógeno y sus similares

- Conjunto completo de observables en el hidrógeno.
- Ecuación radial de Schrödinger
- Cuantización de la energía en el átomo de hidrógeno.

Para resolver el problema de la cuantización en los átomos con un sólo electrón ( $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{++}$ ,  $Be^{+++}$ , ...), debemos solucionar la ecuación de Schrödinger estacionaria con un campo potencial de tipo coulombiano:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (5.1)$$

$Z$  simboliza al número atómico ( $Ze$ - carga del núcleo atómico), y  $r$  es el módulo del radio vector  $\bar{r}$  que indica la posición del electrón referida al núcleo. Tomemos en cuenta el hecho de que el núcleo es mucho más pesado que el electrón, por lo tanto podemos considerarlo *inmóvil* en el origen de coordenadas.

La ecuación estacionaria de Schrödinger 4.12 toma la forma:

$$\hat{H}\psi(\bar{r}) = -\left[\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + \frac{Ze^2}{r}\right]\psi(\bar{r}) = E\psi(\bar{r}) \quad (5.2)$$

El potencial en cuestión es un potencial con *simetría esférica* o potencial central, por consiguiente es conveniente analizar el problema en coordenadas esféricas. En estas coordenadas el Laplaciano se escribe como:

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} = \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Introduciendo el operador  $\hat{p}_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$ , que es un operador hermítico a diferencia del operador  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$ , y tomando en cuenta la ecuación 4.77, el Hamiltoniano puede ser escrito como:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\hat{l}^2}{2m_e r^2} + U(r) \quad (5.4)$$

Esta expresión tiene un sentido físico muy claro:

- El primer término corresponde al operador de la energía cinética asociada a la coordenada  $r$ . El operador  $\widehat{p}_r$  es la cantidad de movimiento generalizada correspondiente a esta coordenada y se puede comprobar que satisface la regla de conmutación  $[\widehat{r}, \widehat{p}_r] = i\hbar$ .
- El segundo término representa al operador de la energía cinética rotacional.  $I = m_e r^2$  constituye el momento de inercia del electrón y  $\widehat{l}^2$  es el cuadrado del momentum angular.
- El tercer y último término es el operador de la energía potencial Coulombiana.

### 5.1.1. Conjunto completo de observables en el hidrógeno

El operador  $\widehat{H}_r = \frac{\widehat{p}_r^2}{2m_e} + U(r)$  evidentemente conmuta con los operadores  $\widehat{l}^2$  y  $\widehat{l}_z$ , por cuanto actúan sobre variables independientes ( $\widehat{l}^2$  y  $\widehat{l}_z$  actúan sobre las variables angulares  $\theta$  y  $\varphi$ , mientras  $\widehat{H}_r$  lo hace sobre  $r$ ). Similar ocurre con  $\frac{\widehat{l}^2}{2m_e r^2}$  ya que el coeficiente  $\frac{1}{2m_e r^2}$  no modifica la conmutación de este operador con  $\widehat{l}^2$  y  $\widehat{l}_z$ . Podemos concluir entonces que el operador completo  $\widehat{H}$  conmuta con  $\widehat{l}^2$  y  $\widehat{l}_z$ , y por lo tanto estos operadores tienen *funciones propias comunes*.

Los estados estacionarios de los átomos hidrogenoideos se pueden caracterizar por su energía  $E$ , el cuadrado del momentum angular  $\widehat{l}^2$ , y la proyección del momentum angular en una de las direcciones escogida como eje  $z$ .

### 5.1.2. Ecuación radial de Schrödinger

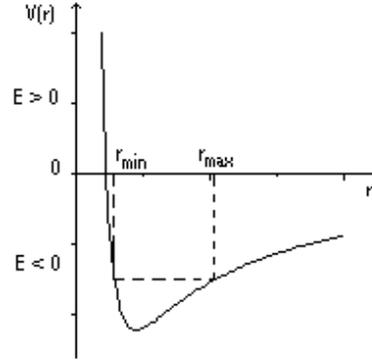
Tomando en cuenta la comunidad de funciones propias de los operadores  $\widehat{H}$ ,  $\widehat{l}^2$  y  $\widehat{l}_z$ , separemos las variables angulares de la dependencia radial en la función de onda  $\psi(\vec{r})$ , es decir:

$$\psi_l^m(r, \theta, \varphi) = \chi_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.5)$$

La parte radial depende solamente de  $l$  y no de  $m$  debido a la degeneración que existe en los valores propios del operador  $\widehat{l}^2$ .

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger 5.2 obtenemos:

$$\left[ \frac{\widehat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\widehat{l}^2}{2m_e r^2} + U(r) \right] \chi_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = E \chi_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Figura 5.1: Potencial efectivo  $V(r)$ .

$$Y_l^m(\theta, \varphi) \cdot \hat{H}_r \chi_l(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \chi_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = E \chi_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.6)$$

$$\Rightarrow \left[ \hat{H}_r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right] \chi_l(r) = E \chi_l(r) \quad (5.7)$$

Si se introduce un *potencial efectivo*:

$$V(r) = U(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \quad (5.8)$$

esta ecuación coincidirá formalmente con el caso de simetría radial visto en el capítulo anterior (ver epígrafe 4.1.8). El segundo término se puede considerar como la función potencial del electrón en un campo de *fuerzas centrífugas*.

Es conveniente introducir ahora una nueva función  $u_l(r) = r \cdot \chi_l(r)$ , para la cual se obtiene una ecuación más simple. Realizando el cambio de funciones, la ecuación 5.7 se transforma en:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E \right] u_l(r) = 0 \quad (5.9)$$

Introduzcamos las siguientes notaciones:

$$\beta^2 = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad q = \frac{2m_e Z e^2}{\hbar^2} \quad (5.10)$$

Notemos que se están considerando sólo los valores *negativos* de la energía, es decir, nos interesa solamente el *espectro discreto*. Para las energías

positivas, las soluciones tienen carácter oscilatorio en el infinito describiendo así estados no enlazados y un espectro energético continuo.

Busquemos la solución que se comporta correctamente en el infinito de la forma:

$$u_l(r) = f_l(r) \cdot e^{-\beta r} \quad (5.11)$$

Realizando la sustitución obtenemos:

$$\frac{d^2 f_l}{dr^2} - 2\beta \frac{df_l}{dr} + \left( \frac{q}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f_l(r) = 0 \quad (5.12)$$

La solución de esta última ecuación será propuesta en forma de serie:

$$f_l(r) = \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_{lk} r^k \quad (5.13)$$

donde  $\gamma$  es un valor constante por determinar.

Sustituyendo e igualando los términos con iguales exponentes se obtienen las siguientes relaciones:

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l + 1) \quad (5.14)$$

$$[k(k + 1) - l(l + 1)] a_{l,k+1} = (2\beta k - q) a_{lk} \quad (5.15)$$

La ecuación 5.14 conduce a dos posibles valores para  $\gamma$ :

$$\gamma = -l \quad , \quad \gamma = l + 1 \quad (5.16)$$

Para  $\gamma = -l$ , la solución adopta la forma:

$$f_l(r) = \sum_{k=-l}^{\infty} a_{lk} r^k = a_{l,-l} r^{-l} + a_{l,-l+1} r^{-l+1} + \dots \quad (5.17)$$

La solución radial será entonces

$$\chi_l(r) = \frac{f_l(r) \cdot e^{-\beta r}}{r} = e^{-\beta r} \cdot \left( \frac{a_{l,-l}}{r^{l+1}} + \frac{a_{l,-l+1}}{r^l} + \dots \right) \quad (5.18)$$

Tomando el primer término de la serie obtenemos un comportamiento en la vecindad de  $r = 0$  del tipo  $\frac{1}{r^{l+1}}$ . Evidentemente esta solución diverge cuando  $r \rightarrow 0$  para cualquier valor de  $l$  ( $0, 1, 2, \dots$ ). Por tal razón debemos desechar esta solución que no es acotada en  $r = 0$ .

Por otro lado, la solución para  $\gamma = l + 1$  si mantiene un comportamiento correcto en la vecindad de  $r = 0$ .

$$f_l(r) = \sum_{k=l+1}^{\infty} a_{lk} r^k = a_{l,l+1} r^{l+1} + a_{l,l+2} r^{l+2} + \dots \quad (5.19)$$

Investiguemos su comportamiento en la región asintótica cuando  $r \rightarrow \infty$ . De la ecuación 5.15 se obtiene la siguiente condición para los coeficientes de la serie:

$$\frac{a_{l,k+1}}{a_{lk}} = \frac{2\beta k - q}{k(k+1) - l(l+1)} \quad (5.20)$$

Para valores de  $r$  grandes, los términos que predominan en la serie son los que poseen mayores valores del índice  $k$ . Cuando  $k \rightarrow \infty$  se cumple:

$$\frac{a_{l,k+1}}{a_{lk}} \rightarrow \frac{2\beta}{k+1} \quad (5.21)$$

Comparemos nuestra serie con el desarrollo en serie de Taylor para la función exponencial  $e^{2\beta r}$ :

$$e^{2\beta r} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\beta r)^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\beta)^k}{k!} r^k = \sum_{k=0}^{\infty} C_k r^k \quad (5.22)$$

Para esta serie se cumple la relación entre sus coeficientes:

$$\frac{C_{k+1}}{C_k} = \frac{(2\beta)^{k+1}}{(k+1)!} \cdot \frac{k!}{(2\beta)^k} = \frac{2\beta}{k+1} \quad (5.23)$$

Lo cual significa que la serie 5.19 se comporta asintóticamente como la función exponencial  $e^{2\beta r}$ . El comportamiento de  $\chi_l(r)$  cuando  $r \rightarrow \infty$  será entonces *divergente*:

$$\chi_l(r) = \frac{f_l(r) \cdot e^{-\beta r}}{r} \rightarrow e^{2\beta r} \cdot \frac{e^{-\beta r}}{r} = \frac{e^{\beta r}}{r} \quad (5.24)$$

### 5.1.3. Cuantización de la energía en el átomo de hidrógeno

Este comportamiento cambia si existen valores de  $\beta$ , y por ende de la energía  $E$ , para los cuales la serie se corta. Supongamos que para  $k = n$  el numerador de la ecuación 5.20 se iguala a cero. En este caso, todos los coeficientes a partir de  $a_{n+1}$  se anulan, y la serie se transforma en un polinomio de orden  $n$  que convierte a  $\chi_l(r)$  en una función *convergente*.

De esta forma se obtiene la ecuación que determina a los niveles discretos de energía:

$$\begin{aligned} 2\beta n - q = 0 &\Rightarrow 2 \cdot \sqrt{-\frac{2m_e E_n}{\hbar^2}} \cdot n - \frac{2m_e Z e^2}{\hbar^2} = 0 \\ &\Rightarrow E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (5.25)$$

Si se continua resolviendo el problema, y se determinan los coeficientes de los polinomios, se puede arribar a la siguiente solución para cada valor de energía  $E_n$  en el átomo de Hidrógeno:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{N_{nl}}{a^{\frac{3}{2}}} F_{nl} \left( \frac{2r}{na} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.26)$$

donde

$$N_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+1)!]^3}}$$

$$a = \frac{\hbar^2}{m_e e} = 0,529 \cdot 10^{-10} m \quad : \text{Radio de Bohr}$$

$$F_{nl}(x) = x^l \cdot e^{-\frac{x}{2}} \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$$

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) \quad : \quad \text{Polinomios de Laguerre}$$

De lo anteriormente expuesto podemos concluir:

1. Los valores de energía en los átomos hidrogenoideos dependen solamente del número cuántico  $n$ , denominado **número cuántico principal**.
2. Las funciones propias correspondientes a cada valor  $n$ , es decir, a cada valor de energía, se pueden diferenciar en los valores de los números cuánticos  $l$  y  $m$ . El espectro es *degenerado* (existen diferentes estados cuánticos con la misma energía).
3. El número de estados independientes con la misma energía se conoce como **orden de degeneración**. Para un estado con número cuántico principal  $n$ , el orden de degeneración es  $n^2$ .

En efecto, supongamos que  $n$  y  $l$  son fijos, la solución será

$$f_l(r) = \sum_{k=l+1}^n a_{lk} r^k = r^{l+1} \sum_{i=0}^{n-1-l} a_{l,l+i+1} r^i \quad (5.27)$$

Para un valor fijo  $n$ ,  $l$  puede tomar valores desde 0 hasta  $n-1$ . En cada estado con un valor dado  $l$ , pueden existir  $2l+1$  valores de  $m$ . El número total de estados en los cuales el valor del número cuántico principal es  $n$  será:

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (5.28)$$

## Resumen

- Conjunto completo de observables en el hidrógeno:  $E, \vec{l}^2, l_z$ .
- En los átomos hidrogenoideos, la dependencia radial de la función de onda se determina por la ecuación unidimensional:  $\left[ \frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + V(r) \right] \chi_l(r) = E \chi_l(r)$ , donde  $V(r) = U(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}$  es un potencial efectivo que contiene un término coulombiano y un potencial centrífugo.
- Espectro discreto en el átomo de hidrógeno:  $E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  es el número cuántico principal.
- Funciones propias del átomo de hidrógeno:  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{N_{nl}}{a^{\frac{3}{2}}} F_{nl}\left(\frac{2r}{na}\right) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$
- El espectro de los átomos hidrogenoideos es degenerado con orden de degeneración  $n^2$ .

## 5.2. Átomos alcalinos. El espín del electrón.

- Niveles energéticos de los átomos alcalinos en la aproximación dipolar.
- Reglas de selección y leyes de conservación. La paridad. Series espectrales.
- Estructura de dobletes. El espín del electrón.
- Momentum angular total del átomo monoeléctrico.
- Notación simbólica de los estados atómicos.

Los metales alcalinos ( $Li, Na, K, Rb, Cs$ ) están compuestos por átomos que presentan más de un electrón. No obstante, la estructura electrónica que presentan sus átomos es tal, que el electrón más externo se encuentra muy débilmente enlazado al núcleo. Este electrón recibe el nombre de **electrón de valencia** y es el responsable del parecido que existe entre los espectros de los átomos hidrogenoideos y los espectros atómicos de los metales alcalinos.

Consideraremos a los metales alcalinos como sistemas monoeléctricos, donde el núcleo atómico y los  $Z - 1$  electrones internos conforman un núcleo efectivo o **corión** de carga  $+e$ . El electrón de valencia se moverá bajo la influencia del campo creado por el corión. Existe una diferencia importante con el hidrógeno, el corión no puede ser considerado como una partícula puntual y hay que tomar en consideración su estructura.

### 5.2.1. Espectros atómicos de los metales alcalinos

Recordemos que en el caso del hidrógeno, el espectro se puede obtener de la combinación de diferentes términos espectrales de la forma

$$T_n = \frac{R}{n^2} \quad , \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = T_m - T_n$$

donde  $R$  es la constante de Rydberg, y para  $n > m$  con diferentes valores de  $m$  se obtienen las distintas series espectrales del hidrógeno.

Fue el propio Rydberg quien demostró que en los metales alcalinos el espectro óptico se puede obtener de la combinación de diferentes términos espectrales de la forma:

$$T_n = \frac{R}{(n + \sigma)^2} \quad (5.29)$$

donde  $\sigma$  constituye una corrección, y las diferentes series espectrales se obtienen de las combinaciones:

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(m + \sigma_1)^2} - \frac{R}{(n + \sigma_2)^2} \quad (5.30)$$

siendo  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  correcciones en general diferentes.

Fue precisamente el parecido en los espectros atómicos, el que llevo a considerar los átomos alcalinos de forma aproximada como átomos mono-electrónicos. De acuerdo con la electrodinámica, el potencial  $\varphi$  creado por un conjunto de partículas con cargas  $e_i$  viene dado por

$$\varphi = \sum_i \frac{e_i}{R_i} \quad (5.31)$$

Se cumple:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_0} \sum_{l=1}^{\infty} K_{l-1} \left( \frac{r_i}{R_0} \right)^l \quad (5.32)$$

Sustituyendo este desarrollo en 5.31 obtenemos:

$$\varphi = \frac{\sum_i e_i}{R_0} + \frac{\sum_i e_i r_i}{R_0^2} + K_1 \frac{\sum_i e_i r_i^2}{R_0^3} + \dots = \frac{q}{R_0} + \frac{P}{R_0^2} + K_1 \frac{Q}{R_0^3} + \dots \quad (5.33)$$

donde  $q$  representa la **carga total** del sistema, en nuestro caso la carga del corión  $+e$ .  $P = \sum_i e_i r_i$  se denomina **momento dipolar** eléctrico,  $Q = \sum_i e_i r_i^2$  **momento cuadrupolar** eléctrico y así sucesivamente aparecen los demás momentos eléctricos del sistema de cargas. El potencial de un sistema de cargas en un punto  $A$  a la distancia  $R_0$ , puede ser visto entonces, como la

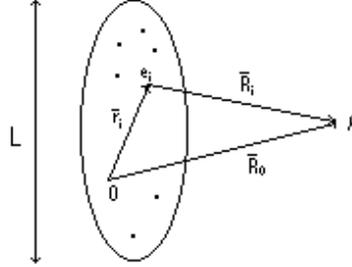


Figura 5.2: Conjunto de partículas en un volumen de dimensión  $L$  que crean un potencial en  $A$ .

superposición de diferentes términos relacionados con los distintos momentos eléctricos del sistema. Para distancias  $R_0 \gg L \sim r_i$ , el potencial queda determinado evidentemente por los primeros términos.

Limitémonos en el caso de los metales alcalinos a los dos primeros términos del desarrollo anterior, lo cual se conoce como **aproximación dipolar**. La energía potencial  $U(r) = -e \cdot \varphi(r)$  que aparecerá en la ecuación de Schrödinger será entonces:

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} - C\frac{e^2}{r^2} \quad (5.34)$$

donde la constante  $C$  queda definida por el valor del momento dipolar constante  $P \sim e$ .

La diferencia de esta función  $U(r)$  con respecto a la energía potencial en el caso del hidrógeno estriba en el segundo término. Agrupemos este término con la energía centrífuga:

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - C\frac{e^2}{r^2} = \frac{\hbar^2 l^*(l^*+1)}{2m_e r^2} \quad (5.35)$$

$$l^* = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{2m_e C e^2}{\hbar^2}} \quad (5.36)$$

Notemos que se toma el signo positivo en la raíz cuadrada, lo cual garantiza que  $l^* = l$  si  $C = 0$ .

Como resultado se arriba a la siguiente ecuación para la parte radial  $\psi(r)$  de la función de onda del electrón de valencia:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \left(\frac{q}{r} - \beta^2 - \frac{l^*(l^*+1)}{r^2}\right) \psi(r) = 0 \quad (5.37)$$

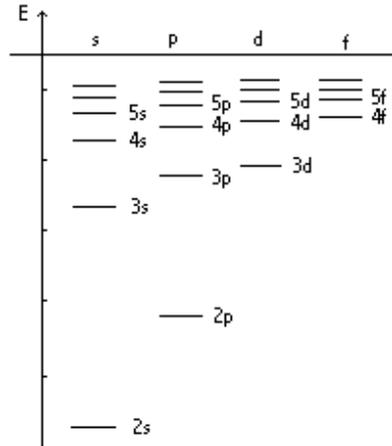


Figura 5.3: Niveles energéticos del litio.

$$\beta^2 = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad q = \frac{2m_e e^2}{\hbar^2}$$

La única diferencia de esta ecuación con la ecuación radial del hidrógeno radica en el hecho de que  $l^*$  *no constituye un valor entero*, y por lo tanto el método de solución visto en el epígrafe anterior continua siendo el mismo (ahora  $\gamma = l^* + 1 = l + \sigma + 1$ ). La solución de la ecuación mantiene la forma 5.26 y la energía se cuantiza según la fórmula:

$$2\beta(n + \sigma) - q = 0 \quad \Rightarrow \quad E_{nl} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (n + \sigma_l)^2} \quad (5.38)$$

donde

$$\sigma_l = l^* - l \approx -\frac{m_e e^2 C}{\hbar^2 \left(l + \frac{1}{2}\right)} \quad (5.39)$$

Observemos que  $\sigma_l$  depende del número cuántico orbital  $l$ . Se ha perdido la degeneración por  $l$ , inherente al potencial esférico creado por una carga puntual, como ocurre en los átomos hidrogenoideos.

La degeneración por  $m$  se mantiene ya que está asociada a la isotropía del espacio. No existe una dirección determinada por la cual haya preferencia en la proyección del momentum angular del sistema.

El esquema 5.3 representa los niveles energéticos del litio.

La corrección  $\sigma_l$  es mayor mientras menor es el valor de  $l$ , y para estos niveles es mayor la diferencia.

