

Introducción a la física cuántica, segunda parte

1.00

Joaquín Retamosa Granado^(*) Álvaro Tejero Cantero^(**)

Pablo Ruiz Múzquiz^(***)

23 de mayo de 2002



alqua.com, la red en estudio

* iokin@nuc3.fis.ucm.es

** alvaro@alqua.com

*** pablo@alqua.com

Índice general

1. Preámbulo teórico	13
1.1. Postulados	13
1.2. Teoría de perturbaciones estacionarias	19
1.2.1. Teoría de perturbaciones: caso no degenerado	20
1.2.2. Teoría de perturbaciones: caso degenerado	22
1.3. Método variacional	28
1.3.1. Descripción	28
1.3.2. Método variacional en un sistema de dos partículas	29
1.3.3. Aplicación del método al átomo de hidrógeno	31
1.4. Suma de momentos angulares	33
1.5. Energías en cm^{-1}	37
1.6. Cantidades útiles	38
1.7. Problemas y ejercicios	39
2. Estructura fina del átomo de Hidrógeno	43
2.1. Experimentos que condujeron al espín	43
2.1.1. Interacción con el campo magnético: el hamiltoniano	43
2.1.2. Efecto ZEEMAN	45
2.1.3. Experimento STERN-GERLACH	49
2.2. Introducción del espín	51
2.2.1. Propiedades del espín	51
2.2.2. Determinación de g_s y s	53
2.2.3. La base $\{E, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z\}$	55
2.3. Estructura fina	56
2.3.1. Corrección relativista a la energía cinética: V^T	58
2.3.2. Interacción espín-órbita: V^{s-o}	60
2.3.3. Término de DARWIN: V^D	63
2.3.4. Corrección total a la energía	64
2.3.5. El efecto ZEEMAN anómalo	66
2.3.6. Reglas de selección en transiciones electromagnéticas.	68
2.4. Problemas y ejercicios	69
2.4.1. Enunciados	69
2.4.2. Algunas soluciones	71
3. Partículas idénticas	79
3.1. Introducción	79

3.1.1.	Planteamiento del problema	79
3.1.2.	Partículas clásicas	79
3.1.3.	Partículas cuánticas	81
3.2.	Sistemas de dos partículas idénticas	82
3.2.1.	Afirmación fuerte	83
3.2.2.	Afirmación débil	83
3.3.	Caso general. Postulado de simetrización	85
3.4.	Zoología	87
3.4.1.	Partículas fundamentales	87
3.4.2.	Partículas compuestas	87
3.5.	Antisimetrización de funciones de onda producto	88
3.6.	Repulsión efectiva	94
3.7.	Problemas	96
3.7.1.	Enunciados	98
3.7.2.	Algunas soluciones	99
4.	Sistemas con pocos electrones	101
4.1.	Introducción	101
4.2.	Átomo de Helio	101
4.2.1.	Hamiltoniano no relativista para el He	101
4.2.2.	Aproximación de partícula independiente	103
4.2.3.	Efectos de la repulsión electrón-electrón	107
4.2.4.	Aplicación del método variacional	112
4.2.5.	Reglas de selección: Orto y Parahelio	115
4.3.	La molécula de H_2^+	116
4.3.1.	Introducción: la aproximación de Born-Oppenheimer	116
4.3.2.	Niveles electrónicos del ión H_2^+	119
4.3.3.	Enlace covalente vs. enlace iónico	125
4.3.4.	El movimiento de los núcleos	126
4.3.5.	Tipos básicos de moléculas	129
4.4.	Problemas	131
4.4.1.	Enunciados	131
4.4.2.	Algunas soluciones	132
5.	Introducción a la física estadística: distribución de Maxwell-Boltzmann	135
5.1.	Introducción	135
5.1.1.	Física estadística	135
5.2.	Hipótesis ergódica	137
5.3.	Equilibrio en física estadística	138
5.4.	Definición estadística de entropía	140
5.5.	Paso a la Mecánica Cuántica	142
5.6.	Distribución de MAXWELL-BOLTZMANN	144
5.7.	El parámetro β y el equilibrio térmico	147
5.8.	El gas ideal clásico	149

5.9. Entropía y primer principio	153
5.10. Problemas	155
5.10.1. Enunciados	155
5.10.2. Algunas soluciones	157
6. Estadísticas Cuánticas	161
6.1. Indistinguibilidad y estadística	161
6.2. Distribución de FERMI-DIRAC	161
6.2.1. Distribución de FD a $T = 0$	163
6.3. El gas ideal en la esFD	164
6.3.1. El núcleo como gas ideal	167
6.4. Sistema de bosones: BE	173
6.5. El cuerpo negro	176
6.6. El límite clásico de las estadísticas cuánticas	179
6.7. Problemas	181
6.7.1. Enunciados	181
6.7.2. Algunas soluciones	183
7. Transiciones electromagnéticas	187
7.1. Teoría fenomenológica de transiciones	187
7.1.1. Planteamiento	187
7.1.2. Transiciones espontáneas e inducidas	187
7.1.3. Transiciones en presencia de un campo de radiación	188
7.2. Análisis cuántico de los fenómenos de transición	192
7.2.1. Expresión de la probabilidad de transición	192
7.2.2. Llega la perturbación: radiación electromagnética	195
7.2.3. La aproximación dipolar eléctrica	202
7.2.4. Relación entre las predicciones cuánticas y las clásicas	203
7.3. Reglas de selección	204
7.4. Problemas y ejercicios	206
7.4.1. Enunciados	206
7.4.2. Algunas soluciones	207
A. Manifiesto de alqua	213
B. GNU Free Documentation License	217
B.1. Applicability and Definitions	217
B.2. Verbatim Copying	218
B.3. Copying in Quantity	218
B.4. Modifications	219
B.5. Combining Documents	220
B.6. Collections of Documents	221
B.7. Aggregation With Independent Works	221
B.8. Translation	221

Abreviaturas y convenios

Abreviaturas

ecS	ecuación de SCHRÖDINGER	esMB	estadística de MAXWELL-BOLTZMANN
ecD	ecuación de DIRAC		
ecO	ecuación de ondas	esBE	estadística de BOSE-EINSTEIN
ecM	ecuaciones de MAXWELL	esFD	estadística de FERMI-DIRAC
CG	coeficientes CLEBSCH-GORDAN	sr	sistema de referencia
exSG	experimento STERN-GERLACH	CM	centro de masas

Unidades y terminología

Se utilizará de modo preferente el sistema cgs. Atención a las constantes en las ecuaciones del electromagnetismo.

estacionaria se dice de una magnitud que es constante en el tiempo (con derivada parcial respecto al tiempo nula).

homogénea se dice de una magnitud que no es función de punto (las derivadas parciales respecto a coordenadas espaciales son nulas).

Notación

Operadores

En modo matemático L^AT_EX (y por tanto L^yX) utiliza por defecto números tipo *Roman* mientras que los caracteres son tipo *Italic*. Para caracterizar las magnitudes físicas escalares utilizaremos letras de tipo *Italic*, en cursiva. Ejemplos son la distancia al origen r , la frecuencia ω o la energía E . Las magnitudes vectoriales vendrán escritas en *Roman* negrita como, por ejemplo, \mathbf{B} y \mathbf{p} que son respectivamente la inducción magnética y el momento lineal. Para los operadores se utilizarán letras *Roman* (r , H respectivamente el operador asociado a la coordenada radial y el hamiltoniano) excepto si son operadores vectoriales en los que emplearemos letras *rectas* y sencillas mediante la font *Sans Serif* (\mathbf{L} , \mathbf{p} , \mathbf{r} son el momento angular orbital, el momento lineal y el operador asociado al vector de posición).

En el cuadro 0.2 situamos juntas para su comparación algunas magnitudes físicas y el observable asociado.

Magnitud	Posición	Distancia	M. lineal	M. angular	Energía
Símbolo Mag.	\mathbf{r}	r	\mathbf{p}	\mathbf{L}	H
Símbolo Oper.	\mathbf{r}	r	\mathbf{p}	\mathbf{L}	H

Cuadro 0.2: Notación para operadores.

Nota: la aplicación de este convenio notacional condujo a algunos conflictos, por lo que no es completa a lo largo del documento.

Aproximaciones, igualdades formales

Haremos dos tipos de cálculos aproximados:

- De precisión “orden de magnitud” (símbolo \approx). Estos cálculos pueden ser inexactos hasta en un orden de magnitud.
- Cálculos más finos, pero, por supuesto y como muchas veces en física, no totalmente precisos (para ellos utilizaremos el símbolo \simeq).