La relación entre los términos espectrales y los niveles de energía es  $T = -E/ch$ , de donde obtenemos los términos espectrales en los átomos alcalinos:

$$T_{nl} = -\frac{E_{nl}}{ch} = \frac{R}{(n + \sigma_l)^2} \quad (5.40)$$

Se acostumbra a introducir las siguientes notaciones:

$$ns = \frac{R}{(n + \sigma_0)^2} \quad , \quad np = \frac{R}{(n + \sigma_1)^2} \quad , \quad nd = \frac{R}{(n + \sigma_2)^2} \quad (5.41)$$

Notemos que para el hidrógeno el valor mínimo de  $n$  es 1. Para el litio  $n_{min} = 2$  ya que existen dos electrones internos que ocupan el primer nivel. De forma análoga, en el sodio el  $n_{min} = 3$  y para el potasio  $n_{min} = 4$ .

### 5.2.2. Reglas de selección y leyes de conservación.

Las diferentes líneas de los espectros atómicos se obtiene de combinar dos términos espectrales diferentes, sin embargo, no todas las combinaciones conducen a líneas que se observen en el experimento. Esto indica que existen determinadas reglas de selección.

Las reglas de selección son consecuencias de las *leyes de conservación* que se deben cumplir en todos los sistemas físicos. La conservación de la energía, la cantidad de movimiento lineal y el momentum angular son bien conocidas de la mecánica clásica. Existen además otras magnitudes que se deben conservar y que tienen estrictamente una naturaleza cuántica, como es por ejemplo **la paridad**.

La paridad se refiere a la propiedad que tiene un sistema descrito por una función de onda  $\Psi$  de mantener o cambiar su signo ( $P = \pm 1$ ) bajo la transformación de *inversión de los ejes coordenados* ( $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$ ,  $z \rightarrow -z$ ). Se dice entonces que la función es par o impar respectivamente.

En el caso del hidrógeno y los metales alcalinos, esta transformación sólo afecta a las funciones esféricas  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  ya que son las que dependen de las variables angulares  $\theta$  y  $\varphi$ . Cuando se efectúa la operación de inversión  $(\theta, \varphi) \rightarrow (\pi - \theta, \varphi + \pi)$ . Es conocida la siguiente propiedad de los armónicos esféricos:

$$Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{ll} l = \text{par} & P = +1 \\ l = \text{impar} & P = -1 \end{array} \quad (5.42)$$

Analicemos ahora las diferentes leyes de conservación y sus consecuencias para el sistema átomo + fotón con vistas a establecer las reglas de selección. Se tiene que:

$$E_2 - E_1 = h\nu + \Delta E_{rechazo} \quad (5.43)$$

$E_2 - E_1$  es la variación de energía en el átomo y  $h\nu$  la energía del fotón absorbido o emitido. Como la masa del fotón es mucho menor que la masa del átomo se cumple que  $\Delta E_{rechazo} \lll h\nu$ . Similar ecuación se puede obtener para la cantidad de movimiento lineal, de donde podemos concluir que las conservaciones de estas magnitudes *no imponen* ninguna restricción para las transiciones entre los diferentes niveles de energía. No ocurre así con el momentum angular  $l$ , y la paridad  $P$ .

Las transiciones de niveles excitados al nivel básico en un átomo ocurren como consecuencia de la interacción entre el campo electromagnético que crean los electrones en sus movimientos y en el proceso de emisión (o absorción cuando ocurra a la inversa).

Una descripción rigurosa sólo puede ser realizada en los marcos de la mecánica cuántica relativista, donde se puede cuantizar el campo electromagnético. La ecuación de Schrödinger *no* predice nada al respecto, de hecho, los estados excitados resultan estacionarios y por ende poseen tiempos de vida infinitos. Experimentalmente se conoce que sus *tiempos de vida* son  $\sim 10^{-8} - 10^{-9} \text{ seg}$ , ocurriendo la emisión espontánea de fotones.

En un sistema de partículas neutro, como es el átomo, el potencial eléctrico se compone de los términos dipolar, cuadrupolar, etc. Los momentos eléctricos varían en el tiempo y en dependencia de en que nivel se encuentra el electrón, ocurren emisiones dipolares, cuadrupolares, etc. El término que más aporta en estas transiciones es el *dipolar*, y son por lo tanto las transiciones más importantes. En este tipo de transiciones, los fotones que se emiten poseen momentum angular igual a  $1\hbar$  y paridad  $-1$ . Por consiguiente, los estados iniciales y finales del átomo tienen que ser tales que se diferencien en momentum angular en la magnitud  $\hbar$  y cambien su paridad, es decir, se tienen que cumplir las siguientes **reglas de selección**:

$$\Delta l = \pm 1 \quad y \quad \Delta m = \pm 1, 0 \quad (5.44)$$

Para aquellos niveles que no cumplan con las ecuaciones anteriores, las transiciones dipolares están *prohibidas*. Sin embargo, pueden estar permitidas transiciones vinculadas con otras componentes del potencial vinculadas a otros momentos eléctricos y que poseen otras reglas de selección. Por ejemplo, para las transiciones cuadrupolares se cumple:

$$\Delta l = \pm 2, 0 \quad y \quad \Delta m = \pm 2, \pm 1, 0 \quad (5.45)$$

Tomando en cuenta que las transiciones dipolares son las más importantes en los espectros ópticos de emisión de los metales alcalinos, se observan las siguientes series espectrales:

1. Serie principal:  $k = ns - mp$ ,  $m = n, n + 1, \dots$

2. Serie difusa:  $k = np - md$ ,  $m = n + 1, n + 2, \dots$
3. Serie aguda:  $k = np - ms$ ,  $m = n + 1, n + 2, \dots$
4. Serie de Bergman:  $k = nd - mf$ ,  $m = n + 1, n + 2, \dots$

Debemos señalar que la serie principal se observa tanto en la emisión como en la absorción.

### 5.2.3. Estructura de dobletes y el espín del electrón

En los metales alcalinos la degeneración por  $l$  desaparece, y por cada línea del hidrógeno aparecen  $n$  líneas ( $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ). Esto trae consigo que aparezcan series espectrales del tipo  $2p \rightarrow ns$  y  $2p \rightarrow nd$ , además de la  $2s \rightarrow np$ , en lugar de la serie de Balmer. Sin embargo, esta descripción sólo es válida para los espectros en sus *razgos generales*. En experimentos más exactos, las líneas espectrales resultan ser *dobles*, por ejemplo, la primera línea del Sodio se compone de dos líneas:  $\lambda_1 = 5889 \cdot 10^{-10}m$  y  $\lambda_2 = 5895 \cdot 10^{-10}m$ .

Este comportamiento se puede explicar si se asume que los términos del tipo  $s$  ( $l = 0$ ) son simples, mientras que los términos  $p, d, f$ , etc., son dobles; lo cual explicaría la **estructura de dobletes** en los espectros de emisión.

La solución de este problema *no* se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger, es necesario introducir un *nuevo número cuántico* que refleje un nuevo grado de libertad. Este nuevo número cuántico debe ser *independiente* de los números cuánticos  $n, l$  y  $m$ , y tomar solamente dos valores.

En 1925, Goudsmit y Uhlenbeck propusieron que el electrón además de tener masa y carga, posee **momentum angular propio** y en consecuencia *momento magnético propio* también. El momentum angular recibió el nombre de **espín**, del vocablo inglés *spin* que significa rotar. El espín se denota por  $\bar{s}$  y el momento magnético propio por  $\bar{\mu}_s$ .

El espín posee las mismas propiedades que  $\bar{l}$ , y por tanto satisface las mismas relaciones de conmutación. Se cuantiza según la regla:  $\bar{s}^2 = s(s + 1)\hbar^2$ .

Similar a  $\bar{l}$ , sólo se puede medir una de sus proyecciones, por ejemplo, si tomamos esta dirección como zeta entonces  $s_z = m_s\hbar$ ,  $m_s = -s, \dots, 0, \dots, s$ ; para un total de  $2s + 1$  valores.  $m_s$  se nombra **número cuántico magnético**, lo cual tendrá su explicación más adelante en el texto.

La única posibilidad de que  $m_s$  tome dos valores ocurre para  $s = 1/2$ , lo cual conduce a las proyecciones del espín  $1/2 \hbar$  y  $-1/2 \hbar$ .

Con la introducción del espín, los estados de los sistemas monoeléctricos poseen 4 grados de libertad, caracterizados por los números cuánticos:  $n, l, m$ , y  $m_s$ . El valor de  $m_s$  determina la proyección del espín sobre una dirección seleccionada. Si el átomo posee momentum angular  $l$ , este selecciona ya una

dirección del espacio a través de su proyección  $l_z$ , sobre la cual el espín posee dos proyecciones. Si el estado es de tipo  $s$ ,  $l = 0$ , todo el momentum angular viene dado a través del momentum angular propio  $\bar{s}$  y no existe una dirección privilegiada sobre la cual se pueda este proyectar. Así se explica la existencia de estos estados como singletes. La energía involucrada en el desdoblamiento de los niveles será analizada en el próximo epígrafe, y es consecuencia de la interacción conocida como *interacción espín-orbital*.

Los autores de la hipótesis del espín consideraban al electrón como una bolita cargada, de dimensiones finitas, que giraba alrededor de su propio eje. El radio del electrón debe ser del orden de  $10^{-15}m$ , y para poseer el momentum angular magnético observado en el experimento debe tener velocidades lineales en su ecuador de alrededor 300 veces mayores que la velocidad de la luz, lo cual refleja una gran contradicción de esta representación corpuscular clásica. El electrón es un ente material mucho más complejo que manifiesta propiedades de corpúsculo y onda al mismo tiempo. *El espín constituye una propiedad intrínseca de carácter cuántico*, sin análogo clásico alguno.

En 1927, Pauli generalizó la ecuación de Schrödinger introduciendo un término que contempla la interacción del momento magnético propio del electrón con un campo magnético externo. Sin embargo, fue en 1928 que Dirac propuso una ecuación que satisface las exigencias de la mecánica cuántica relativista, y que contiene al espín de forma natural. Quedó aclarado así, que el espín es además una *propiedad relativista*.

La introducción del espín impone una generalización de nuestra función de onda en la forma  $\Psi(\bar{r}, m_s, t)$ , donde  $\bar{r}$  y  $t$  varían de manera *continua*, mientras que  $m_s$  lo hace de forma *discreta* con dos valores solamente. Comúnmente se acostumbra a denominar la variable discreta de espín como la *coordenada interna*.

#### 5.2.4. Momentum angular total del átomo monoeléctrico

Como se ha visto el electrón posee dos tipos de momentum angulares: el momentum orbital  $\bar{l}$  y el de espín  $\bar{s}$ . Para obtener su momentum angular total debemos combinar ambas magnitudes.

Recordemos que si dos sistemas no interactúan entre sí, y no existen fuerzas externas, el momentum angular total se conserva, así como los momentum angulares de ambos sistemas por separado. En presencia de interacción, los momentum de cada sistema dejan de conservarse, manteniéndose solamente constante el momentum angular *total*.

En el caso de los momentum angulares orbital y de espín, podemos con-

siderar que la interacción entre estos es *débil*, y por consiguiente vamos a considerar las reglas de la suma de momentum angulares independientes (ver epígrafe 4.3.5) al calcular el momentum angular total del electrón.

Desde un punto de vista *clásico*, el cuadro corresponde a un movimiento de ambos vectores con sus longitudes constantes y con igual velocidad angular alrededor del momentum angular total, movimiento que se conoce como de *precesión*.

El momentum angular total del electrón se define como  $\widehat{j} = \widehat{l} + \widehat{s}$ . Sus proyecciones en una determinada dirección del espacio, en unidades de  $\hbar$ , son  $m_j = m_l + m_s = m_l \pm 1/2$ , y su cuadrado  $\vec{j}^2 = j(j+1)\hbar^2$ . Por cuanto  $j$  y  $l$  son los valores máximos de  $m_j$  y  $m_l$ , se cumple que  $j = l \pm 1/2$ . Como  $l$  siempre es un valor entero, en el átomo monoeléctrico  $j$  será siempre un valor *semientero*. Para un valor dado  $j$ ,  $m_j$  puede tomar  $2j + 1$  valores:  $-j, \dots, 0, \dots, j$ .

### 5.2.5. Notación simbólica de los estados atómicos

En ocasiones en lugar de utilizar los números cuánticos  $n, l, m_l$  y  $m_s$ ; se utilizan los números cuánticos  $n, l, j$  y  $m_s$ . En espectroscopía, se utilizan los valores  $n, l, j$  y  $2s + 1$ , donde el último valor corresponde a la **multiplicidad** del nivel (número de proyecciones del espín).

La notación que se utiliza es:

$$n^{2s+1}l_j \quad (5.46)$$

donde en lugar del valor de  $l$  se utilizan las letras  $s, p, d, f$ , etc. Ejemplos de estas notaciones son el doblete:

$$\begin{aligned} 4^2d_{\frac{3}{2}} &\iff n = 4, l = 2, j = l - \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \\ 4^2d_{\frac{5}{2}} &\iff n = 4, l = 2, j = l + \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \end{aligned}$$

y el singlete:

$$3^2s_{\frac{1}{2}} \iff n = 3, l = 0, j = l + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Debemos notar que en el caso de  $l = 0$ , el estado es simple. El valor 2 de la multiplicidad es puramente *formal*. El valor  $j = -1/2$  no existe.

## Resumen

- En los átomos alcalinos la degeneración por  $l$  (inherente al potencial esférico creado por una carga puntual) desaparece. La degeneración por  $m$  se mantiene ya que está asociada a la isotropía del espacio.
- Los niveles de energía de los átomos alcalinos se distribuyen según la ecuación  $E_{nl} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2(n+\sigma_l)^2}$ . Con estos niveles están asociados los términos espectrales:  $T_{nl} = \frac{R}{(n+\sigma_l)^2}$
- Las reglas de selección son consecuencias de las leyes de conservación. En los sistemas monoeléctricos las leyes de conservación del momento angular  $l$  y la paridad  $P$  son determinantes.
- La paridad se refiere a la propiedad que tiene un sistema cuántico  $\Psi$  de mantener o cambiar su signo ( $P = \pm 1$ ) bajo la transformación de inversión de los ejes coordenados.
- Las transiciones más importantes de la física atómica son las dipolares. En este tipo de transiciones, los fotones que se emiten poseen momentum angular igual a  $1\hbar$  y paridad  $-1$ . Las reglas de selección para estas transiciones en los sistemas monoeléctricos son:  $\Delta l = \pm 1$  y  $\Delta m = \pm 1, 0$ .
- El espín  $\bar{s}$  es el momento angular propio de las partículas y posee las mismas propiedades que  $\bar{l}$ . Se cuantiza según la regla:  $\bar{s}^2 = s(s+1)\hbar^2$ . Sólo se puede medir una de sus proyecciones ( $s_z = m_s\hbar$ ,  $m_s = -s, \dots, 0, \dots, s$ ). En el caso del electrón  $s = 1/2$ . El espín constituye una propiedad intrínseca de carácter cuántico y relativista.
- Con la introducción del espín, los estados de los sistemas monoeléctricos poseen 4 grados de libertad, caracterizados por los números cuánticos:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , y  $m_s$ . Los niveles energéticos del tipo  $s$  resultan simples, mientras que los del tipo  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , etc., son dobles, esto explica la estructura de dobletes en los espectros de emisión.
- Los momentum angulares orbital y de espín interactúan de forma débil. El momentum angular total del electrón se define como  $\widehat{j} = \widehat{l} + \widehat{s}$  ( $\widehat{j}^2 = j(j+1)\hbar^2$ ,  $j = l \pm 1/2$ ;  $j_z = m_j\hbar$ ,  $m_j = -j, \dots, 0, \dots, j$ ).
- Notación simbólica de los estados atómicos:  $n^{2s+1}l_j$

### 5.3. Propiedades magnéticas

- Momento magnético orbital del electrón.
- Momento magnético propio del electrón.
- Interacción “ls”.
- Momento magnético total del átomo monoeléctrico. Modelo vectorial.
- Experimento de Stern- Gerlach.
- Estructuras fina y superfina.

En experimentos muy exactos se comprobó que las líneas espectrales de los sistemas monoeléctricos presentan estructura de dobletes. Esta estructura se puede explicar cualitativamente mediante la introducción de un nuevo grado de libertad, el número cuántico magnético  $m_s$ . El mismo corresponde a la proyección del momentum angular propio del electrón denominado espín. El espín posee valor de  $s = 1/2$  en el electrón ( $\bar{s}^2 = s(s+1)\hbar^2 = 3/4 \cdot \hbar^2$ ), y su proyección en una dirección del espacio determinada toma sólo dos valores  $1/2 \cdot \hbar$  y  $-1/2 \cdot \hbar$ . En el caso de que  $l = 0$ , no existe una dirección preferencial en el espacio y sólo toma un valor  $1/2 \cdot \hbar$ .

Con la introducción de las propiedades magnéticas de los átomos podemos encontrar una explicación **cuantitativa** de la estructura de dobletes. La interacción débil que existe entre el momentum angular orbital y el de espín, a través de los momentos magnéticos que ellos crean, introduce una energía adicional que justifica el desdoblamiento de los niveles.

#### 5.3.1. Momento magnético orbital del electrón

La existencia de propiedades magnéticas en los átomos se puede deducir de las ya estudiadas representaciones de Bohr. El electrón al girar en su órbita alrededor del núcleo posee momentum angular, y debido a su carga eléctrica genera un momento magnético. Su movimiento desde un punto de vista clásico es equivalente al de un contorno circular con corriente.

Entre los momentos angular y magnético existe determinada relación clásica. Podemos pasar de las magnitudes clásicas a los operadores cuánticos mediante las reglas ya conocidas, y comprobar que esta relación se mantiene, aunque su significado varía.

De acuerdo con la electrodinámica, un contorno cerrado con corriente constante  $I$ , posee un momento magnético

$$\bar{\mu} = \frac{I}{c} \bar{S} \quad (5.47)$$

donde  $\bar{S}$  es el vector del área que encierra el contorno con corriente  $I$ . Este vector se obtiene de la relación:

$$\bar{S} = \frac{1}{2} \oint [\bar{r} \times d\bar{r}] \quad (5.48)$$

Obtenemos de esta forma la **ecuación de Ampere**:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{2c} \oint I \cdot [\bar{r} \times d\bar{r}] \quad (5.49)$$

En el caso del electrón, la corriente que este crea en el contorno será  $I = -e/T$ , donde  $T$  representa el período de rotación del electrón. Sustituyendo obtenemos la relación *clásica* entre  $\bar{\mu}_l$  y  $\bar{l}$ :

$$\bar{\mu}_l = -\frac{e}{2cT} \oint [\bar{r} \times d\bar{r}] = -\frac{e}{2cT} \oint [\bar{r} \times \bar{v}] dt = -\frac{e}{2m_e c} \bar{l} \quad (5.50)$$

La magnitud  $g_l = -\frac{e}{2m_e c}$  se denomina **relación giromagnética** del movimiento **orbital** del electrón.

De la electrodinámica conocemos que en presencia de un campo magnético externo  $\bar{H}$ , un sistema con momento magnético  $\bar{\mu}$  interactúa con este y la energía involucrada en la interacción es igual a  $(\bar{\mu} \cdot \bar{H})$ . En el caso de un electrón con momento magnético orbital  $\bar{\mu}_l$  esto conduce a una corrección en sus niveles de energía  $\Delta E = -(\bar{\mu}_l \cdot \bar{H})$ .

Pasemos ahora de las magnitudes clásicas a los operadores cuánticos:

$$\bar{\mu}_l = g_l \bar{l} \quad \Rightarrow \quad \hat{\mu}_l = g_l \hat{l} \quad (5.51)$$

Por cuanto, los operadores  $\hat{\mu}_l$  y  $\hat{l}$  se diferencian sólo en una constante, las propiedades de estos son las mismas:

1. No dependen de la elección del origen del sistema de coordenadas.
2. Las componentes de estos vectores en dos direcciones cualesquiera no pueden tener al unísono valores determinados
3. Para un estado estacionario solamente tienen valores definidos los cuadrados de estos operadores y una de sus proyecciones en los ejes coordenados, por ejemplo

$$\mu_{lz} = g_l \cdot l_z = -\frac{e\hbar}{2m_e c} m = -\mu_B \cdot m \quad , \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = |g_l| \hbar = 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot G^{-1}$  recibe el nombre de magneton de Bohr (en el sistema internacional de unidades  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-22} \text{ J} \cdot T^{-1}$ ).

Es importante señalar que en nuestros razonamientos se consideró al electrón como una partícula que se mueve por una órbita lineal. Una deducción rigurosa implica considerar que el electrón se encuentra distribuido con determinada probabilidad en todo el espacio alrededor del núcleo, sin embargo, los cálculos mecánico cuánticos conducen al mismo resultado.

### 5.3.2. Momento magnético propio del electrón

La existencia de un momentum angular propio en el electrón genera automáticamente la existencia de otra propiedad intrínseca: su **momento magnético propio**  $\bar{\mu}_s$ . Al igual que los otros momentos magnéticos, el del espín también interactúa con los campos magnéticos externos, introduciendo una energía de interacción  $\Delta E = -(\bar{\mu}_s \cdot \bar{H})$ .

Teniendo en cuenta la relación general que existe entre los momentos angulares y magnéticos, debemos suponer para el electrón la relación:

$$\hat{\bar{\mu}}_s = g_s \hat{s} \quad (5.52)$$

donde  $g_s$  corresponde a la **relación giromagnética del espín** del electrón.

Se esperaba que  $|g_s| = |g_l|$ , sin embargo, el experimento evidenció que se cumple la relación

$$g_s = 2 \cdot g_l = -\frac{e}{m_e c} \quad (5.53)$$

La proyección del momento magnético propio en una dirección determinada zeta es:

$$\mu_{sz} = g_s \cdot s_z = -\frac{e\hbar}{m_e c} m_s = -2\mu_B m_s \quad , \quad m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (5.54)$$

### 5.3.3. Interacción “ls”

El electrón posee momento magnético orbital  $\bar{\mu}_l$  y momento magnético propio  $\bar{\mu}_s$ , por lo tanto similar a como obtuvimos su momentum angular total  $\bar{j}$ , es necesario combinar ambos momentos para obtener el momento magnético total del electrón. Como sabemos existe una interacción débil, denominada espín-orbital o simplemente “ls”, que ahora si vamos a considerar. Calculemos la energía involucrada en esta interacción.

Consideremos de forma *clásica* el campo magnético  $\overline{H}_l$  que genera el movimiento orbital del electrón, y calculemos la energía de interacción con su momento magnético propio  $\Delta E_{ls} = -(\overline{\mu}_S \cdot \overline{H}_l)$ . Hagamos nuestro análisis desde un sistema de referencia enlazado al electrón. En este sistema, el electrón se encuentra en reposo y el núcleo (corión en un átomo alcalino) se mueve con velocidad  $\overline{v}$ , igual a la velocidad del electrón, pero de sentido contrario. Este movimiento del núcleo crea un campo magnético descrito por la ley de Bio y Sabart:

$$\overline{H}_l = \frac{1}{c} \int_S I \frac{[\overline{r} \times d\overline{r}]}{r^3} = \frac{Ze}{cT} \oint \frac{[\overline{r} \times \overline{v}]}{r^3} dt = \frac{Ze}{m_e c r^3} \overline{l} \quad (5.55)$$

$$\overline{H}_l = -\frac{2Z}{r^3} \overline{\mu}_l \quad (5.56)$$

La energía de interacción con su momento magnético propio es entonces:

$$\Delta E_{ls} = -(\overline{\mu}_S \cdot \overline{H}_l) = \frac{2Z}{r^3} (\overline{\mu}_S \cdot \overline{\mu}_l) = \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2} \frac{(\overline{s} \cdot \overline{l})}{r^3} \quad (5.57)$$

Pasando de las magnitudes clásicas a los operadores cuánticos se obtiene la **energía potencial de la interacción "ls"**:

$$\Delta E_{ls} = \frac{2Z}{\langle \widehat{r}^3 \rangle} (\widehat{\mu}_S \cdot \widehat{\mu}_l) = \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2} \frac{(\widehat{s} \cdot \widehat{l})}{\langle \widehat{r}^3 \rangle} \quad (5.58)$$

En el resultado anterior se tuvo en cuenta que el operador  $\widehat{r}^3$  no forma parte del conjunto total de observables de los estados en análisis, por lo que su valor no será exacto y es necesario tomar su valor medio.

Debido a la interacción, los cuadrados de los momentum angulares orbital y de espín *no* se conservan, es decir, sus operadores *no* conmutan con el operador de Hamilton  $\widehat{H}$ . Sólo conmuta con  $\widehat{H}$  el operador  $\widehat{j}^2$ . Sin embargo, si la interacción es *débil*, como es el caso, podemos considerar que estas magnitudes se mantienen *constantes*. Tomando esto en cuenta podemos aproximar el producto escalar  $(\widehat{s} \cdot \widehat{l})$ :

$$\begin{aligned} \widehat{j}^2 &= (\widehat{s} + \widehat{l})^2 = \widehat{l}^2 + 2(\widehat{s} \cdot \widehat{l}) + \widehat{s}^2 \\ (\widehat{s} \cdot \widehat{l}) &= \frac{1}{2} \left[ \widehat{j}^2 - \widehat{l}^2 - \widehat{s}^2 \right] = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \end{aligned} \quad (5.59)$$

El valor de  $s$  es  $1/2$ ,  $j$  sólo toma entonces dos valores posibles  $l + 1/2$  y  $l - 1/2$ , para un valor dado de  $l$ . Así obtenemos

$$\left( \widehat{s} \cdot \widehat{l} \right) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{l}{2} \quad j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{l+1}{2} \quad j = l - \frac{1}{2} \end{array} \right\} \quad (5.60)$$

En correspondencia con este resultado, la interacción espín-órbita introduce las energías adicionales:

$$\Delta E_{ls} = C(n, l) \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{l}{2} \quad j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{l+1}{2} \quad j = l - \frac{1}{2} \end{array} \right\} \quad (5.61)$$

$C(n, l)$  constituye una constante que depende de  $n$  y  $l$  debido a  $\langle \widehat{r}^3 \rangle$ . Se puede demostrar que su valor satisface la ecuación:

$$\Delta E_{ls} \sim \left( \frac{1}{137} \right)^2 E_{nl} \quad (5.62)$$

La ecuación 5.61 explica el desdoblamiento de los niveles energéticos para valores fijos de  $l$  en los átomos monoeléctricos. La energía de cada nivel viene dada por la ecuación:

$$E_{nlj} = E_{nl} + \Delta E_{ls} \quad (5.63)$$

Para  $l = 0$  se observa claramente que existe un solo nivel.

### 5.3.4. Momento magnético total del átomo monoeléctrico. Modelo vectorial.

Consideremos la interacción “ls” como una interacción débil e introduzcamos ahora los *vectores clásicos*  $\bar{l}$  y  $\bar{s}$  que conservan sus longitudes, y tienen los valores en unidades de  $\hbar$   $\sqrt{l(l+1)}$  y  $\sqrt{s(s+1)}$  respectivamente. Siguiendo este razonamiento, vamos a introducir a su vez los vectores  $\bar{\mu}_l$  y  $\bar{\mu}_s$ , cuyas longitudes también se conservan constantes y se relacionan con los vectores anteriores a través de las relaciones giromagnéticas 5.51 y 5.52.

Se cumple que  $g_s = 2 \cdot g_l$ , por lo tanto la dirección del vector resultante  $\bar{\mu}_j = \bar{\mu}_l + \bar{\mu}_s$  no coincidirá con la dirección del vector  $\bar{j} = \bar{l} + \bar{s}$ .

De la física *clásica* es conocido el hecho de que los vectores  $\bar{l}$  y  $\bar{s}$ , debido a la interacción débil “ls”, efectuarán un movimiento giratorio de precesión alrededor del vector  $\bar{j}$  con igual velocidad angular.

Hagamos la descomposición de los vectores  $\bar{l}$  y  $\bar{s}$  en dos componentes: una paralela a  $\bar{j}$  y otra perpendicular a  $\bar{j}$ . Las componentes perpendiculares

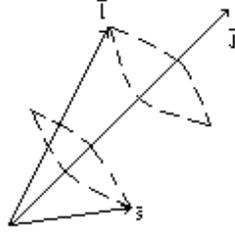


Figura 5.4: Movimiento giratorio de precesión de los vectores  $\vec{l}$  y  $\vec{s}$  alrededor del vector  $\vec{j}$ .

van a tomar valores medios iguales a cero, si el tiempo de medición es muy superior a los períodos de precesión de estos momentum angulares alrededor de la dirección de  $\vec{j}$ . El **momento magnético total efectivo** será el vector con módulo igual a

$$\mu_j = |\bar{\mu}_l| \cos(\bar{l} \cdot \bar{j}) + |\bar{\mu}_s| \cos(\bar{s} \cdot \bar{j}) \quad (5.64)$$

Calculando los cosenos de estos productos escalares obtenemos:

$$\cos(\bar{l} \cdot \bar{j}) = \frac{(\bar{l} \cdot \bar{j})}{|\bar{l}| \cdot |\bar{j}|} = \frac{\bar{l}^2 + \bar{j}^2 - (\bar{j} - \bar{l})^2}{2 \cdot |\bar{l}| \cdot |\bar{j}|} = \frac{\bar{l}^2 + \bar{j}^2 - \bar{s}^2}{2 \cdot |\bar{l}| \cdot |\bar{j}|} \quad (5.65)$$

$$\cos(\bar{s} \cdot \bar{j}) = \frac{(\bar{s} \cdot \bar{j})}{|\bar{s}| \cdot |\bar{j}|} = \frac{\bar{s}^2 + \bar{j}^2 - (\bar{j} - \bar{s})^2}{2 \cdot |\bar{s}| \cdot |\bar{j}|} = \frac{\bar{s}^2 + \bar{j}^2 - \bar{l}^2}{2 \cdot |\bar{s}| \cdot |\bar{j}|} \quad (5.66)$$

Considerando que  $\bar{\mu}_l = g_l \bar{l}$ ,  $\bar{\mu}_s = g_s \bar{s}$  y  $g_s = 2g_l$  se obtiene finalmente

$$\mu_j = |g_l| \frac{3\bar{j}^2 + \bar{s}^2 - \bar{l}^2}{2 \cdot |\bar{j}|} = \frac{\mu_B}{\hbar\hbar} \frac{3\bar{j}^2 + \bar{s}^2 - \bar{l}^2}{2 \cdot |\bar{j}|} \quad (5.67)$$

Sustituyendo los valores de los vectores obtenemos:

$$\mu_j = \mu_B \sqrt{j(j+1)} \left\{ 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2 \cdot j(j+1)} \right\} \quad (5.68)$$

donde se consideró que  $|\bar{j}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$ .

La magnitud  $g = \left\{ 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2 \cdot j(j+1)} \right\}$  se conoce como **factor de Lande**, y juega un papel similar a las relaciones giromagnéticas. Pasando a los operadores cuánticos tenemos:

$$\hat{\mu}_j = g_j \hat{j} = -g \frac{\mu_B}{\hbar\hbar} \hat{j} \quad (5.69)$$

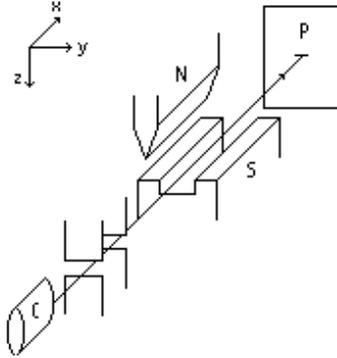


Figura 5.5: Experimento de Stern-Gerlach.

Si colocamos un átomo en un campo magnético externo muy débil  $\overline{H}$  tal que, la interacción entre  $\overline{\mu}_l$  y  $\overline{\mu}_s$  sea mayor que la interacción de estos con el campo magnético externo por separados, el átomo se comportará como si tuviera un momento magnético total  $\overline{\mu}_j$ , y la energía involucrada en esta interacción será  $\Delta E = -(\overline{\mu}_j \cdot \overline{H})$ .

### 5.3.5. Experimento de Stern-Gerlach

La demostración experimental de la existencia en los átomos de los momentos magnéticos, así como de su cuantización, fue dada en 1921 por Stern y Gerlach. La idea del experimento consistía en pasar un grupo de átomos con momento magnético desigual de cero, a través de un campo magnético no homogéneo. Al pasar por el campo, sobre los átomos aparece no sólo el momento de las fuerzas que tienden a orientar sus momentos magnéticos en la dirección del campo externo, sino también una fuerza debida a la no homogeneidad del campo que los desvía de la dirección del haz inicial.

En dependencia de la orientación de los momentos magnéticos atómicos, los átomos se desviarán en la dirección del aumento o en la dirección de la disminución de la intensidad del campo externo.

La fuerza que actúa por parte de un campo magnético  $\overline{H}$  no homogéneo sobre un momento magnético  $\overline{\mu}$  viene dada por la expresión:

$$\overline{f} = (\overline{\mu} \cdot \nabla) \overline{H} \quad (5.70)$$

Tomando la dirección del eje  $z$  como la dirección del campo, la fuerza que

actúa en esta dirección será:

$$f = \mu_x \frac{\partial H}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial H}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial H}{\partial z} \quad (5.71)$$

Los primeros dos términos se pueden obviar. De acuerdo con un análisis *clásico*, las componentes  $\mu_x$  y  $\mu_y$  girarán alrededor del eje zeta con un movimiento de precesión que anulará sus valores promedios, si las velocidades angulares son suficientemente grandes respecto al tiempo de medición. Considerando este análisis como válido, el único término que interesa es el último:

$$f = \mu_z \frac{\partial H}{\partial z} \quad (5.72)$$

Desde el punto de vista *cuántico* esta fórmula mantiene su validez. El momento magnético sólo tiene una proyección bien determinada en el espacio, mientras que sus otras dos proyecciones están indeterminadas. Se puede demostrar que los valores medios de estas dos magnitudes se anulan.

Notemos que esta fuerza no surge como resultado de la interacción que tiende a orientar a los momentos magnéticos en la dirección del campo, y cuya energía de interacción es  $\Delta E = -(\bar{\mu} \cdot \bar{H})$ .

En el experimento se observó que no sólo el haz se desviaba de la dirección original, sino que se dividía en varios subhaces. En el caso de átomos de plata se observó que el haz se dividía en dos. En 1921, no se le encontró una explicación a este desdoblamiento del haz, y no fue hasta 1925, con la hipótesis del espín del electrón y de su momento magnético propio, que se comprendió el resultado.

En efecto, el momento magnético total del átomo viene dado por la ecuación 5.68. Sus proyecciones en el eje z pueden tomar los valores:

$$\mu_{jz} = -g\mu_B m_j \quad , \quad m_j = -j, \dots, 0, \dots, j \quad (5.73)$$

La fuerza que desviará a los átomos en el campo magnético externo  $\bar{H}$  toma por consiguiente los valores:

$$f_{m_j} = \mu_{jz} \frac{\partial H}{\partial z} = -g\mu_B \frac{\partial H}{\partial z} m_j \quad (5.74)$$

Los átomos de Plata, como se analizará en el tema de sistemas multielectrónicos, poseen un sólo electrón que determina sus propiedades magnéticas. El estado fundamental de este átomo en notación simbólica es  $^2S_{1/2}$ , lo cual significa que  $l = 0$ ,  $s = 1/2$  y  $j = 1/2$ . Para este sistema el factor de Lande es  $g = 2$ . El número cuántico  $m_j$  toma dos valores  $-1/2$  y  $1/2$ , es decir, sólo existen dos proyecciones posibles del momento magnético total, y dos valores

de  $f_{\pm\frac{1}{2}} = \pm \mu_B \frac{\partial H}{\partial z}$ . De aquí podemos concluir, que los átomos se mueven en el sentido del crecimiento o del decrecimiento del campo en la dirección del eje zeta.

Como  $\mu_l = 0$ , y  $\mu_j = \mu_s$ , el experimento de Stern y Gerlach constituye también una demostración de la existencia del espín, y del momento magnético propio del electrón. Se comprueba además que  $\mu_s = 2\mu_B\sqrt{s(s+1)} = \sqrt{3}\mu_B$ .

### 5.3.6. Estructura fina

Analicemos el orden de magnitud de la interacción espín-orbital responsable del desdoblamiento en los niveles de energía. Tomemos para este análisis el sistema más sencillo, el átomo de hidrógeno. De la teoría de Bohr tenemos:

$$\frac{m_e v_n^2}{r_n} = \frac{e^2}{r_n^2} \quad \Rightarrow \quad v_n = \sqrt{\frac{e^2}{m_e r_n}} \quad (5.75)$$

Sustituyendo el valor del radio de la primera orbita  $r_1 = \hbar^2/m_e e^2$  (ver la ecuación 2.37) se obtiene:

$$v_1 = \frac{e^2}{\hbar\hbar} = \frac{e^2}{\hbar\hbar c} \cdot c \quad \Rightarrow \quad v_1 = \alpha \cdot c \quad (5.76)$$

Donde  $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ .

Tomando en cuenta esta constante, la energía (ver la ecuación 2.39) se puede expresar como:

$$\varepsilon_1 = -\frac{m_e e^4}{2\hbar\hbar^2} = -\alpha^2 \frac{m_e c^2}{2} \quad (5.77)$$

Por otra parte, el análisis *clásico* (ecuación 5.55) nos lleva a que en el caso del átomo de hidrógeno, el campo magnético creado por el electrón en su movimiento por la *primera órbita* es:

$$\overline{H}_l^1 = \frac{e}{m_e c r_1^3} \bar{l} \quad \Rightarrow \quad H_l^1 = \alpha \frac{e}{r_1^2} = \alpha \frac{e^5 m_e^2}{\hbar\hbar^4} \quad (5.78)$$

La fracción que representa la energía de interacción “ls”, respecto a la energía del electrón en la *primera órbita* del átomo de hidrógeno, es entonces:

$$\left| \frac{\Delta E_{ls}^1}{\varepsilon_1} \right| = \left| \frac{(\overline{\mu}_s \cdot \overline{H}_l^1)}{\varepsilon_1} \right| \sim \left| \frac{\mu_B H_l^1}{\varepsilon_1} \right| = \frac{e\hbar\hbar}{2m_e c} \cdot \alpha \frac{e^5 m_e^2}{\hbar\hbar^4} \cdot \frac{2}{m_e c^2 \alpha^2} = \alpha^2 \quad (5.79)$$

$$\left| \frac{\Delta E_{ls}^1}{\varepsilon_1} \right| \sim \alpha^2 = 5,325 \cdot 10^{-5} \quad (5.80)$$

Como se puede apreciar, la interacción espín-orbital según la teoría de Bohr representa un efecto cuadrático del parámetro  $\alpha$ , y como  $\alpha = v_1/c$ , siendo  $v_1$  la velocidad del electrón en la primera órbita del átomo de hidrógeno, la teoría que tenga en cuenta esta interacción debe ser *relativista*.

Esto era de esperar, ya que como se destacó antes, el espín es un efecto puramente cuántico relativista, y sólo aparece en las teorías no relativistas como una variable adicional o nuevo grado de libertad.

La dependencia de la masa de las partículas de la velocidad constituye como sabemos otro efecto relativista, y conduce también a un desdoblamiento de los niveles como demostró Sommerfeld, aún en los marcos de la teoría de Bohr. Él demostró que la dependencia de la masa del electrón de la velocidad rompe con la degeneración que se obtiene al considerar órbitas elípticas con igual eje mayor. Esta dependencia conduce a una dependencia de la energía de la excentricidad de la órbita.

El desdoblamiento de los niveles de energía, debido a la interacción espín-orbital y a la dependencia de la masa del electrón de su velocidad, recibe el nombre de **estructura fina**. Ambos efectos que provocan la existencia de esta estructura son del orden cuadrático de  $\alpha$ , que recibe a su vez el nombre de **constante de la estructura fina**.

Un cálculo consecuente de la estructura fina, debe ser realizado en los marcos de la *teoría cuántica relativista* de Dirac. En esta, automáticamente se considera el espín del electrón y la dependencia de la masa de la velocidad. Para el caso del átomo de hidrógeno, la solución de la ecuación de Dirac nos lleva al siguiente resultado para la energía de los estados estacionarios:

$$\varepsilon_{nj} = -\frac{m_e (Ze^2)^2}{2n^2 \hbar^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (5.81)$$

Aquí se han eliminado los términos de orden  $\alpha^4$  y mayores que este. Si eliminamos el término proporcional a  $\alpha^2$  obtenemos la energía de Bohr para los átomos hidrogenoideos (ecuación 2.39).

### 5.3.7. Estructura superfina

La magnitud de la estructura fina en los átomos ligeros es del orden de  $10^{-5}$  eV. Cuando  $Z$  aumenta, la estructura fina aumenta y llega a alcanzar las décimas de fracciones de eV, donde pierde sentido seguirla llamando fina.

En estos átomos aparece sin embargo la llamada estructura superfina. La misma surge como consecuencia de la interacción de los momentos magnéticos de los electrones con los campos magnéticos débiles de los núcleos atómicos.