Por otra parte, el símbolo \doteq se utilizará para denotar *igualdades formales*, es decir, igualdades que no deben entenderse matemáticamente del modo convencional estricto (porque no tendrían sentido). Un ejemplo de esto lo constituye la regla mnemotécnica del producto vectorial que lo “igual” (en el sentido de \doteq) a un determinante, algunos de cuyos elementos son escalares y otros de los cuales son vectores.

Clasificación de los problemas

Es conveniente saber cuál es el propósito de cada problema y sobre qué puntos merece la pena incidir a la hora del estudio de la resolución de problemas. Por eso se han clasificado los ejercicios utilizando los siguientes códigos.

- [T] Problema de naturaleza teórica que complementa las clases de teoría.
- [TS] Problema teórico suplementario.
- [A] Problema de aplicación de la teoría.
- [X*] Los problemas marcados con un asterisco presentan una mayor dificultad.

1 Preámbulo teórico

1.1. Postulados

Primer postulado

El estado de un sistema físico viene caracterizado por una función de onda $\psi(\mathbf{r})$ ⁽¹⁾, definida en el espacio de posiciones, que es de cuadrado sumable. Es decir, su norma al cuadrado

$$\mathcal{N}^2(\psi) = \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2,$$

es una cantidad positiva y finita. La interpretación de Born de la mecánica cuántica asocia a la cantidad

$$\frac{|\psi(\mathbf{r})|}{\mathcal{N}^2(\psi)}$$

la interpretación de una densidad de probabilidad de la partícula en la posición dada por \mathbf{r} . Podríamos restringir el espacio de funciones de manera que la norma $\mathcal{N} = 1$, o de forma que sólo contuviese funciones tipo C^α . Sin embargo desde el punto de vista del desarrollo del formalismo no suponen una gran simplificación de modo que levantaremos estas restricciones.

Si introducimos el producto escalar de dos funciones ϕ y ψ como

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}),$$

el espacio funcional anterior es un espacio de Hilbert \mathcal{F} que satisface las siguientes propiedades:

1. Todas las propiedades de un espacio lineal de dimensión finita con producto escalar en él.
2. Completitud y Separabilidad.

Definimos un conjunto ortonormal y completo de funciones $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_i, \dots\}$ ⁽²⁾, que no pertenece necesariamente al espacio de Hilbert, y que verifica

¹Para simplificar el formalismo admitiremos que el sistema consta de una sola partícula

²Considero que se trata de un conjunto numerable para poder simplificar el formalismo

1 Preámbulo teórico

1. $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$
2. $\sum \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') = \sum \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

Cualquier función de onda puede escribirse entonces como

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = \sum \phi_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = \sum \langle \phi_i | \psi \rangle \phi_i(\mathbf{r}) = \sum c_i \phi_i(\mathbf{r}),$$

y su norma es

$$\mathcal{N}^2(\psi) = \int d\mathbf{r} \left| \sum c_i \phi_i \right|^2 = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum |c_i|^2$$

Estos resultados tienen un gran valor ya que nos indican que cualquier función de onda de nuestro espacio \mathcal{F} puede caracterizarse por un conjunto de valores (en este caso los coeficientes c_i) diferentes a los valores de la función de onda en los distintos puntos \mathbf{r} del espacio. No es de extrañar que se piense en los elementos del espacio \mathcal{F} más como vectores abstractos que como funciones. Por ello, en lo sucesivo llamaremos a \mathcal{F} espacio de estados y representaré a sus elementos en numerosas ocasiones con la notación de DIRAC $|\psi\rangle$.

Segundo postulado

A toda magnitud física medible O le corresponde un cierto operador \hat{O} que actúa sobre los estados del espacio \mathcal{F} . El operador asociado \hat{O} debe satisfacer dos propiedades esencialmente:

1. Es autoadjunto
2. Sus vectores propios constituyen un sistema ortonormal completo que permite desarrollar cualquier función de onda.

Un operador que satisface estas propiedades se dice que es un *observable*.

Tercer postulado

El resultado de cualquier operación de medida de la magnitud O es uno de los valores propios del operador \hat{O} correspondiente.

Cuarto postulado (principio de descomposición espectral)

Supongamos que el observable \hat{O} tiene un espectro discreto y no degenerado. Si denotamos los autovalores y autovectores de \hat{O} por O_i y $|v_i\rangle$ respectivamente tenemos

$$\begin{aligned} \hat{O} |v_i\rangle &= O_i |v_i\rangle \longleftarrow \text{discreto} \\ O_i &\neq O_j \quad i \neq j \longleftarrow \text{no degenerado} \end{aligned}$$

Los autovectores $|v_i\rangle$ constituyen una base ortonormal en la que podemos desarrollar cualquier estado

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |v_i\rangle$$

Entonces, la probabilidad de que una medida de la magnitud O dé como resultado el autovalor O_i es

$$P(O_i) = \frac{|c_i|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{|\langle v_i|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Si la norma $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ entonces la expresión toma la forma particular

$$P(O_i) = |c_i|^2 = |\langle v_i|\psi\rangle|^2$$

Un hecho de extraordinaria importancia es que toda medida sobre un sistema tiene carácter destructivo y altera profundamente la estructura del estado que caracteriza al sistema. Se produce la llamada *reducción del paquete de ondas*: independientemente de cuál fuera el estado previo, a partir del momento inmediatamente posterior a una medida con resultado O_i el estado del sistema es $|v_i\rangle$, el autovector correspondiente al autovalor medido.

Ejemplo

$|\mathbf{r}\rangle$ caracteriza a una partícula que se encuentra en la posición dada por el vector \mathbf{r} , es decir son autoestados del operador posición

$$\mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle,$$

y constituyen una base ortonormal generalizada, esto es

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}| &= 1 \end{aligned}$$

Si el sistema se encuentra en un estado normalizado $|\psi\rangle$, la amplitud de probabilidad de encontrar la partícula en la posición \mathbf{r} , es decir la función de onda $\psi(\mathbf{r})$, vendrá dada por

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\psi\rangle,$$

y podremos escribir

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle.$$

expresión en la que se observa que las componentes del vector de estado en la base $|\mathbf{r}\rangle$ son precisamente los valores de la función de onda en los distintos puntos del espacio.

Análogamente $|\mathbf{p}\rangle$ representa el estado de una partícula con momento bien definido, o formalmente

$$\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle .$$

Estos estados también constituyen una base ortonormal y por tanto tenemos que

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle &= \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \\ \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| &= 1 \end{aligned}$$

La amplitud de probabilidad de encontrar la partícula con momento \mathbf{p} si el estado normalizado del sistema es $|\psi\rangle$ viene dada por

$$\phi(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle ,$$

es decir, la función de onda en el espacio de momentos es la proyección del estado del sistema sobre el bra $\langle \mathbf{p} |$. También podemos escribir

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) |\mathbf{p}\rangle .$$

Quinto postulado (evolución en el tiempo)

La evolución del estado del sistema esta gobernada por la ecuación de SCHRÖDINGER

$$H |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t}$$

Consideremos, a modo de ejemplo, dos casos particulares en los que la evolución temporal es muy distinta.

1. Si el estado $|\psi(t)\rangle$ del sistema posee energía bien definida (es autoestado de \mathcal{H}) entonces

$$H |\psi(t)\rangle = E |\psi(t)\rangle$$

y la solución a la ecuación de SCHRÖDINGER viene trivialmente dada por

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\phi\rangle$$

donde $|\phi\rangle$ es independiente del tiempo y al igual que $|\psi(t)\rangle$ satisface

$$H |\phi\rangle = E |\phi\rangle$$

que es la denominada Ecuación de SCHRÖDINGER independiente del tiempo.

Por tanto la evolución temporal de un estado de energía bien definida es trivial, ya que toma la forma de una fase.

2. Vamos a considerar ahora un caso distinto. Para simplificar, admitiremos que el espacio de estados tiene dimension 2 y que una base del mismo está formada por los estados independientes del tiempo $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$. Podría (solo *podría*) tratarse de los

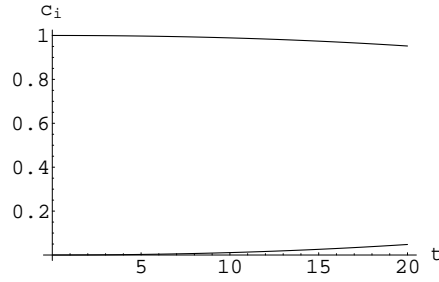


Figura 1.1: Valor de los coeficientes en función del tiempo

autoestados de un cierto H . Entonces el vector $|\psi(t)\rangle$ que define el estado del sistema siempre puede descomponerse como

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t) |\phi_1\rangle + c_2(t) |\phi_2\rangle$$

donde $|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$ si el estado está convenientemente normalizado. Supongamos que en el instante inicial $t = 0$ $|\psi(0)\rangle = |\phi_1\rangle$; entonces para $t = 0$ se tiene $c_1(0) = 1$ y $c_2(0) = 0$. A medida que t crece los valores de los coeficientes evolucionarán (más o menos) como se muestra en la figura 1.1. La probabilidad de que al efectuar una medida en un instante posterior t se encuentre en el estado 2 viene dada por

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) = |c_2(t)|^2 = |\langle \phi_2 | \psi(t) \rangle|^2$$

en donde simplemente hemos utilizado el postulado 4.

Ya que el sistema se *encontraba* inicialmente en el estado 1, esta expresión también se conoce como *probabilidad de transición del estado 1 al 2 en el intervalo de tiempo t* .

Consideremos un número enorme N de sistemas que sólo poseen dos estados que denotaremos como 1 y 2, tales que $E_1 > E_2$. Supongamos que realizamos un experimento en el que en el instante $t = 0$ de tiempo los N sistemas se hallan en el estado 1. A medida que el tiempo transcurre algunos sistemas transicionan al segundo estado. Llamemos $n(t)$ al número de sistemas que se encuentran en 2 justo en el instante de tiempo t . Normalmente los dispositivos experimentales que se diseñan para medir $n(t)$ lo que hacen es detectar y contar las partículas que se emiten en las transiciones desde 1 a 2 (si $E_1 < E_2$ se absorberían partículas). Habitualmente por cada sistema que transiciona se emite una sola partícula. Por ejemplo si se trata de transiciones de tipo electromagnético dichas partículas son fotones. Desde tiempos históricos se sabe que la función $n(t)$ satisface

$$n(t) = \lambda t,$$

y por tanto

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) = \frac{n(t)}{N} = \frac{\lambda}{N}t \longrightarrow \frac{dP_{1 \rightarrow 2}(t)}{dt} = \lambda,$$

es decir, que la probabilidad de transición por unidad de tiempo es una constante.

Reglas de correspondencia

Al actuar sobre la función de ondas en el espacio de posiciones asociamos a los vectores \mathbf{r} , \mathbf{p} , dados en coordenadas cartesianas, los siguientes operadores

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &\implies \mathbf{r} \\ \mathbf{p} &\implies \mathbf{p} = -i\hbar\nabla\end{aligned}$$

Es conveniente recordar ahora la definición exacta de momento lineal. Si L es el lagrangiano del sistema, el *momento lineal* de la partícula viene dado por

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}}$$

En sistemas sencillos donde el potencial no depende de las velocidades, momento lineal \mathbf{p} y *cantidad de movimiento* $m\mathbf{v}$ coinciden. Sin embargo pueden existir diferencia apreciables en sistemas más complejos

Ejemplo Cuando la partícula interacciona con un campo electromagnético externo caracterizado por sus potenciales escalar y vector, el momento lineal no coincide con $m\mathbf{v}$, y viene dado por

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}$$

ya que el lagrangiano de este sistema es de la forma

$$L = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{q}{c}\mathbf{v} \cdot \mathbf{A} + q\phi$$

donde ϕ y \mathbf{A} son el potencial escalar y vector respectivamente. El hamiltoniano correspondiente a L es

$$H = \mathbf{p} \times \mathbf{v} - L = \frac{1}{2}mv^2 + q\phi = \frac{(m\mathbf{v})^2}{2m} + q\phi,$$

y teniendo en cuenta que $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$ toma la forma

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2 + q\phi$$

Queremos insistir finalmente en que es el momento lineal el que lleva asociado el operador $-i\hbar\nabla$ y no la cantidad de movimiento, salvo que ambos coincidan. Por el contrario es la cantidad de movimiento $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$ la que aparece en el hamiltoniano.⁽³⁾ Aplicando las reglas de correspondencia tenemos

³Para el resto del curso conviene fijarse muy bien en el signo entre \mathbf{p} y $\frac{q}{c}\mathbf{A}$, porque a veces se producen confusiones derivadas del hecho de que la carga del electrón es $q = -e$.

$$H \rightarrow H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A}(r, t) \right)^2 + q\phi(r, t)$$

1.2. Teoría de perturbaciones estacionarias

En esta sección, así como en la siguiente, vamos a introducir métodos para obtener de forma aproximada los estados propios y autoenergías de la ecuación de SCHRÖDINGER independiente del tiempo. Este tipo de desarrollos son muy importantes porque, en general, no resulta posible resolver de forma *exacta* la ecuación de SCHRÖDINGER.

Supongamos que el hamiltoniano del sistema puede escribirse como

$$H = H_0 + \lambda W$$

donde H_0 es el hamiltoniano no perturbado cuyas autoenergías y vectores propios son bien conocidos

$$H_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$$

Puesto que H_0 es un observable sus vectores propios forman un conjunto ortonormal completo, esto es

$$\begin{aligned} \langle n|m \rangle &= \delta_{nm} \\ \sum |n\rangle \langle n| &= 1 \end{aligned}$$

El segundo término del hamiltoniano es lo que llamamos la perturbación (de H_0). En un problema físico concreto el parámetro λ toma un valor determinado en ciertas unidades. Ahora, para desarrollar el método, admitiremos que es un parámetro libre.

El problema que queremos resolver es la ecS independiente del tiempo correspondiente a H ,

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (1.1)$$

Proponemos una solución en forma de serie de potencias del parámetro λ

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.2)$$

La idea que subyace en este método es que en aquellos problemas concretos donde λ toma un valor muy pequeño podremos truncar el desarrollo y quedarnos sólo con sus primeros términos. Desde un punto de vista más amplio, aunque los primeros términos del desarrollo nos proporcionen valores razonables, no está garantizado que las series anteriores converjan.

Introduciendo las soluciones 1.2 en nuestra ecuación de partida tenemos

$$(H_0 + \lambda W) \left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right] = \left[E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right] \left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \dots \right],$$

1 Preámbulo teórico

e identificando en esta igualdad los términos de igual orden en λ obtenemos

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \left|\psi_n^{(k)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - W\right) \left|\psi_n^{(k-1)}\right\rangle + E_n^{(2)} \left|\psi_n^{(k-2)}\right\rangle + E_n^{(3)} \left|\psi_n^{(k-3)}\right\rangle + \dots$$

Así, para los valores de k mas pequeños resultan las siguientes igualdades

$$\blacksquare \quad k = 0 \quad \left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = 0 \quad (1.3)$$

$$\blacksquare \quad k = 1 \quad \left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - W\right) \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \quad (1.4)$$

$$\blacksquare \quad k = 2 \quad \left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \left|\psi_n^{(2)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - W\right) \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)} \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \quad (1.5)$$

Vamos a introducir ahora el *convenio de la normalización intermedia* que se utiliza bastante en teoría de perturbaciones y consiste en imponer

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \right\rangle &= 1 \\ \left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \right\rangle &= 1 \end{aligned}$$

A partir del desarrollo previo (véase 1.2) tendremos

$$\left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \right\rangle = 1 \implies \left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \right\rangle + \lambda \left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \right\rangle + \lambda^2 \left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \right\rangle + \dots = 1,$$

y como $\left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \right\rangle = 1$, entonces

$$\lambda \left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \right\rangle + \lambda^2 \left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \right\rangle + \dots = 0$$

con λ libre lo que nos deja el siguiente conjunto de igualdades

$$\left\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(k)} \right\rangle = 0 \quad k \geq 1$$

Éstas nos indican que las sucesivas correcciones $|\psi^{(k)}\rangle, k \geq 1$, que vamos añadiendo a la función de onda de orden cero $\psi^{(0)}$, son independientes de la misma.

1.2.1. Teoría de perturbaciones: caso no degenerado

En este caso tenemos que

$$\varepsilon_n \neq \varepsilon_m \quad n \neq m$$

y por lo tanto a cada autovalor le corresponde un único autovector.

Volviendo a ?? concluimos que $E_n^{(0)}$ es autovalor de H_0 y que $\psi_n^{(0)}$ es el autoestado correspondiente. Por lo tanto

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} &= \varepsilon_n \\ |\psi_n^{(0)}\rangle &= |n\rangle \end{aligned}$$

Si el espectro fuese degenerado $|\psi_n^{(0)}\rangle$ sería en general una combinación lineal de todos los autoestados $|n\rangle$ asociados al mismo autovalor.