## Resumen

- Relación entre el momento magnético y el momentum angular orbital del electrón:  $\widehat{\mu}_l = g_l \widehat{l}$ .  $g_l = -\frac{e}{2m_e c}$  se denomina relación giromagnética orbital del electrón.
- Relación entre el momento magnético y el momentum angular propio (espín) del electrón:  $\widehat{\mu}_s = g_s \widehat{s}$ .  $g_s = 2 \cdot g_l$  es la relación giromagnética del espín del electrón.
- Energía potencial de la interacción “ls”:

$$\Delta E_{ls} = \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2} \frac{(\widehat{s} \cdot \widehat{l})}{\langle r^3 \rangle} \approx C(n, l) \cdot \left\{ \begin{array}{ll} \frac{l}{2} & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{l+1}{2} & j = l - \frac{1}{2} \end{array} \right\}$$

La energía de cada nivel viene dada por la ecuación:  $E_{nlj} = E_{nl} + \Delta E_{ls}$ . Para  $l = 0$  existe un solo nivel.

- Momento magnético total efectivo:  $\widehat{\mu}_j = g_j \widehat{j} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \widehat{j}$ .

$g = \left\{ 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right\}$  es el factor de Lande.

- El experimento de Stern-Gerlach consistió en pasar un grupo de átomos con momento magnético desigual de cero, a través de un campo magnético no homogéneo. Al pasar por el campo, sobre los átomos aparece el momento de las fuerzas que tienden a orientar sus momentos magnéticos en la dirección del campo externo, y una fuerza que los desvía de la dirección del haz inicial. Se observó que el haz original se dividía en varios subhaces. El experimento demostró la existencia de los momentos magnéticos en los átomos, y de los momentos magnético y angular propios del electrón.
- La estructura fina corresponde al desdoblamiento de los niveles de energía debido a la interacción espín-órbita y a la dependencia de la masa del electrón de su velocidad. Esta es del orden cuadrático de  $\alpha \approx 1/137$  denominada constante de la estructura fina. En los átomos pesados la interacción de los momentos magnéticos de los electrones con los campos magnéticos débiles de los núcleos atómicos da origen a otro desdoblamiento: la estructura superfina.

# Capítulo 6

## Átomos Multieletrónicos

En este capítulo estudiaremos los llamados átomos multieletrónicos o complejos.

En estos sistemas funciona muy bien el conocido modelo de capas, donde solamente los electrones que se encuentran en las capas externas, denominados también **electrones de valencia**, determinan sus propiedades. Los electrones internos carecen de importancia química y el modelo de partículas independientes resulta suficiente para justificar el comportamiento de estos sistemas. La tabla periódica de Mendeliev y el famoso principio de exclusión de Pauli pueden ser explicados en el marco de este modelo.

Cuando se tiene en cuenta la interacción entre los electrones, la ecuación de Schrödinger resulta imposible de resolver analíticamente y se hace necesario recurrir a métodos aproximados para su solución. En este capítulo se introducirán los dos métodos aproximados más utilizados en la física cuántica: el perturbativo y el variacional.

### 6.1. Descripción de partículas idénticas

- Principio de Indistinguibilidad.
- Funciones de onda simétricas y antisimétricas. Bosones y Fermiones.
- Partículas no interactuantes.
- Principio de exclusión de Pauli.
- Momentum angular de sistemas con capas cerradas.

Analicemos que ocurre con las energías de ionización de los átomos.

De acuerdo con un *modelo de partículas independientes*, el estado fundamental de un átomo con  $n$  electrones será aquel en el cual todas las partículas del sistema ocupan el nivel energético monoparticular más bajo ( $n = 1$ ).

Según el resultado obtenido para los átomos hidrogenoideos, la energía que posee el electrón en un sistema con carga nuclear  $Ze$  es  $\varepsilon_1 = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} = -13,6 \cdot Z^2 \text{ eV}$ . En el átomo de Uranio ( $Z = 92$ ) este valor es igual a  $-1,15 \cdot 10^5 \text{ eV}$ . El experimento demuestra que la energía de ionización en el Uranio es sólo de  $4 \text{ eV}$ , lo cual supera en 29000 veces el valor anterior. Podemos concluir entonces que los electrones en el sistema no pueden ocupar todos el mismo nivel, y existe alguna propiedad cuántica que impide esta distribución de energías.

### 6.1.1. Principio de Indistinguibilidad

A diferencia de lo que ocurre en el macromundo, las partículas del mismo tipo en el micromundo ( $e^-$ ,  $e^+$ ,  $p$ ,  $n$ , etc) presentan propiedades completamente idénticas como son sus masas, cargas, los espines, etc. Surge entonces la cuestión de cómo diferenciar dos partículas del mismo tipo, por ejemplo, dos electrones.

En un momento de tiempo dado  $t_0$  supongamos se conocen la posición de ambos electrones, y podemos numerarlos. Desde el punto de vista clásico, se puede seguir a ambos electrones que se mueven por determinadas trayectorias, pudiéndose señalar al cabo de un tiempo  $t$  cual es el electrón 1 y cual el 2. Si intercambiamos las posiciones y las velocidades de los dos electrones se obtiene un nuevo estado del sistema, el cual sólo se diferencia del estado original en la numeración de los electrones. *En la física clásica, las partículas se pueden diferenciar, y siempre manifiestan sus características individuales.*

Totalmente diferente es la situación que se nos presenta en una descripción cuántica. El estado de un sistema formado por dos electrones se describe aquí por la función de onda  $\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, t)$ , que posee como conocemos una interpretación probabilística, y depende al unísono de las coordenadas de los dos electrones tanto espaciales como espinoriales. Si uno de los electrones es observado, resulta imposible definir cual de los dos electrones es. Más aún, si dos partículas idénticas intercambian sus coordenadas espaciales y proyecciones del espín, el resultado del intercambio es imposible obtenerlo experimentalmente. La imposibilidad de resolver este problema en la mecánica cuántica nos indica que tal pregunta está incorrectamente planteada.

Como en toda teoría, en la mecánica cuántica, si dos estados son indistinguibles desde el punto de vista experimental, estos deben ser descritos como un sólo estado. Debemos enunciar entonces un nuevo principio, *independiente* de la ecuación de Schrödinger, que satisfaga esta condición y que

cumpla la función de onda.

*“En un sistema de partículas idénticas, existen sólo aquellos estados que no varían por el intercambio de posición de dos partículas cualesquiera”.*

Este enunciado recibe el nombre de **principio de indistinguibilidad de las partículas idénticas**. De acuerdo con este principio, sólo podemos hablar del sistema como un todo y no del estado de cada partícula por separado. Notemos que cuando nos referimos al cambio de posición, nos estamos refiriendo a intercambiar las coordenadas espaciales y las proyecciones del espín  $\bar{x} \equiv (\bar{r}, m_s)$ . Constituye un principio ya que sólo se puede confirmar en la práctica, no puede ser deducido desde otros postulados de la teoría.

### 6.1.2. Funciones de onda simétricas y antisimétricas. Bosones y Fermiones.

¿Qué funciones de onda satisfacen el principio de indistinguibilidad?

Tomemos para empezar el sistema más sencillo formado por dos partículas idénticas solamente. Supongamos que poseen determinados valores de espín y de sus posiciones espaciales, los cuales representaremos por  $\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$ . Nos interesarán los estados estacionarios de este sistema, por lo tanto eliminaremos la variable temporal de la función de onda.

El intercambio de posición 1 y 2 se puede representar a través de la acción de un nuevo operador  $\hat{P}_{12}$ , que denominaremos **operador de intercambio**:

$$\Psi(\bar{x}_2, \bar{x}_1) = \hat{P}_{12} \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2) \quad (6.1)$$

Si se intercambia una segunda vez a las partículas obtenemos:

$$\hat{P}_{12} \Psi(\bar{x}_2, \bar{x}_1) = \hat{P}_{12}^2 \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2) \quad (6.2)$$

de donde resulta evidente que  $\hat{P}_{12}^2 = \hat{1}$ , y por consiguiente  $\hat{P}_{12} = \pm \hat{1}$ . Significa que son posibles dos tipos de funciones de onda:

$$\Psi_s(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \Psi_s(\bar{x}_2, \bar{x}_1) \quad (6.3)$$

$$\Psi_a(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = -\Psi_a(\bar{x}_2, \bar{x}_1) \quad (6.4)$$

Notemos que para ambas funciones la densidad de probabilidad  $\rho = |\Psi|^2$  es la misma, lo cual coincide con el hecho de que pueden describir el mismo estado del sistema. En el primer caso, la función de onda permanece invariable y se acostumbra a nombrar función **simétrica**. En el segundo, la función cambia de signo y recibe el nombre de **antisimétrica**.

Este resultado es fácil de generalizar para sistemas de más de dos partículas. Se cumple que las funciones de onda son en general simétricas o antisimétricas, respecto al intercambio de dos partículas cualesquiera del sistema.

Las partículas que se describen por funciones simétricas se denominan **bosones**, mientras que las que se describen por funciones antisimétricas reciben el nombre de **fermiones**. La denominación anterior está relacionada con la estadística que describe a estos sistemas de partículas. Las primeras se rigen por la estadística de Bose y Einstein, y las segundas por la estadística de Fermi y Dirac.

Entre los bosones se encuentran los fotones y los mesones ( $\pi$ ,  $K$ , etc.) que poseen espín 0 o entero. Mientras que fermiones son los electrones, protones, neutrones, y en general todas las partículas que poseen espín semientero.

La relación entre el espín y la estadística se obtuvo de forma experimental para los fotones y los electrones antes de que en 1940 Pauli demostrara esta relación de forma teórica. La misma es posible de obtener a partir de los principios más generales de la teoría cuántica *relativista*, como es por ejemplo la no negatividad de la energía total.

### 6.1.3. Partículas no interactuantes

Consideremos en un inicio dos partículas que carecen de espín. Supongamos que  $\bar{r}_1$  y  $\bar{r}_2$  son los vectores de posición de estas partículas y utilicemos las coordenadas cartesianas para sus descripciones, aunque los resultados que aquí se obtendrán son independientes de la elección del tipo de coordenadas.

El operador de Hamilton para dos partículas que *no* interactúan entre sí es simplemente la suma de los hamiltonianos de cada partícula. En tal caso la ecuación de Schrödinger toma la forma:

$$\hat{H}\Psi \equiv (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Psi = E\Psi \quad (6.5)$$

donde

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 + U(\bar{r}_1) = -\frac{\hbar\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) + U(x_1, y_1, z_1) \quad (6.6)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 + U(\bar{r}_2) = -\frac{\hbar\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) + U(x_2, y_2, z_2) \quad (6.7)$$

$U$  representa la interacción de cada partícula con un posible campo externo.

Para resolver esta ecuación podemos utilizar el método de separación de variables, es decir, buscaremos a  $\Psi$  como el producto de dos funciones que

dependan cada una de las coordenadas de las partículas por separado:

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \Psi(\bar{r}_1) \Psi(\bar{r}_2) \quad (6.8)$$

Sustituyendo la función anterior en la ecuación 6.5 obtenemos:

$$\left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2\right) \Psi(\bar{r}_1) \Psi(\bar{r}_2) = E \Psi(\bar{r}_1) \Psi(\bar{r}_2) \quad (6.9)$$

$$\Psi(\bar{r}_2) \hat{H}_1 \Psi(\bar{r}_1) + \Psi(\bar{r}_1) \hat{H}_2 \Psi(\bar{r}_2) = E \Psi(\bar{r}_1) \Psi(\bar{r}_2) \quad (6.10)$$

$$\frac{\hat{H}_1 \Psi(\bar{r}_1)}{\Psi(\bar{r}_1)} + \frac{\hat{H}_2 \Psi(\bar{r}_2)}{\Psi(\bar{r}_2)} = E = E_1 + E_2 \quad (6.11)$$

$$\hat{H}_1 \Psi(\bar{r}_1) = E_1 \Psi(\bar{r}_1) \quad , \quad \hat{H}_2 \Psi(\bar{r}_2) = E_2 \Psi(\bar{r}_2) \quad (6.12)$$

Las soluciones  $\Psi_\alpha(\bar{r}_1)$  describen los movimientos de la partícula con coordenadas  $\bar{r}_1$  y energías  $E_1^\alpha$ , mientras que  $\Psi_\beta(\bar{r}_2)$  lo hacen para la partícula con coordenadas  $\bar{r}_2$  y energías  $E_2^\beta$ . Las ecuaciones obtenidas para cada partícula son iguales, y se diferencian solamente en los índices 1 y 2 que numeran a las partículas. La energía total del sistema se obtiene de sumar las energías de cada una de las partículas, resultado esperado pues hemos considerado un par de partículas no interactuantes. La función por su parte que describe el sistema es obviamente el producto de ambas funciones.

Consideremos ahora el espín. Las coordenadas de una partícula son entonces  $\bar{x} \equiv (\bar{r}, m_s)$ . Como el Hamiltoniano no contiene términos que dependen del espín, la función  $\Psi_\alpha(\bar{x}_1) \Psi_\beta(\bar{x}_2)$  continúa siendo solución del problema. Si se consideraran términos dependientes del espín, pero de cada partícula por separado, la función de onda también continuaría siendo solución del problema. Este es el caso de la ecuación de Pauli.

Finalmente, tomemos en cuenta que las partículas son *idénticas*. La función  $\Psi_\alpha(\bar{x}_2) \Psi_\beta(\bar{x}_1)$  también constituye una solución del problema, y se obtiene de la anterior intercambiando la posición de las partículas 1 y 2. Esta degeneración que siempre está presente en estos sistemas se denomina **degeneración de intercambio**.

Ambas funciones por separado no son ni simétricas ni antisimétricas respecto al intercambio de las posiciones de las partículas, y por lo tanto, *no* satisfacen el principio de indistinguibilidad que deben satisfacer las funciones de onda que describan correctamente al sistema. No obstante, mediante combinaciones lineales se pueden obtener funciones de onda con tales características, y que continúan por supuesto satisfaciendo la ecuación de Schrödinger:

$$\Psi_s(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \Psi_\alpha(\bar{x}_1) \Psi_\beta(\bar{x}_2) + \Psi_\alpha(\bar{x}_2) \Psi_\beta(\bar{x}_1) \quad (6.13)$$

$$\Psi_a(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \Psi_\alpha(\bar{x}_1) \Psi_\beta(\bar{x}_2) - \Psi_\alpha(\bar{x}_2) \Psi_\beta(\bar{x}_1) \quad (6.14)$$

La función simétrica  $\Psi_s$  permite describir el estado de los bosones, mientras que la antisimétrica  $\Psi_a$  caracteriza los estados de dos fermiones idénticos.

Es fácil generalizar este resultado para el caso de  $N$  partículas idénticas que no interactúan entre sí. Primeramente tenemos la función con variables separadas:

$$\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) = \Psi_\alpha(\bar{x}_1) \Psi_\beta(\bar{x}_2) \Psi_\gamma(\bar{x}_3) \dots \Psi_\omega(\bar{x}_N) \quad (6.15)$$

Obviamente, cambiando de posición cada par de partículas, se obtienen otras funciones correspondientes a la misma energía  $E$  del sistema:

$$\Psi'(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) = \Psi_\alpha(\bar{x}_2) \Psi_\beta(\bar{x}_1) \Psi_\gamma(\bar{x}_3) \dots \Psi_\omega(\bar{x}_N) \quad (6.16)$$

$$\Psi''(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) = \Psi_\alpha(\bar{x}_3) \Psi_\beta(\bar{x}_2) \Psi_\gamma(\bar{x}_1) \dots \Psi_\omega(\bar{x}_N) \quad (6.17)$$

...

para un total de  $N!$  posibilidades, correspondientes a todas las posibles permutaciones. Como antes, ninguno de estos estados se realiza en la naturaleza.

En el caso de un sistema de bosones, el estado que caracteriza correctamente el sistema se obtiene de la combinación lineal simétrica:

$$\Psi_s(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum \hat{P} \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) \quad (6.18)$$

donde  $\hat{P}$  es el operador de permutación de las  $N$  partículas.

En el caso de los fermiones, la función de onda se obtiene a partir de la combinación antisimétrica  $\Psi_a = (1/N!) \sum (\pm) \hat{P} \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N)$ , donde el signo positivo aparece para un número par de transposiciones y el negativo para un número impar de estas. Es más cómodo utilizar para representar a este tipo de funciones el determinante introducido por J.C. Slater (Phys. Rev. 34, 1293, 1929), que lleva su nombre:

$$\Psi_a(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(\bar{x}_1) & \Psi_\beta(\bar{x}_1) & \dots & \Psi_\omega(\bar{x}_1) \\ \Psi_\alpha(\bar{x}_2) & \Psi_\beta(\bar{x}_2) & \dots & \Psi_\omega(\bar{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_\alpha(\bar{x}_N) & \Psi_\beta(\bar{x}_N) & \dots & \Psi_\omega(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \quad (6.19)$$

Como podemos observar, en el caso de partículas no interactuantes se puede hablar no sólo del estado del sistema, sino también de los estados que caracterizan a una sola partícula. Se puede afirmar que una partícula se encuentra en el estado  $\Psi_\alpha$  y otra en el estado  $\Psi_\beta$ , lo que no podemos especificar cuál de las  $N$  partículas es la que ocupa cada estado.

### 6.1.4. Principio de exclusión de Pauli

Supongamos que dos *fermiones* pertenecientes a un sistema de  $N$  partículas, se encuentran en un mismo estado monoparticular, por ejemplo:  $\Psi_\alpha = \Psi_\beta$ . Bajo estas circunstancias la función de onda  $\Psi_\alpha$  de todo el sistema es idénticamente cero. En efecto, el determinante de Slater 6.19 tiene en este caso dos columnas idénticas que anulan su valor.

“En un sistema de fermiones idénticos no pueden existir dos partículas que se encuentren en un mismo estado”.

Esta afirmación constituye el contenido del conocido **principio de exclusión de Pauli**, formulado antes del surgimiento de la mecánica cuántica. En su formulación original este principio planteaba: “En un átomo no pueden existir dos electrones caracterizados por iguales números cuánticos”.

El principio de exclusión de Pauli constituye una consecuencia del principio de indistinguibilidad de las partículas idénticas en el micromundo. Este se refiere a los estados de las partículas, lo cual es solamente válido en *ausencia de interacción* entre estas. Si existe interacción, como es el caso de la repulsión coulombiana entre los electrones de los átomos y moléculas, no podemos *rigurosamente* hablar de funciones de onda que describen a cada partícula por separado, sólo se puede hablar de funciones de onda  $\Psi$  que describen todo el sistema. En este sentido, el principio de indistinguibilidad es válido y cuando existe interacción, y es por lo tanto más general. Muchas veces a este último se le denomina como **principio generalizado de Pauli**.

En lo referente a los bosones independientes, la simetría de la función de onda *no* conduce a ningún principio de exclusión, por lo que el estado monoparticular fundamental de tales sistemas no presenta restricciones en el número de partículas.

### 6.1.5. Momentum angular de sistemas con capas cerradas

Continuemos trabajando en el marco de la aproximación de partículas *no interactuantes* para describir a los átomos complejos. La función de onda que describe a tales sistemas corresponde a un determinante de Slater. Las funciones de onda monoparticulares se obtienen de resolver la ecuación:

$$\widehat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad , \quad \widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + U(\vec{r}) \quad (6.20)$$

que coincide con la ecuación de Schrödinger obtenida para describir el electrón de los átomos hidrogenoideos ( $\Psi_{n,l,m_l,m_s}(\vec{r})$ ).

Definamos como **capa** al conjunto de electrones que poseen el mismo número cuántico principal (como en el modelo de Bohr), y **subcapa**, al conjunto de electrones que responden para un valor dado de  $n$  a un mismo valor del número cuántico orbital  $l$ .

Teniendo en cuenta al espín y el principio de Pauli, en una *subcapa cerrada* o llena se encuentran  $2 \cdot (2l + 1)$  electrones. Estos electrones toman todos los valores posibles de  $m_l$  y  $m_s$ . De aquí obtenemos que

$$M_L = \sum_i m_{l_i} = 0 \quad , \quad M_S = \sum_i m_{s_i} = 0 \quad (6.21)$$

Estos valores corresponden a los números cuánticos de la subcapa  $L = 0$  y  $S = 0$  respectivamente.

Suponiendo que existe un *acoplamiento normal* entre estas magnitudes, el **momentum angular total de la subcapa cerrada** será entonces:  $J = 0$ .

Como se analizará en el próximo epígrafe, la relación entre el momentum angular y el momento magnético de los átomos complejos coincide con la del átomo monoeléctrico (ecuación 5.69), es decir:

$$\mu_J = g \mu_B \sqrt{J(J + 1)} = 0 \quad (6.22)$$

de donde obtenemos un valor nulo del **momento magnético para la subcapa cerrada**.

La aproximación de partículas independientes, nos conduce al principio de exclusión de Pauli y al antes visto modelo de capas. En 1869, el científico ruso Mendeliev descubrió la repetición periódica de las propiedades de los elementos químicos que refleja precisamente la validez de la aproximación de partículas independientes en los sistemas atómicos. Bohr en 1913, fue el primero en dar una explicación coherente a esta ley sobre la base de su teoría. Resultó, que no es la masa atómica como se pensaba entonces, sino la *carga nuclear* la causante de esta sistematización, y es precisamente el valor de  $Z$  el que proporciona el número de orden del elemento en el sistema periódico. Más tarde, en 1925, con la aparición del principio de exclusión de Pauli se completó esta explicación. Se comprendió porque los elementos químicos se distribuyen en grupos y períodos en el sistema periódico.