Dado que los autoestados de H_0 forman una base del espacio de estados siempre podemos expresar $|\psi_n^{(1)}\rangle$ como

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m a_m |m\rangle,$$

y usando la normalización intermedia

$$\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0 \implies a_n = 0$$

con lo que

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} a_m |m\rangle$$

Vamos ahora a proyectar ?? sobre un bra $\langle k |$ lo que da

$$\sum_{m \neq n} \langle k | (H_0 - E_n^{(0)}) | m \rangle a_m = \langle k | E_n^{(1)} - W | n \rangle = E_n^{(1)} \delta_{kn} - \langle k | W | n \rangle,$$

y en consecuencia

$$(\varepsilon_k - \varepsilon_n) a_k = E_n^{(1)} \delta_{kn} - \langle k | W | n \rangle \quad \forall k, n$$

Es conveniente distinguir los dos casos siguientes

- $k = n$

$$0 = E_n^{(1)} - \langle n | W | n \rangle \implies E_n^{(1)} = \langle n | W | n \rangle$$

- $k \neq n$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_k - \varepsilon_n) a_k &= \langle k | W | n \rangle \implies \\ \implies a_k &= -\frac{\langle k | W | n \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_n} = \frac{\langle k | W | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \implies \\ \implies |\psi_n^{(1)}\rangle &= \sum_{k \neq n} a_k |k\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | W | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \end{aligned}$$

1 Preámbulo teórico

Por lo tanto el caso $k = n$ nos proporciona la corrección de orden 1 (en λ) a la energía y el segundo caso nos da la expresión de la función de onda hasta primer orden

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | W | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} |k\rangle + \dots$$

Nuestro siguiente paso consistirá en obtener la corrección de orden 2 a la energía del estado. Para ello consideramos la ecuación ?? y la proyectamos sobre $\langle n|$

$$\langle n | H_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = E_n^{(1)} \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle - \langle n | W | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle n | \psi_n^{(0)} \rangle,$$

y como

$$\begin{aligned} \frac{\langle n | H_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle}{E_n^{(1)} \langle n | \psi_n^{(1)} \rangle} &= \frac{(\varepsilon_n - E_n^{(0)}) \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle}{= 0} = 0 \end{aligned}$$

podemos despejar trivialmente

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle n | W | \psi_n^{(1)} \rangle = \\ &= \sum_{k \neq n} \frac{\langle n | W | k \rangle \langle k | W | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | W | n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \end{aligned}$$

En resumen, las expresiones aproximadas que hemos obtenido para la energía y la función de onda son

$$\begin{aligned} E_n &= \varepsilon_n + \langle n | \lambda W | n \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | \lambda W | n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} + \dots \\ |\psi_n\rangle &= |n\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | \lambda W | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} |k\rangle + \dots \end{aligned}$$

Si las correcciones que vamos obteniendo son pequeñas puede tener sentido retener sólo los primeros términos. Para ello será necesario que

$$\begin{aligned} |\langle n | \lambda W | n \rangle| &\ll \varepsilon_n \\ |\langle k | \lambda W | n \rangle| &\ll |\varepsilon_n - \varepsilon_k| \end{aligned}$$

1.2.2. Teoría de perturbaciones: caso degenerado

Tal y como puede observarse, las ecuaciones anteriores no son válidas cuando $\varepsilon_n = \varepsilon_m$, $n \neq m$. Incluso cuando $\varepsilon_n \simeq \varepsilon_m$ el desarrollo puede tener problemas de convergencia. Sin embargo, el sistema de ecuaciones ??, ?? y ?? sigue siendo válido y, en particular, la propia asignación $E_n^{(0)} = \varepsilon_n$.

Lo que ya no es necesariamente válido es la identificación de los autoestados debido a que ahora n no identifica un solo autovector sino un conjunto de ellos. Por eso cambiaremos la notación como sigue

$$H|n, r\rangle = \varepsilon_n |n, r\rangle \quad r = 1, 2, \dots, d$$

donde el nuevo índice r diferencia entre estados con la misma energía. Las soluciones perturbativas expresadas como un desarrollo en serie son ahora

$$\begin{aligned} |\psi_{n,r}\rangle &= |\psi_{n,r}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n,r}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_{n,r}^{(2)}\rangle + \dots \\ E_{n,r} &= E_{n,r}^{(0)} + \lambda E_{n,r}^{(1)} + \lambda^2 E_{n,r}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.6)$$

ya que cada nivel n puede desdoblarse en d estados al introducir la perturbación.

La forma más general de los d autoestados de orden cero correspondientes al nivel n es

$$|\psi_{n,r}^{(0)}\rangle = \sum_{s'=1}^d \alpha_{rs'} |n, s'\rangle \quad r = 1, 2, \dots, d$$

Los coeficientes $\alpha_{rs'}$ no pueden ser cualesquiera sino que vienen fijados por la perturbación. En efecto, proyectando ?? sobre los estados $\langle n, s|$, $s = 1, 2, \dots, d$

$$\begin{aligned} \langle n, s | H_0 - E_n^{(0)} | \psi_{n,r}^{(1)} \rangle &= \langle n, s | (E_{n,r}^{(1)} - W) | \psi_{n,r}^{(0)} \rangle \\ 0 &= \sum_{s'} \langle n, s | E_{n,r}^{(1)} - W | n, s' \rangle \alpha_{rs'} \end{aligned}$$

que queda finalmente reducido a

$$\sum_{s'=1}^d \langle n, s | W | n, s' \rangle \alpha_{rs} = E_{n,r}^{(1)} \alpha_{rs}, \quad r, s \in \{1, \dots, d\}$$

o

$$\begin{pmatrix} \langle n, 1 | W | n, 1 \rangle & \langle n, 1 | W | n, 2 \rangle & & \\ \langle n, 2 | W | n, 1 \rangle & \langle n, 2 | W | n, 2 \rangle & & \\ & & \ddots & \\ & & & \langle n, d | W | n, d \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{r1} \\ \alpha_{r2} \\ \\ \alpha_{rd} \end{pmatrix} = E_{n,r} \begin{pmatrix} \alpha_{r1} \\ \alpha_{r2} \\ \\ \alpha_{rd} \end{pmatrix}$$

Esta ecuación de autovalores nos proporciona las d energías en que se separa el nivel n y los d conjuntos de coeficientes $\{\alpha_{rs}, s = 1 \dots d\}$ que definen los correspondientes autovectores.

Como casi todos los sistemas físicos tienen niveles degenerados podría parecer que siempre hay que utilizar teoría de perturbaciones degenerada y resolver la ecuación anterior. En ocasiones la matriz $\langle n, r | W | n, s \rangle$ es diagonal en los estados $|n, r\rangle$ y entonces podemos recuperar la expresión del caso no degenerado a orden 1.

1 Preámbulo teórico

Si $\langle nr | W | ns \rangle \propto \delta_{rs}$ entonces

$$\begin{pmatrix} \langle n, 1 | W | n, 1 \rangle & & & \\ & \langle n, 2 | W | n, 2 \rangle & & \\ & & \ddots & \\ & & & \langle n, d | W | n, d \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{r1} \\ \alpha_{r2} \\ \\ \alpha_{rd} \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} \alpha_{r1} \\ \alpha_2 \\ \\ \alpha_{rd} \end{pmatrix}$$

y nos queda

$$\begin{aligned} E_{nr}^{(1)} &= \langle n, r | W | n, r \rangle \quad r = 1 \dots d \\ \left| \psi_{n,r}^{(0)} \right\rangle &= |n, r\rangle \end{aligned}$$

En los casos de aplicación de la teoría de perturbaciones en este curso se dará habitualmente esta situación por lo que utilizaremos teoría de perturbaciones no degenerada.

Ejemplo: perturbación cuadrática en x del oscilador armónico

Consideremos una partícula de masa m que realiza un movimiento unidimensional sometida al hamiltoniano

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \frac{1}{2}\lambda m\omega^2 x^2 = H_0 + \frac{1}{2}\lambda m\omega^2 x^2$$

que es la suma de un oscilador más un término cuadrático en x . El objetivo de este ejemplo es calcular las autoenergías de este hamiltoniano de dos formas diferentes. Recordemos que los autovalores de H_0 son

$$E_n^0 = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

1. Primero procederemos al cálculo de los nuevos autovalores de forma exacta. Para ello observamos que

$$H = H_0 + \frac{1}{2}\lambda m\omega^2 x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 (1 + \lambda) x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega'^2 x^2$$

donde $\omega' = \omega\sqrt{1 + \lambda}$. Por lo tanto podemos escribir que

$$E_n = \hbar\omega' \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda^2}{8} + \dots \right)$$

2. Como estrategia alternativa procederemos utilizando teoría de perturbaciones. Introducimos los operadores de aniquilación A y de destrucción A^+ definidos como sigue

$$\begin{aligned} A &= (2m\hbar\omega)^{-\frac{1}{2}} (m\omega x + ip) \\ A^+ &= (2m\hbar\omega)^{-\frac{1}{2}} (m\omega x - ip) \end{aligned}$$

que poseen conmutador $[A, A^+] = 1$. Se introduce también el *operador número* $N = A^+ A$ cuyos autovalores son simplemente los números naturales

$$N |n\rangle = n |n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

El hamiltoniano no perturbado se expresa en función de este nuevo operador como

$$H_0 = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right)$$

de manera que

$$H_0 |n\rangle = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle$$

Algunas propiedades de los autoestados de N son

- a) ortogonalidad $\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$
- b) aniquilación $A |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$
- c) creación $A^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$
- d) $\phi_n^{(0)} = H_n(x) = \langle x | n \rangle$

Expresando W en términos de los operadores de creación y aniquilación resulta

$$W = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \frac{1}{4} \hbar \omega (A + A^+)^2 = \frac{1}{4} \hbar \omega (A^2 + (A^+)^2 + 2N + 1)$$

Las energías aproximadas (hasta segundo orden en λ) se escriben

$$E_n = E_n^0 + \lambda \langle n | W | n \rangle + \lambda^2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | W | n \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}$$

Los únicos elementos de matriz no nulos de la perturbación son

$$\begin{aligned} \langle n | W | n \rangle &= \frac{1}{4} \hbar \omega \langle n | 2N + 1 | n \rangle = \frac{1}{4} \hbar \omega (2n + 1) \\ \langle n | W | n + 2 \rangle &= \frac{1}{4} \hbar \omega \langle n | A^2 | n + 2 \rangle = \frac{1}{4} \hbar \omega [(n + 1)(n + 2)]^{1/2} \\ \langle n | W | n - 2 \rangle &= \frac{1}{4} \hbar \omega \langle n | (A^+)^2 | n - 2 \rangle = \frac{1}{4} \hbar \omega [n(n - 1)]^{1/2} \end{aligned}$$

Verifiquemos explícitamente el primero de ellos

$$\begin{aligned} \langle n | A^2 | n \rangle &= \langle n | AA | n \rangle = \sqrt{n} \langle n | A | n - 1 \rangle = \sqrt{n(n - 1)} \langle n | n - 2 \rangle = 0 \\ \langle n | (A^+)^2 | n \rangle &= 0 \\ \langle n | 2N + 1 | n \rangle &= (2n + 1) \langle n | n \rangle = 2n + 1 \end{aligned}$$

Substituyendo en la expresión superior llegamos a

$$E_n = E_n^0 + \lambda \frac{\hbar\omega}{4} (2n + 1) + \lambda^2 \frac{(\hbar\omega)^2}{16} \left[\frac{(n + 1)(n + 2)}{E_n^0 - E_{n+2}^0} + \frac{n(n + 1)}{E_n^0 - E_{n-2}^0} \right]$$

y teniendo en cuenta que $E_n^0 - E_{n\pm 2}^0 = \mp 2\hbar\omega$, obtenemos nuevamente

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda^2}{8} + \dots \right)$$

Ejemplo: Teoría de perturbaciones (no degenerada) en un sistema de dos niveles

1 Preámbulo teórico

Admitamos que el hamiltoniano del sistema, H , tiene la siguiente forma:

$$H = H_0 + \lambda W$$

donde H_0 es tal que conocemos sus autoenergías y autoestados

$$H_0 \left| \phi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \phi_i^{(0)} \right\rangle$$

Para reducir el formalismo a un mínimo admitiremos que el espacio de estados tiene dimensión 2 y por tanto el índice anterior toma valores $i = 1, 2$. Como $\left\{ \left| \phi_i^{(0)} \right\rangle \right\}_{i=1,2}$ es una base de autofunciones ortonormales, se verifican las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_1^{(0)} \left| \phi_1^{(0)} \right\rangle \right\rangle &= \left\langle \phi_2^{(0)} \left| \phi_2^{(0)} \right\rangle \right\rangle = 1 \\ \left\langle \phi_1^{(0)} \left| \phi_2^{(0)} \right\rangle \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

El objetivo que perseguimos es resolver la ecS correspondiente al hamiltoniano completo

$$H \left| \phi \right\rangle = E \left| \phi \right\rangle$$

cuando $\lambda \ll 1$ (perturbación pequeña). Cualesquiera que sean los autoestados exactos $\left| \phi \right\rangle$, podemos desarrollarlos como

$$\left| \phi \right\rangle = \alpha_1 \left| \phi_1 \right\rangle + \alpha_2 \left| \phi_2 \right\rangle$$

Sustituyendo esta expresión en la ecS tenemos

$$\begin{aligned} H \left| \phi \right\rangle &= \beta_1 \left| \phi_1^{(0)} \right\rangle + \beta_2 \left| \phi_2^{(0)} \right\rangle \\ &= E \left| \phi \right\rangle \\ &= E \alpha_1 \left| \phi_1^{(0)} \right\rangle + E \alpha_2 \left| \phi_2^{(0)} \right\rangle \end{aligned}$$

Podemos poner los coeficientes β en función de los α . Proyectando sobre $\left\langle \phi_1^{(0)} \right|$ y por $\left\langle \phi_2^{(0)} \right|$ para aprovechar las relaciones de ortogonalidad se obtiene, respectivamente

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_1^{(0)} \left| H \right| \phi \right\rangle &= \beta_1 \\ \left\langle \phi_2^{(0)} \left| H \right| \phi \right\rangle &= \beta_2 \end{aligned}$$

Luego

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \left\langle \phi_1^{(0)} \left| H \right| \phi \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_1^{(0)} \left| H \right| \left(\alpha_1 \left| \phi_1^{(0)} \right\rangle + \alpha_2 \left| \phi_2^{(0)} \right\rangle \right) \right\rangle \\ &= \alpha_1 \left\langle \phi_1^{(0)} \left| H \right| \phi_1^{(0)} \right\rangle + \alpha_2 \left\langle \phi_1^{(0)} \left| H \right| \phi_2^{(0)} \right\rangle \\ \beta_2 &= \alpha_1 \left\langle \phi_2^{(0)} \left| H \right| \phi_1^{(0)} \right\rangle + \left\langle \phi_2^{(0)} \left| H \right| \phi_2^{(0)} \right\rangle \end{aligned}$$

Si al elemento de matriz $\left\langle \phi_i^{(0)} \left| H \right| \phi_j^{(0)} \right\rangle$ lo llamamos H_{ij} tenemos una matriz 2×2 que cumple

$$H_{21} = \left\langle \phi_2^{(0)} \left| H \right| \phi_1^{(0)} \right\rangle = \left\langle \phi_1^{(0)} \left| H^+ \right| \phi_2^{(0)} \right\rangle^* = H_{12}^*$$

por ser H hermítico ($H = H^\dagger$). Así, las ecuaciones anteriores que expresan los β en función de los α se escriben de forma más compacta:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= \alpha_1 H_{11} + \alpha_2 H_{12} = E \alpha_1 \\ \beta_2 &= \alpha_1 H_{21} + \alpha_2 H_{22} = E \alpha_2\end{aligned}$$

o bien

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

Los autovalores de esta matriz se obtienen a partir de la fórmula

$$E = \frac{1}{2} \left(H_{11} + H_{22} \pm |H_{11} - H_{22}| \sqrt{1 + \frac{4|H_{12}|^2}{(H_{11} - H_{22})^2}} \right) \quad (1.7)$$

Vamos a proceder a calcular los diferentes términos de esta expresión de la energía para el hamiltoniano perturbado en función de los datos del problema, es decir, de la perturbación λW , del hamiltoniano no perturbado y de las energías y autofunciones de éste, $E_i^{(0)}$ y $|\phi_i^{(0)}\rangle$ respectivamente.

$$\begin{aligned}H_{11} &= \langle \phi_1^{(0)} | H_0 + \lambda W | \phi_1^{(0)} \rangle = E_1^{(0)} + \lambda \langle \phi_1^{(0)} | W | \phi_1^{(0)} \rangle = E_1^{(0)} + \lambda W_{11} \\ H_{22} &= E_2^{(0)} + \lambda W_{22} \\ H_{12} &= \langle \phi_1^{(0)} | H_0 + \lambda W | \phi_2^{(0)} \rangle = \lambda W_{12}\end{aligned}$$

la última igualdad se verifica en virtud de $\langle \phi_1^{(0)} | H_0 | \phi_2^{(0)} \rangle = 0$. Ahora necesitamos el término

$$\begin{aligned}\frac{4|H_{12}|^2}{(H_{11} - H_{22})^2} &= \frac{4\lambda^2 |W_{12}|^2}{[E_1^{(0)} - E_2^{(0)} + \lambda(W_{11} - W_{22})]^2} \\ &= \frac{4\lambda^2 |W_{12}|^2}{(E_1^{(0)} - E_2^{(0)})^2} \left(\frac{1}{1 + \lambda \frac{W_{11} - W_{22}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}} \right)^2 \\ &\simeq \frac{4\lambda^2 |W_{12}|^2}{(E_1^{(0)} - E_2^{(0)})^2}\end{aligned}$$

Donde la última expresión es el primer término de un desarrollo en serie cuya exactitud depende de que $|E_1^{(0)} - E_2^{(0)}| \gg \lambda |W_{11} - W_{22}|$, por lo que no puede haber degeneración. La raíz la desarrollamos:

$$\sqrt{1 + \frac{4|H_{12}|^2}{(H_{11} - H_{22})^2}} = 1 + \frac{2\lambda^2 |W_{12}|^2}{(E_1^{(0)} - E_2^{(0)})^2} + o(\lambda^3)$$

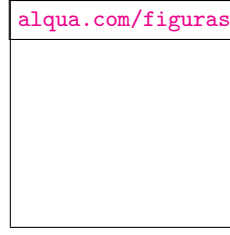


Figura 1.2: Tres niveles de energía por debajo del 0 y un continuo de ellos por encima.