## Resumen

- Principio de indistinguibilidad: En un sistema de partículas idénticas, existen sólo aquellos estados que no varían por el intercambio de posición de dos partículas cualesquiera.

- En el caso de los bosones (espín entero) son sólo realizables aquellos estados que se describan por funciones de onda simétricas, y si son fermiones (espín semientero) por funciones de onda antisimétricas.
- La función de onda para fermiones no interactuantes viene dada por un determinante de Slater (ecuación 6.19).
- Principio de exclusión de Pauli: En un sistema de fermiones idénticos no pueden existir dos partículas que se encuentren en un mismo estado.
- El principio de exclusión de Pauli es estrictamente válido en ausencia de interacción entre las partículas. Si existe interacción, el principio de indistinguibilidad continúa siendo válido y es por lo tanto más general.
- Los momentos totales angular  $J$  y magnético  $\mu_J$  de una subcapa cerrada ( $n$  y  $l$  fijos) se anulan en los átomos complejos si se considera un acoplamiento normal entre  $L$  y  $S$ .

## 6.2. Propiedades Magnéticas. Efecto Zeeman.

- Modelo vectorial del átomo multielectrónico.
- Notación simbólica en la espectroscopia.
- Reglas de selección.
- Efecto Zeeman. Momento magnético del átomo multielectrónico.
- Efecto Zeeman en singletes y multipletes.
- Efecto Paschen-Back

En los átomos, la función de onda debe ser antisimétrica respecto al intercambio de cualquier par de electrones, y viene dada por un determinante de Slater si despreciamos la interacción entre los mismos. Se cumple entonces el principio de exclusión de Pauli, y resulta válido aplicar el modelo de capas. Cada electrón  $i$ , perteneciente a determinadas capa y subcapa, puede ser caracterizado por el número cuántico principal  $n_i$ , y los momentos angulares  $\bar{l}_i$  y  $\bar{s}_i$ .

En los sistemas con un sólo electrón, si despreciamos la interacción “ $ls$ ”, el momentum angular  $\bar{l}$  se combina con el momentum angular propio de espín  $\bar{s}$  siguiendo la regla vectorial. Analicemos a continuación que ocurre en los átomos complejos.

### 6.2.1. Modelo vectorial del átomo multielectrónico

La descripción exhaustiva de un átomo complejo a través del conocimiento de los momentum angulares  $\bar{l}_i$  y  $\bar{s}_i$  para cada electrón, no es necesaria como lo demuestra el experimento. Resulta suficiente utilizar el modelo *clásico* vectorial, combinar así los momentum angulares de los electrones, y obtener las magnitudes totales que caracterizan a todo el átomo.

El momentum angular total  $\bar{J}$  es evidentemente el resultado de la combinación de los momentum  $\bar{l}_i$  y  $\bar{s}_i$ , sin tener importancia la forma en que estos se suman. No obstante, la forma en que esto se haga puede introducir distintos tipos de números cuánticos, y depende de la relación que exista entre la interacción coulombiana y la interacción espín-orbital de los electrones.

Si la interacción coulombiana resulta ser mucho mayor que la interacción “*ls*”, como ocurre en los *átomos ligeros*, el momentum orbital total  $\bar{L}$  y el de espín  $\bar{S}$  aportan buenos números cuánticos. Esta forma de combinación de los valores  $\bar{l}_i$  y  $\bar{s}_i$  se conoce como **acoplamiento normal** o acoplamiento de Russell y Sanders, quienes lo introdujeron en 1925. En este caso:

$$\bar{L} = \bar{l}_1 + \bar{l}_2 + \dots + \bar{l}_n \quad , \quad \bar{S} = \bar{s}_1 + \bar{s}_2 + \dots + \bar{s}_n \quad (6.23)$$

y el momentum angular total es

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S} \quad (6.24)$$

A estos vectores les corresponden los números cuánticos  $J$ ,  $L$  y  $S$ ; definidos a partir de los valores propios de los cuadrados de sus operadores cuánticos:

$$\bar{J}^2 = J(J+1) \quad , \quad \bar{L}^2 = L(L+1) \quad , \quad \bar{S}^2 = S(S+1) \quad (6.25)$$

en unidades de  $\hbar^2$ .

Notemos que para un número par de electrones, los números cuánticos  $J$  y  $S$  toman solamente valores enteros.

Los valores  $J$ ,  $L$  y  $S$  corresponden a los valores máximos de las proyecciones de los vectores  $\bar{J}$ ,  $\bar{L}$  y  $\bar{S}$  en una dirección determinada del espacio. Las proyecciones de estos vectores en la dirección elegida como zeta son:

$$m_J = -J, \dots, 0, \dots, J \quad m_L = -L, \dots, 0, \dots, L \quad m_S = -S, \dots, 0, \dots, S \quad (6.26)$$

Siguiendo las reglas de la suma vectorial, cuando la interacción “*LS*” es considerada *débil*, se cumple:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S + 1|, |L - S| \quad (6.27)$$

Consideremos los electrones ocupantes de las capas más internas en los átomos complejos. En estas capas que se encuentran *llenas*, los momentum angulares orbitales y de espín se compensan mutuamente, y por consiguiente, los momentum totales de las capas internas se anulan. La determinación de los valores  $L$ ,  $S$  y  $J$  está dada exclusivamente por los electrones externos en un átomo, conocidos como electrones de valencia.

Los electrones en el átomo están sometidos al campo eléctrico del núcleo, el cual como sabemos presenta simetría central. Esta condición garantiza la conservación del momentum angular total  $\bar{J}$ . Los vectores  $\bar{L}$  y  $\bar{S}$  no se conservan debido a la presencia de la interacción espín-orbital. Cuando la interacción es débil, podemos considerar aproximadamente la conservación de estos últimos, lo que implicaría un movimiento rotacional de precesión de ambos vectores alrededor del momentum total, en un cuadro *clásico*. En la práctica, también se conservan bajo esta condición las proyecciones de estos momentos en la dirección  $J_z$ .

El acoplamiento normal o “ $LS$ ” constituye uno de los casos límites posibles de acoplamiento de los momentum angulares en los átomos complejos. El otro caso límite recibe el nombre de **acoplamiento “ $j, j$ ”**, y aparece cuando la interacción espín-orbital resulta mucho mayor con respecto a la interacción coulombiana de los electrones. Bajo estas circunstancias, el momentum orbital  $\bar{l}_i$  y el de espín  $\bar{s}_i$  de cada electrón  $i$  se combinan en el momentum total  $\bar{j}_i$ . Los valores de estos momentum y sus correspondientes números cuánticos caracterizan los estados de las capas electrónicas. El momentum total del átomo se obtiene de sumar todos los momentum totales  $\bar{j}_i$ , obteniendo así a  $\bar{J}$ . Este tipo de acoplamiento se manifiesta en los átomos *pesados*, y es menos frecuente. En la práctica, se manifiestan acoplamientos intermedios entre los dos casos límites.

### 6.2.2. Notación simbólica en la espectroscopia

Similar a la notación simbólica introducida para los átomos hidrogenoideos, los estados de los electrones de valencia se pueden caracterizar como:

$$^{2S+1}L_J$$

donde  $L$  es la letra asociada a los estados con número cuántico  $L$ ,  $J$  es el momentum angular total, y  $2S + 1$  corresponde a la multiplicidad del nivel en la mayoría de los casos. En efecto,  $2S + 1$  nos aporta el número de componentes en las cuales se descompone el nivel  $L$ , debido a la interacción “ $LS$ ” cuando  $S \leq L$ . Si  $S > L$ , el número de tales componentes viene dado por las proyecciones del vector  $L$  sobre el vector mayor  $S$ , y la multiplicidad del nivel es  $2L + 1$ .

Analicemos en detalles un sistema con dos electrones en su capa más externa. Se pueden presentar dos situaciones:

1. Los espines de los electrones son antiparalelos.

$$S = 0, J = L, 2S + 1 = 1 \Rightarrow \text{Los estados son } \mathbf{singletes}.$$

$L = J$	0	1	2	3	4	5	6
<i>niveles</i>	$^1S_0$	$^1P_1$	$^1D_2$	$^1F_3$	$^1G_4$	$^1H_5$	$^1I_6$

2. Los espines de los electrones son paralelos.

$$S = 1, J = L+1, L, L-1; 2S+1 = 3 \Rightarrow \text{Los estados forman } \mathbf{tripletes}.$$

$L$	0	1			2			3		
$J$	1	0	1	2	1	2	3	2	3	4
<i>niveles</i>	$^3S_1$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^3D_1$	$^3D_2$	$^3D_3$	$^3F_2$	$^3F_3$	$^3F_4$

En espectroscopia los números cuánticos  $J$ ,  $L$  y  $S$  resultan insuficientes para caracterizar los estados de las capas electrónicas, es necesario conocer además el número de electrones en los estados  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc.

### 6.2.3. Reglas de selección

Como se analizó en el capítulo anterior, no todas las transiciones entre niveles de energía conducen a la emisión o absorción de luz en los átomos. Existen reglas de selección que permiten o prohíben determinadas transiciones, y constituyen manifestaciones de las leyes de conservación en estos sistemas. Analicemos a continuación las emisiones o absorciones de un sólo fotón.

La ley de conservación del momentum angular juega el papel más importante en el establecimiento de las reglas de selección en los átomos complejos. Denotemos por  $\bar{J}$  al momentum angular del átomo antes de la emisión,  $\bar{J}'$  al momentum después de la emisión, y  $\bar{s}_f$  será el vector del espín del fotón. Se cumple entonces:

$$\bar{J} = \bar{J}' + \bar{s}_f \quad (6.28)$$

Esta es una forma *simbólica* de escribir la ley, pues los componentes del vector  $\bar{J}$  están determinados en una sola dirección. Sin embargo, esto no introduce ninguna indeterminación pues se refiere no a los vectores, sino a sus números cuánticos.

Una deducción rigurosa de las reglas de selección debe hacerse utilizando la mecánica cuántica, no obstante, el método vectorial a pesar de no constituir una deducción, si demuestra su efectividad en el experimento y sirve para recordar y utilizar estas reglas.

En el caso de transiciones *dipolares* como se demuestra en la electrodinámica el espín del fotón  $s_f = 1$ . De acuerdo con la ecuación 6.28 tenemos las siguientes **reglas de selección**.

Supongamos que  $J = 0$ . Debido a que  $s_f = 1$ , la magnitud  $J \neq 0$  y la transición  $0 \rightarrow 0$  está prohibida.

Analícemos ahora los casos cuando  $J \neq 0$  y  $J \neq 0$ . Supongamos primeramente que  $|\bar{J}| \geq |\underline{J}|$ . Entonces, cualquier lado del triángulo que forman los vectores  $\bar{s}_f$ ,  $\bar{J}$  y  $\underline{J}$  resulta menor que la suma de los otros dos. Se cumple:

$$|\bar{J}| \leq |\underline{J}| + |\bar{s}_f| \quad \Rightarrow \quad \sqrt{J(J+1)} \leq \sqrt{J(J+1)} + \sqrt{2} \quad (6.29)$$

$\Delta J = J' - J$  sólo puede tomar valores enteros positivos o cero. Elevando al cuadrado la ecuación 6.29 y teniendo en cuenta que  $J' = J + \Delta J$  se tiene:

$$\Delta J^2 + (2J + 1)\Delta J - 2 \leq 2\sqrt{2J(J+1)} \quad (6.30)$$

Para valores fijos de  $J$ , tenemos que los valores  $\Delta J = 0$  y  $\Delta J = 1$  satisfacen la ecuación 6.30, mientras que para  $\Delta J \geq 2$  no la satisfacen.

Si  $|\bar{J}| < |\underline{J}|$ , intercambiando  $\bar{J}$  y  $\underline{J}$  en los razonamientos anteriores se obtienen los valores posibles  $\Delta J = 0$  y  $\Delta J = -1$ .

De esta forma cuando  $J \neq 0$  se obtiene la regla de selección:  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

Finalmente veamos que ocurre cuando  $J \neq 0$  y  $J' = 0$ . Obtenemos que  $\Delta J = \pm 1$ .  $\Delta J = 0$  resulta imposible cuando uno de los momentum angulares del átomo, ya sea el inicial  $J$  o el final  $J'$ , es cero. En estos casos, el triángulo que forman los vectores  $\bar{s}_f$ ,  $\bar{J}$  y  $\underline{J}$  se transforma en dos segmentos de igual longitud.

Para las proyecciones del momento no hay necesidad de utilizar el modelo vectorial y se puede escribir directamente  $\Delta M_J = M_{J'} - M_J = 0, \pm 1$ .

Observemos que las reglas para  $\Delta M_J$  coincide con las de  $\Delta J$  cuando este último toma sus valores máximos, sin embargo existen casos cuando no coinciden.

Es importante señalar que los fotones correspondientes a  $\Delta M_J = \pm 1$  están *polarizados circularmente* ( $\sigma$ ), mientras que para  $\Delta M_J = 0$ , la polarización es *lineal* ( $\pi$ ). Esto último parece entrar en contradicción con el hecho de que el espín del fotón es  $s_f = 1$  en una transición dipolar. Podemos explicar este resultado si suponemos que la superposición de dos estados con polarización circular, derecha e izquierda, aparecen con igual probabilidad

aportando  $+1$  y  $-1$  al momentum angular, lográndose un estado con proyección del espín igual a cero.

Veamos ahora que reglas de selección se establecen para los vectores  $\bar{L}$  y  $\bar{S}$ .

La emisión de ondas electromagnéticas está provocada por las propiedades electromagnéticas del electrón: su carga y el momento magnético. La emisión de fotones esta relacionada con cambios en el movimiento del electrón, es decir cambios de  $\bar{L}$ , o por cambios en su momento magnético, su inversión. La emisión provocada por la inversión del espín es un efecto puramente *relativista*. La teoría demuestra que en el *diapasón óptico* las interacciones del fotón con la carga del electrón son mucho más fuerte que con su momento magnético, por lo tanto en el diapasón óptico se considera que  $\bar{S}$  no varía:  $\Delta S = 0$ .

Haciendo un análisis similar al realizado para  $\Delta J$  obtenemos que de manera general  $\Delta L = 0, \pm 1$ . Si  $L$  o  $L'$  son iguales a cero entonces  $\Delta L = \pm 1$  ( $\Delta L = 0$  también está prohibida).

Recordemos que en los átomos *monoelectrónicos*  $\Delta L = 0$  nunca ocurre debido a la conservación de la paridad de la función de onda.

Las reglas de selección obtenidas, son sólo válidas para la emisión o absorción de un fotón. No son válidas para las emisiones de fotones múltiples, ni para las excitaciones por choques electrónicos en descargas de gases o por movimientos térmicos.

#### 6.2.4. Efecto Zeeman

De acuerdo con la teoría clásica, la luz aparece como consecuencia del movimiento periódico de las cargas en los átomos. Faraday en 1862 se propuso influenciar a través de un campo magnético una fuente de luz con el objetivo de cambiar las frecuencias de la luz que esta emitía, sin embargo no lo logró. En 1896 Zeeman utilizando un instrumento de mayor resolución descubrió este efecto, que lleva hoy su nombre. Las líneas espectrales bajo la influencia de la fuente de un imán se dividen en varias líneas.

En el **efecto normal**, en la dirección perpendicular al campo cada línea se divide en 3 componentes:  $\nu_0 - \Delta\nu_0$ ,  $\nu_0$  y  $\nu_0 + \Delta\nu_0$ , donde  $\nu_0$  representa a la línea en ausencia del campo magnético y  $\Delta\nu_0 = eH/4\pi m_e c$ . En la dirección del campo la línea se divide en dos:  $\nu_0 - \Delta\nu_0$  y  $\nu_0 + \Delta\nu_0$ .

En el **efecto anómalo** las líneas se dividen en un número mayor de componentes siendo  $\Delta\nu \neq \Delta\nu_0$ .

En el mismo año 1896, Lorentz pudo explicar el efecto normal a partir de razonamientos clásicos, dando incluso resultados cuantitativos verificados en

el experimento. No obstante, no podía explicar el anómalo, que se encuentra más a menudo en el experimento y que como se verá es más general.

Para explicar este efecto debemos antes obtener el momento magnético total  $\bar{\mu}_J$  del átomo multielectrónico.

Consideramos que se cumple el acoplamiento tipo “ $LS$ ”. El momento magnético  $\bar{\mu}_J$  será igual a la suma de los momentos magnéticos orbital  $\bar{\mu}_L$  y de espín  $\bar{\mu}_S$ :

$$\bar{\mu}_J = \bar{\mu}_L + \bar{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} \bar{L} - 2\frac{\mu_B}{\hbar} \bar{S} \quad (6.31)$$

Como se puede apreciar  $\bar{\mu}_J \nparallel \bar{J}$  debido a las diferencias en las relaciones giromagnéticas orbital y de espín ( $g_s = 2 \cdot g_l$ ). Haciendo un análisis clásico, similar al caso del átomo monoeléctrico, podemos considerar que los vectores  $\bar{L}$  y  $\bar{S}$  giran alrededor del vector  $\bar{J}$  en un movimiento de precesión. Nuevamente (ver la ecuación 5.64) definamos el **momento magnético efectivo** del átomo como:

$$\mu_J = |\bar{\mu}_L| \cos(\bar{L} \cdot \bar{J}) + |\bar{\mu}_S| \cos(\bar{S} \cdot \bar{J}) = \mu_B g \sqrt{J(J+1)} \quad (6.32)$$

donde la magnitud  $g$  coincide con el factor de Lande. Pasando a los operadores cuánticos tenemos:

$$\hat{\mu}_J = g_J \hat{J} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{J} \quad (6.33)$$

En un campo magnético débil  $\bar{H}$ , la interacción  $\bar{\mu}_L - \bar{\mu}_S$  resulta mayor que las interacciones  $\bar{\mu}_L - \bar{H}$  y  $\bar{\mu}_S - \bar{H}$ , por lo tanto la energía involucrada en este proceso será  $\Delta E_H = -(\bar{\mu}_J \cdot \bar{H}) = -\mu_{JH} \cdot H$ . Por otro lado,  $\bar{\mu}_J$  se orienta en la dirección del campo según la ecuación:

$$\mu_{JH} = -\mu_J \cos(\bar{J} \cdot \bar{H}) = -g\mu_B M_J \quad , \quad M_J = -J, \dots, 0, \dots, J \quad (6.34)$$

Como se señaló anteriormente, una consecuencia del principio de Pauli lo constituye el hecho de que en las subcapas y capas internas los momentos totales orbital y de espín, así como el momento angular total se anulan. Por tal razón ellos tampoco dan aporte al momento magnético..

Para calcular el momento magnético total de un átomo complejo es suficiente considerar a los electrones de valencia.

Supongamos que en ausencia de campo magnético, el átomo se encuentra en determinado estado con energía  $E_J$ . Si colocamos a este en determinado campo magnético  $\bar{H}$  débil, de forma tal que predomine la interacción “ $LS$ ”, la energía del átomo cambiará en una magnitud  $\Delta E_H$  tal que:

$$E_{JH} = E_J + \Delta E_H = E_J + g\mu_B H \cdot M_J \quad , \quad M_J = -J, \dots, 0, \dots, J \quad (6.35)$$

El nivel de energía  $E_J$  se divide en  $2J + 1$  subniveles con energías  $E_{JH}$ .

Esta división de los niveles de energía, provoca la aparición de nuevas líneas en el espectro, y por tanto de fotones con frecuencias diferentes a las que aparecen en ausencia de campo magnético, cuando ocurren las transiciones.

Denotemos por  $\nu_0$  a la frecuencia del fotón que aparece en la transición entre  $E_{J_1}$  y  $E_{J_2}$ :

$$\nu_0 = \frac{E_{J_2} - E_{J_1}}{h} \quad (6.36)$$

Considerando ahora al campo magnético débil obtenemos:

$$E_{J_2H} = E_{J_2} + \mu_B H \cdot g_2 M_{J_2} \quad , \quad E_{J_1H} = E_{J_1} + \mu_B H \cdot g_1 M_{J_1} \quad (6.37)$$

$$h\nu_i = E_{J_2} - E_{J_1} + \mu_B H \cdot (g_2 M_{J_2} - g_1 M_{J_1}) \quad (6.38)$$

$$\nu_i = \nu_0 + \Delta\nu_0 \cdot (g_2 M_{J_2} - g_1 M_{J_1}) \quad , \quad \Delta\nu_0 = \frac{\mu_B H}{h} = \frac{eH}{4\pi m_e c} \quad (6.39)$$

Podemos ver que el factor de Lande juega un papel muy importante en la descripción del efecto Zeeman. Si los términos espectrales asociados a los niveles de energía que se combinan tienen el mismo valor de  $g$  y son iguales a 1, el efecto Zeeman que se observa es el normal. Si por el contrario los términos que se combinan tienen  $g_1 \neq g_2$  o iguales pero diferentes de 1, se observa el efecto Zeeman anómalo. Analicemos algunos ejemplos:

1. Efecto Zeeman en singletes ( $S = 0$ ,  $g = 1$ ).

En el helio, el nivel básico es  $1^1S_0$  ( $L = 0$ ,  $S = 0$ ,  $J = 0$ ). Los próximos niveles simples son  $2^1S_0$  ( $L = 0$ ,  $S = 0$ ,  $J = 0$ ) y  $2^1P_1$  ( $L = 1$ ,  $S = 0$ ,  $J = 1$ ).