Si enchufamos todo esto en la ecuación 1.7

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{11} + \frac{\lambda^2 |W_{12}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + O(\lambda^3) = E_1^{(0)} + \lambda W_{11} + \lambda^2 \frac{|W_{21}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + O(\lambda^3) \\ E_2 &= H_{22} + \frac{\lambda^2 |W_{12}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + O(\lambda^3) = E_2^{(0)} + \lambda W_{22} + \lambda^2 \frac{|W_{12}|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + O(\lambda^3) \end{aligned}$$

o, por ejemplo, para la primera autoenergía:

$$E_1 = E_1^{(0)} + \langle \phi_1^{(0)} | \lambda W | \phi_1^{(0)} \rangle + \frac{\left| \langle \phi_2^{(0)} | \lambda W | \phi_1^{(0)} \rangle \right|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + O(\lambda^3)$$

1.3. Método variacional

1.3.1. Descripción

El objetivo que perseguimos en esta sección es el cálculo (aproximado) de las energías y autofunciones del espectro discreto, y en particular del estado fundamental del sistema, que supondremos no degenerado. Denotemos por E_1 a su energía, que es la más baja del sistema, y por $|\phi_1\rangle$ al estado correspondiente. El método variacional se basa en un teorema debido a RITZ que afirma:

Sea H un operador hermítico con espectro discreto y acotado inferiormente. Si introducimos el funcional E

$$E : |\psi\rangle \in \mathcal{F} \rightarrow E[\psi] = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

entonces

$$E[\psi] \geq E_1 \forall |\psi\rangle \in \mathcal{F}, \quad E[\psi] = E_1 \text{ sys } |\psi\rangle = |\phi_1\rangle$$

La minimización del funcional anterior o, para ser más precisos, la búsqueda de los extremos del mismo conduce a una solución formal que nos indica que dichos extremos locales corresponden a estados $|\psi\rangle$ que son autoestados de $|\mathcal{H}\rangle$. En otras palabras, la minimización formal nos conduce a la ecS.

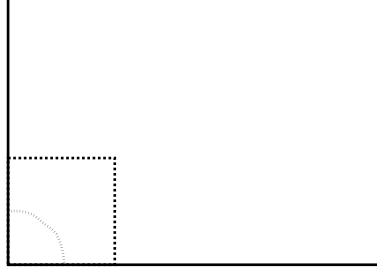


Figura 1.3: Esquema de un espacio de HILBERT

Este resultado, aunque teóricamente muy elegante, no es de gran ayuda si no sabemos resolver la ecS. En tanto y cuanto deseemos buscar soluciones aproximadas de la misma conviene proceder de otra forma. En concreto, escogemos, basandonos en argumentos de tipo físico, una familia de estados (de prueba) $|\psi_p(\mathbf{b})\rangle$ y calculamos el funcional E correspondiente a estas funciones. En esta última expresión \mathbf{b} representa un conjunto de parámetros de los que dependen las funciones de prueba. Por supuesto, que esta familia no cubre completamente el espacio de estados (ver 1.3), pero basta que contenga el mínimo absoluto para que el método funcione. Cuando nos restringimos a nuestras funciones de prueba

$$E[\psi(\mathbf{b})] = \frac{\langle \psi(\mathbf{b}) | \mathcal{H} | \psi(\mathbf{b}) \rangle}{\langle \psi(\mathbf{b}) | \psi(\mathbf{b}) \rangle} \implies E[\mathbf{b}]$$

el *funcional* se reduce simplemente a una *función* de los parámetros \mathbf{b} .

1.3.2. Método variacional en un sistema de dos partículas

Sea un sistema de dos partículas de masas m_1 , m_2 cuyas posiciones en un sr fijo son \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 y cuyo hamiltoniano se escribe como

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

Se consigue una simplificación notable del problema realizando el siguiente cambio de variables

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{M} \longrightarrow \mathbf{P} = M\dot{\mathbf{R}}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \longrightarrow \mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}}$$

siendo $m = \frac{m_1 m_2}{M}$ la *masa reducida del sistema*. Tras el cambio de coordenadas el hamiltoniano queda reducido a

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(|\mathbf{r}|)$$

1 Preámbulo teórico

De esta forma hemos reducido un problema de dos partículas en interacción en dos problemas de una sola partícula. Una de ellas, con coordenada \mathbf{R} , es una partícula libre y la otra cuya coordenada es \mathbf{r} el potencial V .

En el sistema de referencia inercial asociado al CM se cumple que $\mathbf{P} = 0$, con lo cual el hamiltoniano queda reducido a

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) \quad r = |\mathbf{r}|$$

Hasta ahora todo son cantidades clásicas. Para construir el operador asociado aplicamos las reglas de correspondencia de SCHRÖDINGER

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &\longrightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_r \\ \mathbf{r} &\longrightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \end{aligned}$$

de forma que

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

Substituyendo $\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2}$ tenemos que

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

Cuando se resuelve el problema de autovalores correspondiente a este hamiltoniano se encuentra que las funciones de onda de los estados ligados del espectro discreto son

$$\phi_{nlm} = \phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_m^l(\Omega)$$

donde R_{nl} es la función radial y los armónicos esféricos Y_m^l que obtenemos son los autoestados del momento angular orbital y cumplen

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 Y_m^l &= \hbar^2 l(l+1) Y_m^l \\ \mathbf{L}_z Y_m^l &= \hbar m Y_m^l \\ \int d\Omega (Y_{m'}^{l'})^* Y_m^l &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned}$$

De los casos simples que ya conocemos (átomo de hidrógeno, oscilador tridimensional...) parece deducirse que el estado fundamental siempre posee $l = 0$, y en consecuencia una función de onda

$$\phi_{n00}(\mathbf{r}) = \frac{R_{n0}(r)}{\sqrt{4\pi}}$$

ya que $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$.

Dado que estamos interesados en buscar aproximaciones al estado fundamental, podemos proponer funciones de prueba que sólo dependen de la coordenada radial, esto es

$$\phi = \phi(r),$$

y entonces el funcional de la energía será

$$E[\phi] = \frac{\int d\mathbf{r} \phi^*(r) H \phi(r)}{\int d\mathbf{r} |\phi(r)|^2} = \frac{\int dr \cdot r^2 \phi^*(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + V \right\} \phi(r)}{\int dr \cdot r^2 |\phi(r)|^2}$$

1.3.3. Aplicación del método al átomo de hidrógeno

Apliquemos estas expresiones al ejemplo típico de sistema a dos cuerpos: el átomo de H_1 . En este caso

- $m = \frac{m_e m_\pi}{m_e + m_\pi} \approx m_e$ es la masa reducida
- $V(r) = -\frac{e^2}{r}$
- Conviene introducir la variable adimensional $\rho = \frac{r}{a_0}$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \simeq 0,5A$

Así el funcional se escribe

$$E[\phi] = \frac{E_I \int d\rho \rho^2 \phi^*(\rho) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} + -\frac{e^2}{a_0} \frac{1}{\rho} \right\} \phi(\rho)}{\int d\rho \rho^2 |\phi(\rho)|^2}$$

Ahora bien

$$\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{1}{2} \frac{m e^4}{\hbar^2} = E_I,$$

y

$$\frac{e^2}{a_0} = \frac{m e^4}{\hbar^2} = 2E_I$$

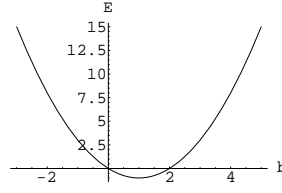
con lo cual llegamos a la forma final del funcional

$$E[\phi] = -E_I \frac{\int d\rho \rho^2 \phi^*(\rho) \left\{ \frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right\} \phi(\rho)}{\int d\rho \rho^2 |\phi(\rho)|^2}$$

Ya estamos en disposición de proponer una forma para las funciones de prueba para lo cual acudimos, como siempre, a argumentos físicos. De los distintos ejemplos ya conocidos parece deducirse que en el caso de potenciales que decaen a cero muy suavemente las función de onda tienen la forma asintótica

$$\phi(\rho) \rightarrow e^{-b\rho}, \quad \rho \rightarrow \infty.$$

Precisamente por ello es razonable proponer funciones de prueba que tengan la forma de un polinomio por la exponencial anterior. En el caso que nos ocupa investigaremos la función más sencilla posible, que es la propia exponencial.