De acuerdo con las reglas de selección ( $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ ), la transición permitida es entre los niveles  $1^1S_0$  y  $2^1P_1$ , a la cual corresponde en ausencia de campo externo la energía  $h\nu_0$ .

En presencia del campo  $\overline{H}$ , el estado  $1^1S_0$  no cambia:

$$J_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad M_{J_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_{J_1H} = E_{J_1} \quad (6.40)$$

El nivel  $2^1P_1$  por su parte se divide en tres:

$$L_2 = 1, \quad S_2 = 0, \quad J_2 = 1 \quad \Rightarrow \quad M_{J_2} = -1, 0, +1 \quad , \quad g_2 = 1$$

$$E_{J_2H}^I = E_{J_2} - \mu_B H \quad , \quad E_{J_2H}^{II} = E_{J_2} \quad , \quad E_{J_2H}^{III} = E_{J_2} + \mu_B H \quad (6.41)$$

De acuerdo con la electrodinámica cuántica, las líneas con  $\Delta M_J = 0$  van a estar polarizadas linealmente ( $\pi$ ), es decir, el campo eléctrico de la onda

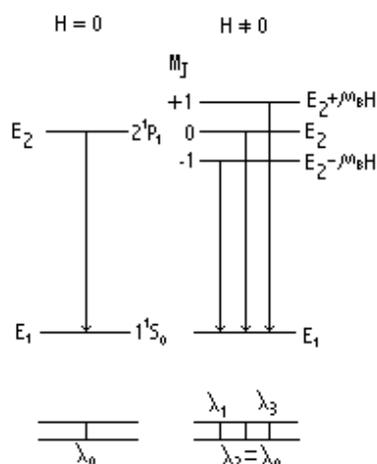


Figura 6.1: Efecto Zeeman simple

coincide en dirección con el campo magnético externo  $\vec{H}$ . Las líneas que tengan  $\Delta M_J = \pm 1$  estarán polarizadas circularmente ( $\sigma$ ). Como además, el momento magnético se orienta a lo largo del campo, en la dirección de  $\vec{H}$  se observan sólo dos líneas:  $\nu_I$  y  $\nu_{III}$ . En la dirección perpendicular se observan las tres líneas.

Las frecuencias emitidas serán:

$$\nu_I = \nu_0 - \Delta\nu_0 \quad , \quad \nu_{II} = \nu_0 \quad , \quad \nu_{III} = \nu_0 + \Delta\nu_0 \quad (6.42)$$

## 2. Efecto Zeeman en multipletes. Doblete resonante del Sodio.

Este caso corresponde a las transiciones  $3^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \rightarrow 3^2S_{\frac{1}{2}}$ . Ambas transiciones están permitidas de acuerdo con las reglas de selección:  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta J = \pm 1, 0$ ,  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ .

niveles	$L$	$S$	$J$	$M_J$	$g$	$M_J g$	$E_{LJH}$
$3^2S_{\frac{1}{2}}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	2	$\pm 1$	$E_{S_{\frac{1}{2}}} \pm \mu_B H$
$3^2P_{\frac{1}{2}}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\pm \frac{1}{3}$	$E_{P_{\frac{1}{2}}} \pm \frac{1}{3} \mu_B H$
$3^2P_{\frac{3}{2}}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$\pm \frac{2}{3}, \pm 2$	$E_{P_{\frac{3}{2}}} \pm \frac{2}{3} \mu_B H, E_{P_{\frac{3}{2}}} \pm 2 \mu_B H$

Analicemos primeramente la transición  $3^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3^2S_{\frac{1}{2}}$ . De la tabla anterior podemos apreciar que ambos niveles se desdoblan en dos. Las transiciones posibles se muestran en la figura 6.2.

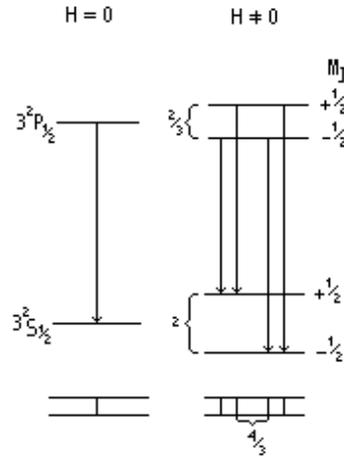


Figura 6.2: Efecto Zeeman complejo.

$M_J^2 \rightarrow M_J^1$	Polarización	$(M_J g)^2 - (M_J g)^1 = \frac{q}{r}$	No. de la línea
$-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\sigma$	$-\frac{1}{3} - 1 = -\frac{4}{3}$	1
$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\pi$	$\frac{1}{3} - 1 = -\frac{2}{3}$	2
$-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$\pi$	$-\frac{1}{3} + 1 = \frac{2}{3}$	3
$\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$\sigma$	$\frac{1}{3} + 1 = \frac{4}{3}$	4

Las frecuencias de estas líneas serán:

$$\nu_i = \nu_0 + \Delta\nu_i \quad , \quad \Delta\nu_i = \Delta\nu_0 \cdot \frac{q_i}{r} \quad , \quad \frac{q_i}{r} = \pm\frac{2}{3}, \pm\frac{4}{3} \quad (6.43)$$

La magnitud  $\frac{q}{r}$  constituye una fracción racional, y representa la distancia entre las componentes del efecto Zeeman anómalo. Este resultado forma parte de la **Ley de Runge**: La distancia entre las componentes del efecto Zeeman anómalo son fracciones racionales de la distancia en el efecto Zeeman normal, si el campo magnético es el mismo.

A las cuatro líneas obtenidas en esta transición se acostumbra escribir como  $\frac{(2),4}{3}$ , donde entre paréntesis aparece el módulo de  $q$  correspondiente a las transiciones polarizadas linealmente que además no se observan en la dirección del campo.

Siguiendo un análisis similar al anterior es fácil comprobar que en la transición  $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$  se obtienen 6 componentes, cuya representación es  $\frac{(1),3,5}{3}$ .

Debemos observar que si el acoplamiento que se pone de manifiesto no es del tipo “ $LS$ ”, sino intermedio o del tipo “ $j, j$ ”, el resultado experimental no puede ser descrito por las fórmulas anteriores. No obstante, se pueden

obtener fórmulas similares que tienen en cuenta el tipo de acoplamiento. Además, hemos considerado al campo magnético como débil con respecto a la interacción “ $LS$ ”, por lo tanto, la división de las líneas espectrales debido al efecto Zeeman es *menor* que la división de la estructura fina.

La división en efecto Zeeman normal y anómalo es poco afortunada. En la práctica, el efecto Zeeman anómalo es mucho más *frecuente* que el efecto normal, y en este sentido es más “normal”. Una clasificación más adecuada sería efecto Zeeman simple y complejo.

### 6.2.5. Efecto Pashen-Back

En 1912, los científicos Pashen y Back encontraron que el complicado cuadro del efecto Zeeman se simplificaba con el aumento del campo magnético externo. Ellos encontraron que en campos fuertes, el efecto Zeeman anómalo compuesto por muchas líneas se transformaba nuevamente en el triplete de Zeeman y Lorentz.

En realidad, en las tres componentes que Pashen y Back observaron se mantiene una estructura de líneas del mismo orden que la estructura fina existente en ausencia del campo magnético, y no dependiente de la magnitud del campo aplicado. Esta estructura es muy pequeña en comparación con la separación de las líneas en el nuevo triplete.

La explicación de este fenómeno está asociada al aumento de la interacción del campo magnético con el átomo que se torna del orden o resulta superior que la interacción espín-orbital. En tales casos, no podemos considerar el comportamiento de cada componente del multiplete de la estructura fina por separado, debemos analizar el multiplete como un todo y después, si deseamos mayor precisión, considerar la estructura fina. El desdoblamiento debido al campo magnético es *mayor* que el ancho de las líneas asociado a la estructura fina.

Despreciemos la interacción “ $LS$ ”, y analicemos la interacción de los vectores  $\bar{L}$  y  $\bar{S}$  con el campo magnético, independientes uno del otro. Así tenemos que de acuerdo con la ecuación 6.31 la energía de los niveles en presencia de un campo magnético fuerte es

$$E = E_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} (\bar{L} + 2\bar{S}) \cdot \bar{H} = E_0 + \Delta\nu_0 h (M_L + 2M_S) \quad (6.44)$$

Tomando en consideración las reglas de selección  $\Delta M_L = \pm 1, 0$  y  $\Delta M_S = 0$  obtenemos:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = 0, \pm \Delta\nu_0 \quad , \quad \Delta\nu_0 = \frac{\mu_B H}{h} = \frac{eH}{4\pi m_e c} \quad (6.45)$$

Resultado que corresponde al triplete de Zeeman y Lorentz.

## Resumen

- En los átomos ligeros la interacción coulombiana resulta ser mucho mayor que la interacción “ $ls$ ”. Los vectores  $\bar{l}_i$  y  $\bar{s}_i$  se acomodan de forma normal ( $\bar{L} = \bar{l}_1 + \bar{l}_2 + \dots + \bar{l}_n$ ,  $\bar{S} = \bar{s}_1 + \bar{s}_2 + \dots + \bar{s}_n$ ). El momentum angular total es  $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$ .
- Regla de la suma vectorial cuando la interacción “ $LS$ ” es débil  $J = L + S, \dots, |L - S|$ .
- Los electrones de valencia solamente determinan los valores de  $L$ ,  $S$  y  $J$  en los átomos complejos. Los estados se caracterizan con la notación simbólica:  $^{2S+1}L_J$
- Reglas de selección para transiciones dipolares en el diapazón óptico donde se emite o absorbe un fotón:
  1.  $\Delta J = 0, \pm 1$ , si  $J \neq 0$  y  $J' \neq 0$ .
  2.  $\Delta J = \pm 1$ , si  $J = 0$  o  $J' = 0$ . La transición  $0 \rightarrow 0$  está prohibida.
  3.  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ .
  4.  $\Delta S = 0$ .
  5.  $\Delta L = 0, \pm 1$ , si  $L \neq 0$  y  $L' \neq 0$ .
  6.  $\Delta L = \pm 1$ , si  $L = 0$  o  $L' = 0$ . La transición  $0 \rightarrow 0$  está prohibida.
- Momento magnético total efectivo del átomo  $\hat{\mu}_J = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{J}$ . Para su cálculo en átomo complejo es suficiente considerar a los electrones de valencia.
- Efecto Zeeman: Desdoblamiento de las líneas espectrales bajo la presencia de un campo magnético débil. En el efecto normal, en la dirección perpendicular al campo cada línea se divide en 3 componentes:  $\nu_0 - \Delta\nu_0$ ,  $\nu_0$  y  $\nu_0 + \Delta\nu_0$ , donde  $\nu_0$  representa a la línea en ausencia del campo magnético y  $\Delta\nu_0 = eH/4\pi m_e c$ . En la dirección del campo la línea se divide en dos:  $\nu_0 - \Delta\nu_0$  y  $\nu_0 + \Delta\nu_0$ . En el efecto anómalo las líneas se dividen en un número mayor de componentes siendo  $\Delta\nu = \frac{g}{r} \Delta\nu_0$ .
- El efecto Zeeman constituye una demostración experimental de la existencia del momento magnético en los átomos y de su cuantización espacial.

- Efecto Paschen-Back: En campos magnéticos fuertes, el conjunto de líneas del efecto Zeeman anómalo se transforma en el triplete de Zeeman normal. En estos casos, el desdoblamiento debido al campo magnético es mayor que el ancho de las líneas asociado a la estructura fina.

## 6.3. El átomo de Helio

- Series espectrales
- Método perturbativo
- Aproximación de orden cero. Ortoestados y paraestados. Prohibición de intercombinación.
- Correcciones de primer orden.

Hasta el momento nos hemos limitado a la aproximación de partículas independientes en los sistemas multielectrónicos. En los marcos de esta aproximación hemos logrado explicar el principio de Pauli, el sistema periódico de Mendeliev, las propiedades magnéticas de los átomos, el efecto Zeeman, etc.

Pasemos a profundizar en el principio de indistinguibilidad de las partículas idénticas, estudiando los sistemas atómicos más simples que existen después del átomo de hidrógeno: el átomo de helio y los átomos análogos a él:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{++}$ ,  $\text{B}^{3+}$ , etc. Para esto utilizaremos uno de los métodos aproximados más socorridos de la mecánica cuántica: el método perturbativo.

### 6.3.1. Series espectrales

Las capas electrónicas del helio y sus similares contienen solamente 2 electrones. En sus espectros aparecen las mismas series que las de los espectros de los átomos alcalinos, estando cada serie representada por dos ejemplares, es decir, existen dos series fundamentales, dos series de Bergmann, dos series difusas, etc. En una de estas series todas las líneas son singletes y en la otra todas son tripletes.

La línea más conocida del espectro del átomo de He es la línea amarilla  $D_3$ , gracias a la cual el helio fue encontrado por primera vez en el Sol en el año 1867. Cuando se analiza su estructura con más exactitud, esta línea resulta ser un triplete con longitudes de onda: 587,5963, 587,5643 y 587,5601 nm. Este es el primero de la serie complementaria de tripletes del helio.

En el experimento se observó además que no ocurren transiciones entre los niveles energéticos singletes y tripletes, hecho conocido como **prohibición**

**de intercombinación** y que está asociado a las reglas de selección como se verá más adelante. No obstante, en el momento de su descubrimiento, la prohibición de intercombinación hizo suponer que el helio estaba formado por dos elementos: el **ortohelio** y el **parahelio**.

### 6.3.2. Método perturbativo

La ecuación estacionaria de Schrödinger en el caso del átomo de helio se escribe como:

$$\widehat{H}\Psi = \left( \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 + \widehat{U}_{12} \right) \Psi = E\Psi \quad (6.46)$$

donde  $\Psi$  depende de las coordenadas de ambos electrones.  $\widehat{H}_1$  y  $\widehat{H}_2$  son los hamiltonianos de los electrones en ausencia de interacción entre estos:

$$\widehat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \quad , \quad i = 1, 2 \quad (6.47)$$

$\widehat{U}_{12}$  representa a la interacción entre los electrones,

$$\widehat{U}_{12} = \frac{e^2}{r_{12}} = \frac{e^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \quad (6.48)$$

El núcleo del átomo vamos a considerarlo como un punto material inmóvil debido a su gran masa con respecto a la de los electrones. El centro de coordenadas se sitúa encima de él.

El problema que estamos analizando posee en realidad solución analítica ya que constituye un problema de tres cuerpos. Sin embargo, las series que se obtienen no son prácticas y no indican un método de solución para problemas con muchos más electrones.

De forma general, el problema de resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas mayores no posee hasta el momento solución analítica y es necesario recurrir a métodos *aproximados*. Las soluciones con estos métodos se implementan en la computadora. Dos son los métodos más frecuentemente utilizados: *perturbativo* y *variacional*. Para resolver el problema del helio utilizaremos el método perturbativo.

La teoría perturbativa se basa en el hecho de que la interacción coulombiana entre los electrones es menor comparativamente que la interacción de los electrones con el núcleo. No es tanta la diferencia como la que existe entre las interacciones gravitatorias de los planetas con el Sol y entre ellos mismos, donde la teoría perturbativa tiene mayor validez. No obstante, los resultados que se obtienen en el átomo justifican su aplicación.

El método perturbativo tiene varios grados de aproximación. En la aproximación de orden cero, la interacción coulombiana entre los electrones

se desprecia del todo. La aproximación de primer orden utiliza la solución obtenida, y considera la interacción entre las partículas a través del elemento matricial que se calcula con la solución de orden cero. La nueva solución es utilizada de forma similar y así se obtiene la solución correspondiente al segundo orden de aproximación. El proceso continua hasta el orden de aproximación que se desee. La interacción  $\widehat{U}_{12}$  es la magnitud considerada como “pequeña” perturbación.

En la aproximación de orden cero  $\widehat{U}_{12}$  se desprecia y obtenemos la siguiente ecuación que determina la función de onda y la energía en esta aproximación:

$$\widehat{H}^0 \Psi^0 = \left( \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 \right) \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (6.49)$$

Al no tener en cuenta la interacción, el problema se transforma automáticamente en el problema de partículas independientes y se torna completamente soluble desde el punto de vista analítico.

Supongamos que  $\Psi^0$  y  $E^0$  fueron encontradas, entonces podemos pasar a la ecuación que determina las soluciones de la aproximación de primer orden. Buscaremos las soluciones en la forma:

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi^1 \quad , \quad E = E^0 + E^1 \quad (6.50)$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger se obtiene:

$$\left( \widehat{H}^0 + \widehat{U}_{12} \right) (\Psi^0 + \Psi^1) = (E^0 + E^1) (\Psi^0 + \Psi^1) \quad (6.51)$$

y tomando en cuenta la ecuación 6.49

$$\widehat{H}^0 \Psi^1 + \widehat{U}_{12} (\Psi^0 + \Psi^1) = E^0 \Psi^1 + E^1 (\Psi^0 + \Psi^1) \quad (6.52)$$

En esta ecuación, las magnitudes  $\widehat{U}_{12} \Psi^1$  y  $E^1 \Psi^1$  corresponden a correcciones de orden mayor que los restantes términos y por lo tanto no se deben considerar. Así tenemos:

$$\left( \widehat{H}^0 - E^0 \right) \Psi^1 = \left( E^1 - \widehat{U}_{12} \right) \Psi^1 \quad (6.53)$$

La ecuación 6.53 constituye una ecuación no homogénea respecto a la incógnita  $\Psi^1$  si el miembro derecho es conocido. Se puede demostrar que esta ecuación tiene solución solamente para aquellos valores del parámetro  $E^1$  que satisfagan la siguiente **condición de ortogonalidad**:

$$\int \Psi^{0*} \left( E^1 - \widehat{U}_{12} \right) \Psi^0 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = 0 \quad (6.54)$$

Si la función  $\Psi^0$  está normalizada a la unidad, la energía en primer orden de aproximación es:

$$E^1 = \int \Psi^{0*} \hat{U}_{12} \Psi^0 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (6.55)$$

Podemos apreciar que la corrección a la energía de primer orden es igual a la energía potencial de interacción entre los electrones promediada por las funciones de onda de la aproximación de orden cero.

Una vez se ha obtenido el valor de  $E^1$ , la ecuación 6.53 puede ser resuelta respecto a la corrección de la función de onda  $\Psi^1$ .

De forma similar se procede en la obtención de aproximaciones superiores. En el caso concreto de la aproximación de segundo orden, las soluciones se buscan en la forma:

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi^1 + \Psi^2 \quad , \quad E = E^0 + E^1 + E^2 \quad (6.56)$$

### 6.3.3. Aproximación de orden cero

Comencemos sin considerar al espín del electrón. La ecuación 6.49 adopta la forma concreta:

$$\left( \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \right) \Psi^0(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = E^0 \Psi^0(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$$

Como se discutió en temas anteriores, aquí podemos aplicar el método de separación de variables:

$$\begin{aligned} \Psi^0 &= \Psi^0(\bar{r}_1) \Psi^0(\bar{r}_2) \quad , \quad E^0 = E_1^0 + E_2^0 \\ \hat{H}_1 \Psi^0(\bar{r}_1) &= E_1^0 \Psi^0(\bar{r}_1) \quad , \quad \hat{H}_2 \Psi^0(\bar{r}_2) = E_2^0 \Psi^0(\bar{r}_2) \end{aligned} \quad (6.57)$$

Las dos últimas ecuaciones son iguales, y sólo se diferencian en las notaciones de las coordenadas del primero y segundo electrón. Los valores de las constantes  $E_1^0$  y  $E_2^0$  son en general distintos, y reflejan la ocupación de los electrones de estados diferentes monoeléctronicos. De acuerdo con 6.47, cada ecuación describe el estado del electrón en presencia solamente del núcleo

Las soluciones de estos problemas corresponden a las funciones propias y los valores propios del átomo hidrogenoideo, estudiadas por nosotros en el tema anterior.