Figura 1.4: $E[b]$

$$\phi(b, \rho) = e^{-b\rho}.$$

Para obtener la función de la energía $E(b)$ debemos calcular primero las siguientes integrales

$$\int d\rho \rho^2 e^{-2b\rho} = \left(\frac{1}{2b}\right)^3 \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx = \frac{\Gamma(3)}{8b^3} = \frac{1}{4b^3},$$

donde hemos efectuado el cambio de variable $x = 2b\rho$ y los límites de integración son $0, \infty$ tanto antes como después del cambio. Además hemos tenido en cuenta que $\Gamma(p) = \int dx x^{p-1} e^{-x} = (p-1)!$.

Por su parte la integral que aparece en el numerador es

$$\int d\rho \rho^2 e^{-b\rho} \left\{ -\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho} \right\} e^{-b\rho} = \int d\rho \{ (2b-2) \rho e^{-2b\rho} - b^2 \rho^2 e^{-2b\rho} \} = \dots = \frac{b-2}{4b^2},$$

donde se ha utilizado el mismo cambio de variable $x = 2b\rho$. Finalmente llegamos a la siguiente expresión

$$E[b] = E_I \frac{\frac{b-2}{4b^2}}{\frac{1}{4b^3}} = b^2 - 2b$$

Ahora sólo tenemos que minimizar $E[b]$ respecto a b . El único mínimo se obtiene para $b = 1$ y el valor de la función en el mismo es $E[1] = -E_I \simeq -13,6 eV$. La función de onda, que no está normalizada, es

$$\phi_{EF} = e^{-\rho}.$$

Como puede observarse los resultados obtenidos coinciden con los que se obtienen al resolver directamente la ecS. Ello es debido a que la familia de funciones propuestas contiene el verdadero estado fundamental.

Es conveniente estudiar otras propiedades además de la energía para valorar la exactitud de la solución. Vamos a calcular, por ejemplo, el tamaño del átomo. Para estimarlo usaremos el radio cuadrático medio (la raíz cuadrada del valor medio del cuadrado de la distancia electrón-núcleo)

$$rqm = \sqrt{\langle r^2 \rangle},$$

utilizando la función de onda que hemos obtenido, es decir, $\phi(1, r)$:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int d\mathbf{r} \phi^* r^2 \phi}{\int d\mathbf{r} \phi^* \phi} = a_0^2 \frac{\int d\rho \rho^4 e^{-2\rho}}{\int d\rho \rho^2 e^{-2\rho}} = a_0^2 \frac{\Gamma(5)}{4\Gamma(3)} = 3a_0^2$$

Así el radio cuadrático medio vale

$$rqm = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{3}a_0$$

valor que es bastante razonable (el máximo de la función de onda para $b = 1$ está precisamente en a_0). En este caso la familia de funciones de prueba da lugar a un valor de la energía y del tamaño del átomo que son adecuados, pero podríamos encontrar funciones de prueba que reproduciendo muy bien la energía proporcionen valores desastrosos para otras magnitudes.

Utilizemos, por ejemplo, $\phi(b, \rho) = \frac{\rho}{\rho^2 + b^2}$

$$E[b] = \frac{\pi - 8b}{2\pi b^2} E_I,$$

cuyo mínimo ocurre en $b = \frac{\pi}{4}$ lo que implica que la energía del estado fundamental vale

$$E = -\frac{8}{\pi^2} E_I \approx -0,81 E_I.$$

Este valor tiene un error del 20 %, lo que puede ser considerado aceptable en una primera aproximación. Pero ahora viene la gran desilusión: si calculamos el rqm obtenemos

$$\langle r^2 \rangle = a_0^2 \int_0^\infty d\rho \frac{\rho^4}{(b^2 + \rho^2)^2} = \infty.$$

Este resultado es debido a que la función de onda no decae suficientemente deprisa cuando nos alejamos del origen. De hecho $\phi(\rho) \rightarrow \frac{1}{\rho}$ $\rho \rightarrow \infty$.

Podemos dar la siguiente moraleja: cuando utilizamos el método variacional, no basta con calcular la energía, sino que hay que estudiar otras cantidades.

1.4. Suma de momentos angulares⁽⁴⁾

El momento angular de una partícula en la mecánica newtoniana es

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$$

Es una función de las magnitudes \mathbf{r} y \mathbf{p} al que podemos asociar el siguiente hermítico

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$$

y aunque \mathbf{r} y \mathbf{p} no conmutan se verifica que $\mathbf{L} = -\mathbf{p} \wedge \mathbf{r}$

⁴El objetivo de esta sección es que se sepa que existen los CG y qué tipo de estados relacionan. El libro donde mejor se habla de momento angular es el [?].

Figura 1.5: La determinación completa del momento angular es accesible en la mecánica clásica (izquierda) pero no en mecánica cuántica (derecha), donde sólo el módulo y una componente del vector pueden ser conocidos simultáneamente con máxima exactitud.

Ejemplo

$$\mathbf{L}_z = r_x p_y - r_y p_x = - (p_x r_y - p_y r_x) = - (\mathbf{p} \wedge \mathbf{r})_z$$

De las propiedad de conmutación de \mathbf{r} y \mathbf{p} se deduce que

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] &= i\hbar \mathbf{L}_z \\ [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}_x] &= i\hbar \mathbf{L}_y \\ [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}_z] &= i\hbar \mathbf{L}_x \end{aligned}$$

A partir de estas relaciones deducimos que las componentes del momento angular no se pueden medir simultáneamente. Sin embargo

$$[\mathbf{L}_\alpha, \mathbf{L}^2] = 0 \quad \alpha = x, y, z$$

Probemos, por ejemplo, con $[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2]$

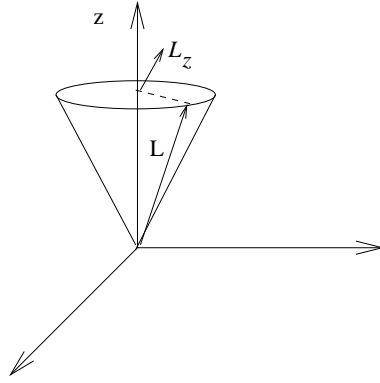
$$\begin{aligned} [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2] &= [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y^2] + [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_z^2] = \\ &= [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] \mathbf{L}_y + \mathbf{L}_y [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] + (y \longleftrightarrow z) = \\ &= i\hbar \{ \mathbf{L}_z \mathbf{L}_y + \mathbf{L}_y \mathbf{L}_z - \mathbf{L}_y \mathbf{L}_z - \mathbf{L}_z \mathbf{L}_y \} = 0 \end{aligned}$$

En consecuencia, podemos medir simultáneamente \mathbf{L}^2 y L_z ó L_y ó L_x . Habitualmente se escoge L_z

Nuestro problema de autovalores es en este caso

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 |lm\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle \quad l \in \{0, 1, 2, \dots\} \\ \mathbf{L}_z |lm\rangle &= \hbar m |lm\rangle \quad m \in \{-l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l\} \quad \forall l \\ \langle lm|l'm'\rangle &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned}$$

En Mecánica Cuántica decimos que un estado posee buen momento angular si conocemos simultáneamente su módulo y una de sus componentes. Esto es, si conocemos $|\mathbf{L}|$ y L_α . Las otras dos componentes no toman valores bien definidos. Todo ocurre como el momento angular precediese alrededor del eje z definiendo un cono.

Figura 1.6: Representación gráfica de \mathbf{L} y L_z para un sistema.