Analicemos ahora por qué ocurre la duplicación de las series espectrales. Lo primero que debemos señalar es que las series se obtienen debido a la excitación de uno de los electrones, y no de los dos a la vez, proceso este último de muy baja probabilidad.

Consideremos en la aproximación de orden cero, un estado del átomo con un electrón excitado y el otro en el nivel monoeléctronicos básico. Los estados

serán representados como  $\Psi_k^0(\bar{r}_2)$  y  $\Psi_1^0(\bar{r}_1)$  respectivamente, donde el índice inferior se refiere a los números cuánticos  $(n, l, m)$  que caracterizan los estados del electrón en un átomo hidrogenoideo. El subíndice 1 corresponde a  $n = 1$ ,  $l = 0$  y  $m = 0$ .

La función  $\Psi^0 = \Psi_1^0(\bar{r}_1)\Psi_k^0(\bar{r}_2)$  no satisface el principio de indistinguibilidad de los dos electrones. Intercambiando 1 y 2 obtenemos la función  $\Psi_1^0(\bar{r}_2)\Psi_k^0(\bar{r}_1)$  que describe el mismo estado de los dos electrones en el átomo, hecho que conocemos como *degeneración de intercambio*. Mediante la combinación lineal se pueden obtener un conjunto de estados posibles con la misma energía, sin embargo, se podrán realizar sólo aquellos estados que correspondan a funciones de ondas simétricas y antisimétricas:

$$\begin{aligned}\Psi_s^0(\bar{r}_1, \bar{r}_2) &= \Psi_1^0(\bar{r}_1)\Psi_k^0(\bar{r}_2) + \Psi_1^0(\bar{r}_2)\Psi_k^0(\bar{r}_1) \\ \Psi_a^0(\bar{r}_1, \bar{r}_2) &= \Psi_1^0(\bar{r}_1)\Psi_k^0(\bar{r}_2) - \Psi_1^0(\bar{r}_2)\Psi_k^0(\bar{r}_1)\end{aligned}\quad (6.58)$$

Recordemos que estamos analizando solamente las funciones de onda dependientes de las coordenadas espaciales. Del principio de antisimetría para los fermiones, tenemos que las funciones de onda *completas* sólo pueden ser *antisimétricas*. Considerando ahora el espín, introduciremos un nuevo grado de libertad. Tomando en cuenta la función que depende del espín:

$$\Psi^0(1, 2) = \Psi^0(\bar{r}_1, \bar{r}_2) S(m_{s_1}, m_{s_2}) \quad (6.59)$$

Representemos por  $S^+$  a la función monoparticular espinorial correspondiente a la proyección  $1/2 \hbar$  y por  $S^-$  a la de proyección  $-1/2 \hbar$ . Son posibles las siguientes funciones de onda  $S$ :

$$\begin{aligned}S^+(1)S^+(2) \quad , \quad S^-(1)S^-(2) \quad , \quad S^-(1)S^+(2) \quad , \quad S^+(1)S^-(2) \\ \uparrow\uparrow \quad , \quad \downarrow\downarrow \quad , \quad \downarrow\uparrow \quad , \quad \uparrow\downarrow\end{aligned}\quad (6.60)$$

y se pueden entonces obtener las siguientes funciones de espín simétricas y antisimétricas:

$$\begin{aligned}S_s^{(1)} &= S^+(1)S^+(2) \quad , \quad S_s^{(2)} = S^-(1)S^-(2) \\ S_s^{(3)} &= S^+(1)S^-(2) + S^-(1)S^+(2) \\ S_a &= S^+(1)S^-(2) - S^-(1)S^+(2)\end{aligned}\quad (6.61)$$

De acuerdo con el *principio generalizado de Pauli*, la función total podrá ser representada por las siguientes 4 funciones antisimétricas:

$$\Psi_s^0 S_a \quad , \quad \Psi_a^0 S_s^{(1)} \quad , \quad \Psi_a^0 S_s^{(2)} \quad , \quad \Psi_a^0 S_s^{(3)} \quad (6.62)$$

El estado fundamental del átomo de helio en la aproximación de orden cero corresponde al estado en que ambos electrones tienen la misma energía monoparticular, es decir, se encuentran en el estado  $1s$  ( $n_1, n_2 = 1, l_1, l_2 = 0$  y  $m_1, m_2 = 0$ ). En este caso los números cuánticos de los estados espaciales de los dos electrones coinciden, y las proyecciones del espín de los electrones son diferentes. Esta situación corresponde a la función  $\Psi_s^0 S_a$ . Notemos que si tomamos los otros tres estados, la función espacial  $\Psi_a^0$  se anula. De esta forma el **estado básico del helio** en la aproximación de orden cero es:

$$\Psi_0^0 = \frac{1}{2} [\Psi_1^0(\bar{r}_1) \Psi_1^0(\bar{r}_2) + \Psi_1^0(\bar{r}_2) \Psi_1^0(\bar{r}_1)] [S^+(1) S^-(2) - S^-(1) S^+(2)] \quad (6.63)$$

Los estados excitados en la aproximación de orden cero vienen dados por las expresiones 6.62. Los estados con funciones espaciales antisimétricas  $\Psi_a^0$  se denominan **ortoestados**, y los que poseen funciones espaciales simétricas  $\Psi_s^0$  son los llamados **paraestados**.

Por lo tanto, el helio como una composición de dos elementos químicos *no existe*, es un sólo elemento con dos tipos de estados cuánticos.

Esto explica también porque aparecen dos tipos de términos espectrales, que conducen a su vez a dos series de espectros. Las funciones simétricas por el espín (ortoestados) determinan estados con espín total 1, y proyecciones en una dirección determinada del espacio +1, 0 y -1. Las funciones antisimétricas de espín, correspondientes a los paraestados, tienen espín total 0. La interacción espín-orbital provoca el desdoblamiento en forma de tripletes para los ortoestados, mientras que los paraestados se conservan en forma de singletes. La prohibición de intercombinación se explica fácilmente si recordamos que para las transiciones dipolares la regla de selección es  $\Delta S = 0$ , que presupone no existen cambios en los momentos magnéticos y no permite entonces las transiciones entre los ortoestados y los paraestados como consecuencia.

### 6.3.4. Correcciones de primer orden

Las funciones de onda obtenidas deben estar normalizadas. Representemos los coeficientes de normalización por  $C_s$  y  $C_a$ .

De acuerdo con la condición de ortogonalidad, las primeras correcciones a la energía (ver 6.55) serán:

$$E_s^1 = |C_s|^2 \int \Psi_s^{0*} \hat{U}_{12} \Psi_s^0 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = |C_s|^2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_s^0|^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (6.64)$$

$$E_a^1 = |C_a|^2 \int \Psi_a^{0*} \hat{U}_{12} \Psi_a^0 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = |C_a|^2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_a^0|^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (6.65)$$

Sustituyendo las expresiones de  $\Psi_s^0$  y  $\Psi_a^0$  para los estados con un electrón excitado en el nivel monoparticular  $k$ , y llevando a cabo la multiplicación, obtenemos:

$$E_s^1 = |C_s|^2 (J + K) \quad , \quad E_a^1 = |C_a|^2 (J - K) \quad (6.66)$$

donde

$$J = 2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_1^0(\bar{r}_1)|^2 |\Psi_k^0(\bar{r}_2)|^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (6.67)$$

$$K = 2 \int \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_1^{0*}(\bar{r}_1) \Psi_k^{0*}(\bar{r}_1) \Psi_k^0(\bar{r}_2) \Psi_1^0(\bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (6.68)$$

De las relaciones 6.64 y 6.65 se tiene que  $J + K > 0$  y  $J - K > 0$ .

Se puede observar que los paraestados, cuyas funciones de onda espaciales son  $\Psi_s^0(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ , presentan una corrección de primer orden a sus energías de orden cero mayor que la corrección  $E_a^1$  existente en los ortoestados. Por ende, los paraestados están por encima energéticamente de los ortoestados.

Al término  $J$  (ecuación 6.67) podemos darle una interpretación clásica. En efecto, la carga de uno de los electrones está distribuida en el espacio con la densidad  $\rho_1 = e|\Psi_1^0(\bar{r}_1)|^2$ , y la del otro electrón tiene una densidad  $\rho_2 = e|\Psi_k^0(\bar{r}_2)|^2$ . La expresión que aparece dentro de la integral representa la energía potencial de repulsión coulombiana entre las cargas  $\rho_1 d\bar{r}_1$  y  $\rho_2 d\bar{r}_2$ . La integral es por tanto la **energía potencial coulombiana** de ambas cargas que se encuentran distribuidas por el espacio.

El término  $K$  *no posee análogo clásico*, y es una energía puramente cuántica. Este término surge como resultado de que cada electrón se encuentre en el estado  $\Psi_1^0$  y  $\Psi_k^0$  al mismo tiempo.  $K$  recibe el nombre de **energía de intercambio**, y la correspondiente supuesta interacción que provoca la aparición de este término se denomina **interacción de intercambio**. Evidentemente, la causa real de la aparición de esta energía es la necesidad de satisfacer el principio de indistinguibilidad. La misma no es exclusiva de la interacción de Coulomb, aparece en cualquier sistema de partículas idénticas que interactúen, por ejemplo, en el núcleo atómico cuando se consideran a los nucleones (protones y neutrones) se produce la conocida saturación de las fuerzas nucleares debido a este principio.

## Resumen

- En los espectros del átomo de helio y sus similares, aparecen duplicadas las series de los espectros de los átomos alcalinos: unas compuestas por singletes y las otras por tripletes.

- Prohibición de intercombinación: Las transiciones entre los niveles energéticos singletes y tripletes están prohibidas.
- La ecuación de Schrödinger en sistemas complejos no posee solución analítica y es necesario recurrir a métodos aproximados. Los métodos más utilizados de este tipo son el variacional y el perturbativo.
- La teoría perturbativa considera a la interacción coulombiana entre los electrones como una pequeña perturbación comparada con la interacción de los electrones con el núcleo. En la aproximación de orden  $n$ , las soluciones se buscan en la forma:

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi^1 + \Psi^2 + \dots + \Psi^n \quad , \quad E = E^0 + E^1 + E^2 + \dots + E^n$$

- Estado básico del helio en la aproximación de orden cero:

$$\Psi_0^0 = \frac{1}{2} [\Psi_1^0(\bar{r}_1) \Psi_1^0(\bar{r}_2) + \Psi_1^0(\bar{r}_2) \Psi_1^0(\bar{r}_1)] [S^+(1) S^-(2) - S^-(1) S^+(2)]$$

- Los estados del átomo de helio con funciones espaciales antisimétricas  $\Psi_a^0$  se denominan ortoestados, y los que poseen funciones espaciales simétricas  $\Psi_s^0$ , paraestados. El helio es un sólo elemento con dos tipos de estados cuánticos.
- La prohibición de intercombinación es consecuencia de la regla de selección  $\Delta S = 0$ .
- Primeras correcciones a la energía:  $E_s^1 = |C_s|^2 (J + K)$  (paraestados),  $E_a^1 = |C_a|^2 (J - K)$  (ortoestados).  $J$  es la energía potencial coulombiana, mientras que  $K$  no posee análogo clásico y recibe el nombre de energía de intercambio.

## 6.4. Aproximación de Hartree-Fock

- Unidades atómicas.
- Método variacional.
- Aproximación de Hartree y Fock.
- Energía de Hartree-Fock.
- Ecuaciones de Hartree-Fock. Operador de Fock.

- Método de solución de las ecuaciones de Hartree y Fock.

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en sistemas complejos es imposible de obtener analíticamente. Nos proponemos ahora introducir el otro método ampliamente utilizado en la mecánica cuántica para resolver esta ecuación: el método variacional.

### 6.4.1. Unidades atómicas

El problema que nos ocupa de forma general, es el correspondiente a un átomo con carga nuclear  $Ze$  que posee  $n$  electrones. La ecuación de Schrödinger estacionaria es la siguiente:

$$\hat{H}\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) = E\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) \quad (6.69)$$

donde el Hamiltoniano electrónico es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6.70)$$

En la física atómica es común trabajar con las llamadas **unidades atómicas**. En estas unidades se toman igual a la *unidad* las magnitudes  $\hbar$ ,  $m_e$  y  $e$ . En correspondencia, la unidad de longitud resulta ser el radio de Bohr  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ , y la unidad de energía es el Hartree ( $1 \text{ Hartree} = 27,21 \text{ eV}$ ) que corresponde a dos veces la energía del átomo de hidrógeno en su estado fundamental ( $-13,6 \text{ eV}$ ).

En unidades atómicas el Hamiltoniano 6.70 adopta la forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.71)$$

### 6.4.2. Método variacional

El método variacional se basa en dos teoremas que veremos sin demostración. El lector interesado puede encontrar sus demostraciones en el libro de mecánica cuántica del autor A. Messiah.

**Teo. I:** Si la función de onda  $\Psi$  satisface la ecuación de Schrödinger estacionaria 6.69, el valor medio de la energía

$$E[\Psi] = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_n}{\int \Psi^* \Psi d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_n} \quad (6.72)$$

presenta un extremo ( $\delta E = 0$ ) en la función de onda  $\Psi$ , siendo el valor propio  $E$  el valor del funcional  $E[\Psi]$ . Y viceversa, si el funcional  $E[\Psi]$  es estacionario en una función de onda  $\Psi$  ( $\delta E = 0$ ) esta constituye una solución de la ecuación 6.69, siendo el valor  $E$  el valor propio del operador  $\hat{H}$ .

Simbólicamente el teorema I puede ser escrito como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \iff \delta E[\Psi] = 0 \quad (6.73)$$

Este teorema nos indica que la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es equivalente a la búsqueda de los extremos del funcional de la energía  $E[\Psi]$ .

**Teo. II:** Cualquier función de onda  $\Psi$  perteneciente al espacio de Hilbert determina un valor del funcional de energía 6.72 que satisface la inecuación:

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (6.74)$$

donde  $E_0$  constituye la energía del estado fundamental del sistema.

Este segundo teorema garantiza que en el método variacional, cualquier función que se utilice al simular el estado básico, nunca proporcionará una energía menor que la energía exacta  $E_0$ .

De manera general se procede de la siguiente forma cuando se utiliza el método:

Basándonos en el teorema I, buscamos al estado básico y su energía resolviendo el problema variacional  $\delta E[\Psi] = 0$ . Para esto proponemos una forma concreta de la función de onda que represente a este estado, y que llamaremos **función de prueba**. La misma dependerá de un conjunto de parámetros a determinar de la condición de extremo. Una vez resuelta esta condición, habremos encontrado la función que nos interesa, y al evaluar  $E[\Psi_{prueba}]$  obtenemos el valor de la energía en el estado básico para esta clase de funciones propuestas.

El éxito del método radica en la elección de la función de prueba lo más cercana posible a la función real, lo cual es sólo indicado por el sentido físico común y no existe otra forma lógica de proponerla.

El teorema II por su parte garantiza que siempre alcanzaremos un mínimo en la energía correspondiente a la mejor solución posible en el marco de la forma específica propuesta para la función de prueba. Nunca se podrá obtener una energía menor que el valor exacto  $E_0$ , correspondiente al valor real que se busca.

### 6.4.3. Aproximación de Hartree y Fock

Esta aproximación fue introducida por D.R. Hartree en 1927 (*Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, página 89) y completada por V.A. Fock en 1930 (*Z. Phys.* 61, página 126). Es hoy en día la aproximación más utilizada en la física atómica y molecular, o sirve de base como punto de partida en otros métodos aproximados más exactos.

La aproximación consiste en tomar como función de prueba a la función de onda de *partículas no interactuantes* del sistema correspondiente. En el caso de un átomo complejo se toma un determinante de Slater:

$$\Psi_{prueba}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\bar{x}_1) & \chi_2(\bar{x}_1) & \dots & \chi_n(\bar{x}_1) \\ \chi_1(\bar{x}_2) & \chi_2(\bar{x}_2) & \dots & \chi_n(\bar{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\bar{x}_n) & \chi_2(\bar{x}_n) & \dots & \chi_n(\bar{x}_n) \end{vmatrix} \quad (6.75)$$

donde las funciones  $\{\chi_j(\bar{x}_i)\}$  conforman un conjunto completo y ortogonal de funciones de onda monoparticulares:

$$\int \chi_{j_1}^*(\bar{x}_i) \chi_{j_2}(\bar{x}_i) d\bar{x}_i = \delta_{j_1 j_2} \quad (6.76)$$

El factor  $\sqrt{n!}$  garantiza que  $\Psi_{prueba}$  esté normalizada a la unidad.

Son precisamente las funciones  $\chi_j(\bar{x}_i)$  los “parámetros” a determinar de la condición de extremo del funcional de energía.

Debemos señalar que se trata de una aproximación del estado básico, que como sabemos es bien descrito por el modelo de capas según demuestra el experimento. Desde un inicio se está tomando la función de onda errónea, ya que la función 6.75 nunca será solución de la ecuación de Schrödinger debido a la presencia del último término en el Hamiltoniano 6.71. Es muy importante señalar que este término se mantiene al evaluar la energía.

Para simplificar los cálculos, introduciremos ahora el llamado **operador de antisimetrización**  $\hat{A}$ :

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{P=1}^{n!} (-1)^P \hat{P} \quad (6.77)$$

donde  $\hat{P}$  es el operador de permutación de las variables  $\bar{x}_i$  por las  $n$  funciones  $\chi_j$ .  $(-1)^P$  nos aporta la paridad de la permutación.

Utilizando este operador la función de prueba se puede reescribir como:

$$\Psi_{prueba} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{P=1}^{n!} (-1)^P \hat{P} [\chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] = \hat{A} [\chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] \quad (6.78)$$

El operador de antisimetría satisface las siguientes propiedades, cuyas demostraciones dejamos al lector:

$$1. \hat{A}^2 = \sqrt{n!} \hat{A} \quad , \quad 2. \hat{A}^+ = \hat{A} \quad , \quad 3. \hat{A} \hat{\theta} = \hat{\theta} \hat{A} \quad (6.79)$$

donde  $\hat{\theta}$  es un operador totalmente simétrico respecto a las coordenadas electrónicas. Ejemplo de este operador lo constituye el operador biparticular:

$$\hat{\theta}_2 = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n ' \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.80)$$

donde la prima significa que se excluyen los términos  $i = j$ .

#### 6.4.4. Energía de Hartree-Fock

Pasemos a calcular el funcional de energía de Hartree y Fock. El hamiltoniano 6.71 puede ser transformado a:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n ' \frac{1}{r_{ij}} = \hat{\theta}_1 + \hat{\theta}_2 \quad (6.81)$$

donde  $\hat{\theta}_1$  y  $\hat{\theta}_2$  son operadores simétricos respecto a las coordenadas electrónicas.

La energía del sistema es:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= E[\Psi_{prueba}] = \int \Psi_{prueba}^* \hat{H} \Psi_{prueba} d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_n = \\ &= \int \Psi_{prueba}^* (\hat{\theta}_1 + \hat{\theta}_2) \Psi_{prueba} d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_n = \\ &= \int [\hat{A} \chi_1 \dots \chi_n]^* (\hat{\theta}_1 + \hat{\theta}_2) [\hat{A} \chi_1 \dots \chi_n] d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_n \quad (6.82) \end{aligned}$$

Calculemos primeramente el término que incluye a  $\hat{\theta}_1$ :

$$\begin{aligned} &\int [\hat{A} \chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)]^* \hat{\theta}_1 [\hat{A} \chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_n = \\ &\int [\chi_1^*(\bar{x}_1) \dots \chi_n^*(\bar{x}_n)] \hat{A}^+ \hat{\theta}_1 \hat{A} [\chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_n = \\ &\sqrt{n!} \int \chi_1^*(\bar{x}_1) \dots \chi_n^*(\bar{x}_n) \hat{\theta}_1 \hat{A} [\chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_n = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \chi_1^*(\bar{x}_1) \dots \chi_n^*(\bar{x}_n) \left( \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \right) \left( \sum_{P=1}^{n!} (-1)^P \hat{P} \right) [\chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_n = \\
& \sum_{i=1}^n \int \chi_1^*(\bar{x}_1) \chi_1(\bar{x}_1) d\bar{x}_1 \dots \int \chi_i^*(\bar{x}_i) \hat{h}_i \chi_i(\bar{x}_i) d\bar{x}_i \dots \int \chi_n^*(\bar{x}_n) \chi_n(\bar{x}_n) d\bar{x}_n = \\
& = \sum_{i=1}^n \int \chi_i^*(\bar{x}_i) \hat{h}_i \chi_i(\bar{x}_i) d\bar{x}_i \quad (6.83)
\end{aligned}$$

donde se tuvieron en cuenta la ortogonalidad de las funciones monoeléctricas (cualquier permutación conduce a que aparezca al menos un producto del tipo  $\int \chi_i^*(\bar{x}_i) \chi_j(\bar{x}_j) d\bar{x}_i = 0$ ) y las propiedades del operador de antisimetrización:

$$\hat{A}^+ \hat{\theta}_1 \hat{A} = \hat{\theta}_1 \hat{A}^+ \hat{A} = \hat{\theta}_1 \hat{A}^2 = \sqrt{n!} \hat{\theta}_1 \hat{A} \quad (6.84)$$

El término que incluye a  $\hat{\theta}_2$  será igual a:

$$\begin{aligned}
& \int \left[ \hat{A} \chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n) \right]^* \hat{\theta}_2 \left[ \hat{A} \chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n) \right] d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_n = \\
& \sqrt{n!} \int \chi_1^*(\bar{x}_1) \dots \chi_n^*(\bar{x}_n) \hat{\theta}_2 \hat{A} [\chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_n = \\
& \frac{1}{2} \int \chi_1^*(\bar{x}_1) \dots \chi_n^*(\bar{x}_n) \left( \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) \left( \sum_{P=1}^{n!} (-1)^P \hat{P} \right) [\chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_n = \\
& \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \int \chi_1^*(\bar{x}_1) \dots \chi_n^*(\bar{x}_n) \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \left( 1 - \hat{P}(i,j) \right) [\chi_1(\bar{x}_1) \dots \chi_n(\bar{x}_n)] d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_n \quad (6.85)
\end{aligned}$$

donde  $\hat{P}(i,j)$  representa al operador que realiza una sola transposición de las coordenadas  $\bar{x}_i$  y  $\bar{x}_j$ . Cualquier permutación diferente de la unidad y de  $\hat{P}(i,j)$  conduce a la aparición de al menos un producto del tipo

$$\int \chi_i^*(\bar{x}_i) \chi_j(\bar{x}_j) d\bar{x}_i = 0$$

Desarrollando aún más la ecuación 6.85 obtenemos:

$$\begin{aligned}
& = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left\{ \int \chi_1^*(\bar{x}_1) \chi_1(\bar{x}_1) d\bar{x}_1 \dots \int \chi_i^*(\bar{x}_i) \chi_j^*(\bar{x}_j) r_{ij}^{-1} \chi_i(\bar{x}_i) \chi_j(\bar{x}_j) d\bar{x}_i d\bar{x}_j \dots \right. \\
& \quad \left. \dots \int \chi_n^*(\bar{x}_n) \chi_n(\bar{x}_n) d\bar{x}_n - \int \chi_1^*(\bar{x}_1) \chi_1(\bar{x}_1) d\bar{x}_1 \dots \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \dots \int \chi_i^*(\bar{x}_i) \chi_j^*(\bar{x}_j) r_{ij}^{-1} \chi_i(\bar{x}_j) \chi_j(\bar{x}_i) d\bar{x}_i d\bar{x}_j \dots \int \chi_n^*(\bar{x}_n) \chi_n(\bar{x}_n) d\bar{x}_n \} = \\
& = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left\{ \int \chi_i^*(\bar{x}_i) \chi_j^*(\bar{x}_j) r_{ij}^{-1} \chi_i(\bar{x}_i) \chi_j(\bar{x}_j) d\bar{x}_i d\bar{x}_j - \right. \\
& \quad \left. \int \chi_i^*(\bar{x}_i) \chi_j^*(\bar{x}_j) r_{ij}^{-1} \chi_i(\bar{x}_j) \chi_j(\bar{x}_i) d\bar{x}_i d\bar{x}_j \right\} \quad (6.86)
\end{aligned}$$

En la obtención de esta ecuación se tuvo en cuenta que las integrales entre llaves son iguales, y por lo tanto, el término  $i = j$  se anula, se puede excluir así la prima en la sumatoria. De esta forma, la energía de Hartree-Fock es:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (6.87)$$

donde

$$h_i = \int \chi_i^*(\bar{x}_1) \hat{h}_1 \chi_i(\bar{x}_1) d\bar{x}_1 \quad (6.88)$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\bar{x}_1) \chi_j^*(\bar{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_i(\bar{x}_1) \chi_j(\bar{x}_2) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \quad (6.89)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\bar{x}_1) \chi_j^*(\bar{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_i(\bar{x}_2) \chi_j(\bar{x}_1) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \quad (6.90)$$

El primer miembro de la ecuación 6.87 corresponde a la suma de los valores medios de las *energías monoparticulares*  $h_i$  por los  $n$  estados ocupados de los electrones. Estas energías coinciden con las obtenidas en el modelo de partículas no interactuantes, y serían las mismas de los átomos hidrogenoideos si  $\chi_i$  son las funciones de onda del hidrógeno.  $\hat{h}_1$  representa al operador de las energías cinética y de interacción coulombiana de los electrones con el núcleo.

El segundo término representa a las *energías de interacción coulombianas* entre dos electrones que se encuentran en los estados  $\chi_i$  y  $\chi_j$ , y se suma por todos los pares posibles de estados ocupados. Si recordamos que  $|\chi_i(\bar{x})|^2 d\bar{x}$  representa la probabilidad de encontrar un electrón en el punto  $\bar{x}$  en el estado  $i$ , podemos escribir:

$$J_{ij} = \int |\chi_i(\bar{x}_1)|^2 |\chi_j(\bar{x}_2)|^2 r_{12}^{-1} d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 = \int \rho_i(\bar{x}_1) \rho_j(\bar{x}_2) r_{12}^{-1} d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \quad (6.91)$$

Al sumar por todos los estados ocupados  $i$  y  $j$  obtenemos la interacción coulombiana *clásica* de todos los electrones del sistema.

El tercer miembro es mucho más complicado de interpretar, ya que se encuentran los pares de electrones en ambos estados  $i$  y  $j$  a la vez. Se dice que

existe una interacción puramente cuántica que los intercambia, y se denomina a esta *energía* como de *intercambio*. La misma *no tiene análogo clásico* y es consecuencia del principio de indistinguibilidad.

Notemos que la aproximación de HF aporta una energía que coincide por su significado físico con el de la teoría de perturbaciones en el primer orden de aproximación, como fue visto en el epígrafe anterior para el átomo de helio. Sin embargo, las funciones de onda allí utilizadas corresponden a las funciones de onda monoparticulares de partículas no interactuantes. Aquí, el conjunto de funciones  $\{\chi_i\}$  resultan de solucionar las ecuaciones de extremo del funcional de energía que obtendremos a continuación, lo cual mejora considerablemente el resultado numérico.

### 6.4.5. Ecuaciones de Hartree-Fock. Operador de Fock

Una vez obtenido el funcional podemos obtener las funciones monoparticulares (parámetros) de la función de onda del sistema que minimizan a este. Las funciones  $\{\chi_i\}$ , conocidas también como los orbitales, deben satisfacer la condición de ortonormalidad 6.76. Estamos en presencia de un problema de *extremos condicionados*, para cuya solución utilizaremos el *método de multiplicadores de Lagrange*.

El funcional que debemos minimizar es el siguiente:

$$F[\{\chi_i, \chi_i^*\}] = E_{HF}[\{\chi_i, \chi_i^*\}] - \sum_{i,j=1}^n \varepsilon_{ij} \int \chi_i^*(\bar{x}) \chi_j(\bar{x}) d\bar{x} \quad (6.92)$$

La condición necesaria de extremo es:

$$\delta F = 0 \quad \rightarrow \quad \delta E_{HF}[\{\chi_i, \chi_i^*\}] = \sum_{i,j=1}^n \varepsilon_{ij} \delta \left( \int \chi_i^*(\bar{x}) \chi_j(\bar{x}) d\bar{x} \right) \quad (6.93)$$

Los coeficientes de Lagrange  $\{\varepsilon_{ij}\}$  suman un total de  $n^2$ , igual al número de condiciones del tipo 6.76, y conforman una matriz hermítica  $\varepsilon = \varepsilon^*$ . Esto último es fácil de demostrar a partir de naturaleza real de la energía  $E$  y por ende de su variación. Al restar la ecuación 6.93 y su complejo conjugada se obtiene la condición hermítica de la matriz  $\varepsilon$ .

Como es bien conocido del álgebra, para toda matriz hermítica existe una base de funciones  $\{\chi_i\}$  en la cual esta matriz adopta su forma diagonal ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$ ). En adelante, nos referiremos sólo al problema de Hartree-Fock donde la matriz  $\varepsilon$  es diagonal. Los orbitales  $\{\chi_i\}$  que garantizan esta condición son denominados **orbitales canónicos de Hartree y Fock**. La

ecuación 6.93 se simplifica a:

$$\delta E_{HF} [\{\chi_i, \chi_i^*\}] = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \delta \left( \int \chi_i^* (\bar{x}) \chi_i (\bar{x}) d\bar{x} \right) \quad (6.94)$$

El cálculo de las variaciones conduce a:

$$\begin{aligned} \delta E_{HF} = & \sum_{i=1}^n \int [\delta \chi_i^* (\bar{x}_1)] \hat{h}_1 \chi_i (\bar{x}_1) d\bar{x}_1 + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left\{ \int [\delta \chi_i^* (\bar{x}_1)] \chi_j^* (\bar{x}_2) \frac{1 - \hat{P}_{12}}{r_{12}} \chi_i (\bar{x}_1) \chi_j (\bar{x}_2) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 + \right. \\ & \left. \int \chi_i^* (\bar{x}_1) [\delta \chi_j^* (\bar{x}_2)] \frac{1 - \hat{P}_{12}}{r_{12}} \chi_i (\bar{x}_1) \chi_j (\bar{x}_2) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \right\} + \\ & \sum_{i=1}^n \int \chi_i^* (\bar{x}_1) \hat{h}_1 [\delta \chi_i (\bar{x}_1)] d\bar{x}_1 + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left\{ \int \chi_i^* (\bar{x}_1) \chi_j^* (\bar{x}_2) \frac{1 - \hat{P}_{12}}{r_{12}} [\delta \chi_i (\bar{x}_1)] \chi_j (\bar{x}_2) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 + \right. \\ & \left. \int \chi_i^* (\bar{x}_1) \chi_j^* (\bar{x}_2) \frac{1 - \hat{P}_{12}}{r_{12}} \chi_i (\bar{x}_1) [\delta \chi_j (\bar{x}_2)] d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \right\} \quad (6.95) \end{aligned}$$

En la ecuación anterior, las sumas entre llaves contienen dos términos idénticos, por lo tanto el factor 1/2 desaparecerá. La ecuación 6.94 toma la forma:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \int [\delta \chi_i^* (\bar{x}_1)] \left\{ \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^n \int \chi_j^* (\bar{x}_2) \frac{1 - \hat{P}_{12}}{r_{12}} \chi_j (\bar{x}_2) d\bar{x}_2 - \varepsilon_i \right\} \chi_i (\bar{x}_1) d\bar{x}_1 + \\ & \sum_{i=1}^n \int \chi_i^* (\bar{x}_1) \left\{ \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^n \int \chi_j^* (\bar{x}_2) \frac{1 - \hat{P}_{12}}{r_{12}} \chi_j (\bar{x}_2) d\bar{x}_2 - \varepsilon_i \right\} [\delta \chi_i (\bar{x}_1)] d\bar{x}_1 = 0 \quad (6.96) \end{aligned}$$

Las funciones incógnitas  $\chi_i$  y  $\chi_i^*$  se consideran independientes, lo que implica que la variación 6.96 se torna cero solamente cuando las integrales que contienen a  $\delta \chi_i$  y  $\delta \chi_i^*$  se igualan a cero. Del lema fundamental del cálculo variacional tenemos que esto es sólo posible cuando las expresiones entre llaves se igualan a cero para variaciones arbitrarias de  $\delta \chi_i$  y  $\delta \chi_i^*$ . De esta forma se obtienen dos conjuntos de ecuaciones, unas que contienen a  $\chi_i$  y

otras que contienen a  $\chi_i^*$ . No obstante, el hecho de que el operador de Hamilton es hermítico y que los valores de  $\varepsilon_i$  son magnitudes reales conduce a que el segundo conjunto de ecuaciones es el complejo conjugado del primer conjunto, cuestión fácil de demostrar y que proponemos al lector. Finalmente, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones que determinan los orbitales canónicos de Hartree y Fock:

$$\widehat{h}_{efec}\chi_i(\bar{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\bar{x}_1) \quad , \quad i = \overline{1, n} \quad (6.97)$$

donde

$$\widehat{h}_{efec} = \widehat{h}_1 + \sum_{j=1}^n \int \chi_j^*(\bar{x}_2) \frac{1 - \widehat{P}_{12}}{r_{12}} \chi_j(\bar{x}_2) d\bar{x}_2 = \widehat{h}_1 + \sum_{j=1}^n [\widehat{J}_j(1) - \widehat{K}_j(1)] \quad (6.98)$$

es el **operador de Fock**.

El *segundo* término del operador efectivo  $\widehat{h}_{efec}$  puede ser escrito como:

$$\widehat{J}_j(1) = \int \rho_j(\bar{x}_2) r_{12}^{-1} d\bar{x}_2 \quad \Rightarrow \quad \widehat{J}_1 = \sum_{j=1}^n \widehat{J}_j(1) = \int \rho(\bar{x}_2) r_{12}^{-1} d\bar{x}_2 \quad (6.99)$$

Este término representa al *potencial coulombiano* que actúa sobre cada electrón. El mismo se obtiene como el promedio de la interacción de Coulomb  $r_{12}^{-1}$  por la densidad electrónica de los  $n - 1$  electrones y del propio electrón. Este potencial como se observa es un *operador local*.

El operador  $\widehat{K}_1$ :

$$\widehat{K}_1 = \sum_{j=1}^n \widehat{K}_j(1) = \sum_{j=1}^n \int \chi_j^*(\bar{x}_2) \frac{\widehat{P}_{12}}{r_{12}} \chi_j(\bar{x}_2) d\bar{x}_2 \quad (6.100)$$

presenta además de la interacción coulombiana  $r_{12}^{-1}$ , el operador de *intercambio*  $\widehat{P}_{12}$ , el cual justifica claramente la procedencia del nombre dado a este operador y a la energía con este involucrada. Como consecuencia, este resulta ser un *operador no local*.

La ecuación 6.97, tiene un gran parecido con la ecuación de Schrödinger que determina las funciones monoparticulares en el modelo de partículas no interactuantes. Sin embargo, debemos observar que tanto  $\widehat{J}_1$  como  $\widehat{K}_1$  *dependen de las funciones a determinar*  $\{\chi_j\}$ , y esto las hace diferentes. Las ecuaciones que determinan a los orbitales de Hartree-Fock son *no lineales*.

### 6.4.6. Método de solución de las ecuaciones de Hartree y Fock

Señalemos algunos de los aspectos más importantes a tener en cuenta al solucionar las ecuaciones de Hartree y Fock.

Debido a que el operador efectivo 6.98 no actúa sobre las variables de espín, estas ecuaciones pueden transformarse en ecuaciones que determinan solamente a funciones dependientes de las variables *espaciales*  $\Phi(\bar{r})$ , y que forman parte del orbital original  $\chi(\bar{x}) = \Phi(\bar{r})S(m_s)$ , también llamado **espín-orbital**.

Las funciones que dependen solamente de las coordenadas espaciales se acostumbra a seguir llamándolas *orbitales*. Debido a la simetría radial del campo nuclear se pueden introducir los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$ . Los orbitales  $\Phi_{n,l,m}(\bar{r})$  se expanden sobre una base conocida de funciones en la forma:

$$\Phi_{n,l,m}(\bar{r}) = \sum_k C_{nlk} \cdot \varphi_{klm}(\bar{r}) \quad (6.101)$$

Aquí, el subíndice  $k$  se refiere a la función base de simetría  $l$  y subespecie  $m$ , que tiene el número de orden  $k$ . Entre las funciones de base más utilizadas en la realización de cálculos atómicos se encuentran:

#### 1. Orbitales de tipo Slater

$$\varphi_{klm}(\bar{r}) = N_{kl} \cdot r^{n_l-1} e^{-\xi_{kl}r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.102)$$

$$N_{kl} = [(2n_l)!]^{-\frac{1}{2}} (2\xi_{kl})^{n_l+\frac{1}{2}}$$

#### 2. Orbitales gaussianos

$$\varphi_{klm}(\bar{r}) = N_{kl} \cdot r^l e^{-\alpha_k r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.103)$$

$$N_{kl} = 2^{l+2} [(2l+1)!!]^{-\frac{1}{2}} (2\pi)^{-\frac{1}{4}} \alpha_k^{\frac{2l+3}{2}}$$

Existen otras bases conocidas como son las bases geométricas, los orbitales gaussianos en representación cartesiana, los orbitales de tipo Slater oscilantes, etc.

Una vez que se desarrollan los orbitales, se obtienen nuevas ecuaciones para determinar a los coeficientes  $C_{nlk}$  que serían las *nuevas incógnitas*. Comúnmente, este procedimiento se realiza siguiendo el método iterativo introducido por Roothaan (*Rev. Mod. Phys.* 23, página 69, 1951) y conocido como **método analítico de Hartree-Fock**. Su esencia consiste en generar

los operadores  $\hat{J}$  y  $\hat{K}$  para unas funciones de partida a través de los coeficientes  $\{C_{nlk}^0\}$ , se dice entonces que se genera el campo. Con el operador efectivo obtenido, se resuelve un problema de vectores y valores propios, que genera nuevos valores de los coeficientes  $\{C_{nlk}^1\}$  y de las energías monoparticulares  $\{\varepsilon_i^1\}$ . Con los nuevos vectores, se repite el proceso de generar el campo y se obtienen a su vez nuevos vectores que determinan los nuevos orbitales. El proceso se repite hasta alcanzar la convergencia, y se conoce como **procedimiento del campo autoconsistente**.

## Resumen

- Unidades atómicas:  $\hbar = m_e = e = 1$ . La unidad de longitud es el radio de Bohr  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  y la unidad de energía es el Hartree = 27,21 eV.
- El método variacional se basa en dos teoremas que simbólicamente se expresan como:

$$\text{I. } \hat{H}\Psi = E\Psi \iff \delta E[\Psi] = 0 \quad , \quad \text{II. } E[\Psi] \geq E_0$$

En esencia se busca al estado básico y su energía resolviendo el problema variacional  $\delta E[\Psi] = 0$ , para lo cual se propone una función de prueba. El éxito del método radica en la elección de esta función lo más cercano posible a la función real. El teorema II garantiza que nunca se podrá obtener una energía menor a  $E_0$ .

- La aproximación de Hartree y Fock toma como función de prueba a la función de onda del sistema con las partículas no interactuantes. En un átomo multielectrónico esto equivale a tomar un determinante de Slater, siendo los parámetros a determinar las funciones monoparticulares que lo conforman.
- La energía  $E_{HF} = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (J_{ij} - K_{ij})$  coincide por su significado físico con el de la teoría de perturbaciones en el primer orden de aproximación:  $\sum_{i=1}^n h_i$  representa la suma de las energías cinética y de interacción coulombiana de los electrones con el núcleo,  $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n J_{ij}$  son las energías de interacción coulombianas entre los electrones y  $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n K_{ij}$  es la suma de las energías de intercambio.
- Ecuaciones que determinan los orbitales canónicos de Hartree y Fock:  $\left\{ \hat{h}_{efec} \chi_i(\bar{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\bar{x}_1), i = \overline{1, n} \right\}$  donde  $\hat{h}_{efec}$  es el operador de Fock.

- Operador de Fock:  $\hat{h}_{efec} = \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^n \int \chi_j^*(\bar{x}_2) \frac{1-\hat{P}_{12}}{r_{12}} \chi_j(\bar{x}_2) d\bar{x}_2 = \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] = \hat{h}_1 + \hat{J}_1 + \hat{K}_1$ .  $\hat{J}_1$  y  $\hat{K}_1$  dependen de las funciones a determinar  $\{\chi_i\}$ . Las ecuaciones de Hartree-Fock son no lineales.
- Método de solución de las ecuaciones de Hartree y Fock:
  1. Expansión de los orbitales espaciales sobre una base conocida de funciones
  2. Procedimiento del campo autoconsistente.

## BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA

1. D.V. Sivujin, *Física Atómica y Nuclear*, Ed. Nauka, 1986.
2. R. Eisberg, R. Resnick, *Física Cuántica. Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*, Ed. Limusa, S.A., 1994.
3. A. Beiser, *Conceptos de Física Moderna*, Ed. Ciencia y Técnica, 1970.
4. A. Messiah, *Mecánica Cuántica*, Ed. Nauka, 1978.
5. E. Fermi, *Notes on Quantum Mechanics*, Ed. Mir, 1965.
6. V.V. Balachov, V.K. Dolinov, *Curso de Mecánica Cuántica*, Ed. Moskovski Universitet, 1982.
7. E. Clementi, *Modern Techniques in Computational Chemistry*, ESCOM Science Publishers B. V., 1990.