Supongamos que el momento angular del sistema se puede descomponer como

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_a + \mathbf{L}_b$$

Podemos interpretar que $\mathbf{L}_{a,b}$ son los momentos angulares de dos partes del sistema y admitiremos que pueden medirse simultáneamente, es decir

$$[\mathbf{L}_{a\alpha}, \mathbf{L}_{b\beta}] = 0$$

Denotaré por

$$|l_a, m_a; l_b, m_b\rangle = |l_a m_a\rangle |l_b m_b\rangle$$

a los estados del sistema en los que está bien definido el módulo y la tercera componente del momento angular de cada parte

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_a^2 |l_a m_a; l_b m_b\rangle &= \hbar^2 l_a(l_a + 1) |l_a m_a; l_b m_b\rangle \\ \mathbf{L}_{a_z} |l_a m_a; l_b m_b\rangle &= \hbar m_a l_a(l_a + 1) |l_a m_a; l_b m_b\rangle \\ \langle l_a m_a l_b m_b | l'_a m'_a; l'_b m'_b \rangle &= \delta_{l_a l'_a} \delta_{l_b l'_b} \delta_{m_a m'_a} \delta_{m_b m'_b} \end{aligned}$$

Ahora podemos interrogarnos sobre cuál es la información que realmente podemos obtener sobre el *momento angular suma*. En Mecánica Clásica donde conocemos realmente los vectores \mathbf{L}_a y \mathbf{L}_b su suma también se encuentra bien definida. En Mecánica Cuántica las cosas son mucho más complicadas. Si pensamos en la imagen geométrica sencilla de los vectores precesando, tendríamos una situación como la de la figura 1.7 en donde las únicas constantes del movimiento son

$$|\mathbf{L}_a|, \quad |\mathbf{L}_b|, \quad L_{a_z}, \quad L_{b_z} \quad \text{y} \quad L_z = L_{a_z} + L_{b_z}$$

Figura 1.7: Suma de momentos angulares en mecánica cuántica.

Para investigar de una manera más formal este problema estudiemos algunos conmutadores. Se cumple que

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] &= i\hbar \mathbf{L}_z, \dots \\ [\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2] &= [\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_y, \mathbf{L}^2] = 0 \\ [\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}^2] &= [\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_z] = 0 \quad (a \longrightarrow b) \end{aligned}$$

sin embargo

$$[\mathbf{L}_{a_z}, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_{a_z}, \mathbf{L}_a \cdot \mathbf{L}_b] \neq 0$$

Demostremos alguna de las propiedades anteriores, por ejemplo

$$[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_a^2 + \mathbf{L}_b^2 + 2\mathbf{L}_a \cdot \mathbf{L}_b] = \sum_i [\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_{a_i}] \mathbf{L}_{b_i} = 0,$$

o por ejemplo,

$$[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_z] = [\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_{a_z} + \mathbf{L}_{b_z}] = [\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_{a_z}] = 0.$$

De las expresiones anteriores se deduce, que en cualquier caso, el número máximo de operadores que conmutan entre sí es siempre igual a 4. En concreto, tenemos

$$\begin{array}{cccc|cccc} \{\mathbf{L}_a^2 & \mathbf{L}_{a_z} & \mathbf{L}_b^2 & \mathbf{L}_{b_z}\} & | & \{\mathbf{L}_a^2 & \mathbf{L}_b^2 & \mathbf{L}^2 & \mathbf{L}_z\} \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & | & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ |l_a & m_a; & l_b & m_b\rangle & | & |l_a & l_b; & l & m\rangle \end{array}$$

Los elementos de una base son combinaciones lineales de los de la otra

$$|l_a m_a, l_b m_b\rangle = \sum_{lm} C_{lm} |l_a l_b l m\rangle$$

La probabilidad de encontrar al efectuar una medida sobre el estado del primer miembro un valor $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ del momento total y un valor $\hbar m$ para L_z es

$$P(l, m) = |\langle l_a l_b l m | l_a m_a l_b m_b \rangle|^2 = |C_{lm}|^2$$

Puede demostrarse que los coeficientes C_{lm} son reales

$$C_{lm} = \langle l_a l_b l m | l_a m_a l_b m_b \rangle = \langle l_a m_a l_b m_b | l_a l_b l m \rangle^* = \langle l_a m_a l_b m_b | l_a l_b l m \rangle$$

Precisamente para recordar que C_{lm} es este elemento de matriz se utiliza en el desarrollo anterior la notación

$$|l_a m_a l_b m_b\rangle = \sum_{lm} \langle l_a m_a l_b m_b | lm \rangle |l_a l_b l m\rangle$$

donde los coeficientes de mezcla reciben el nombre de coeficientes de CLEBSCH-GORDAN y se demuestra que son cero excepto quizá si

$$\begin{aligned} l &\in \{|l_a - l_b|, |l_a - l_b| + 1, \dots, l_a + l_b\} \\ m &= m_a + m_b \end{aligned}$$

Por ello se suele escribir de forma explícita

$$|l_a m_a l_b m_b\rangle = \sum_{l=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \langle l_a m_a l_b m_b | l m_a + m_b \rangle |l_a l_b l m_a + m_b\rangle$$

La transformación inversa viene dada por los mismos coeficientes, aunque ahora se suma sobre las variables m_a, m_b

$$|l_a l_b l m\rangle = \sum_{m_a, m_b} \langle l_a m_a l_b m_b | lm \rangle |l_a m_a, l_b m_b\rangle$$

siendo $m = m_a + m_b$.

1.5. Energías en cm^{-1}

Los experimentales utilizan en numerosas ocasiones un sistema de unidades en el que las energías vienen dadas en cm^{-1} . En esta sección buscaremos que relación existe entre dicho sistema de unidades y el *cgs*. Recordemos que

$$\begin{aligned} \hbar &= 1,0545 \times 10^{-27} \text{erg} \times s \\ &= 1,0545 \times 10^{-34} \text{J} \times s \text{ en el MKS} \\ &= 6,582 \times 10^{-16} \text{eV} \times s \text{ en el MKS} \\ c &= 2,9979 \times 10^{10} \text{cm} \times s^{-1} \\ \hbar c &= 1973,21 \text{eV} \times \text{\AA} \\ \left[\frac{\hbar c}{[E]} \right] &= [L] \end{aligned}$$

Vamos a expresar en distintos sistemas de unidades naturales (“un”, numerados del uno al tres) la cantidad $\frac{\hbar c}{1\text{eV}}$ (ver tabla 1.1).

cantidad	cgs	un 1	un 2	un3
$\frac{\hbar c}{1eV}$	$1,973 \times 10^{-5} \text{ cm}$	$1 \frac{unacc \times unvel}{unennerg}$	eV^{-1}	$\frac{1}{2\pi} eV^{-1}$

Cuadro 1.1: En las “un 1” (teórico I), \hbar es la unidad natural de acción, c es la unidad natural de velocidad y $1eV$ es la unidad natural de energía. En “un 2” (teórico II) $\hbar = 1$, $c = 1$ y eV es la unidad natural de energía. En “un 3” (las que vamos a utilizar) $\hbar = 1$ $c = 1$ y eV es la unidad natural de energía.



Figura 1.8: Estructura fina de los niveles $n = 2$ y $n=3$ del hidrógeno. La distancia energética entre niveles está dada en cm^{-1} .

Tenemos, entonces, la siguiente equivalencia entre el *cgs* a la izquierda y *un3* a la derecha

$$\begin{aligned}
 1,973 \times 10^{-5} cm &\equiv \frac{1}{2\pi} eV^{-1}, \\
 1eV &\equiv \frac{1}{2\pi \times 1,973 \times 10^{-5}} cm^{-1}, \\
 &\simeq 8066 cm^{-1}.
 \end{aligned}$$

Podemos hablar, por tanto, de $1eV$ o de $8066 cm^{-1}$ según lo que nos resulte más comodo. En un experimento donde se miden las longitudes de onda de los fotones emitidos/absorbidos en transiciones entre estados puede parecer natural medir también las energías en cm^{-1} . En este sistema la energía de ionización del H vale $E_I \approx 110000 cm^{-1}$

1.6. Cantidades útiles

- La constante de estructura fina $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$.
- $\hbar c = 1,973 eV cm$

- Energía de ionización $E_I = \frac{1}{2} \frac{m e^4}{\hbar^2} \equiv \frac{1}{2} m c^2 \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \frac{1}{2} (m c^2) \alpha^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{137}\right)^2 0,5 \cdot 10^6 \text{ eV} \simeq 13,6 \text{ eV}$
- Radio de BÖHR $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = \frac{(\hbar c)^2}{m c^2 e^2} = \frac{\hbar c}{m c^2} \frac{1}{\alpha} \simeq 0,53 \text{ Å}$

1.7. Problemas y ejercicios

1. Considere una partícula que efectúa un movimiento unidimensional sometida al siguiente potencial

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - q \epsilon x$$

El primer término es un oscilador armónico, mientras que el segundo término representa la interacción de la partícula (de carga q) con un campo eléctrico estacionario y homogéneo ϵ . Obtenga valores aproximados de la energía hasta orden $(q\epsilon)^2$.

2. Obtenga la energía del estado fundamental del hidrógeno suponiendo que el núcleo es una pequeña esfera de radio r_0 uniformemente cargada.
3. Aplique el método variacional para obtener la energía y la función de onda del estado fundamental de un oscilador armónico.
4. Deduzca la energía y la función de onda del primer estado excitado del oscilador, utilizando el método variacional.
5. Obtenga una aproximación al estado fundamental del oscilador utilizando la siguiente familia de funciones de prueba.

$$\Psi(b, x) = \frac{1}{x^2 + b}$$

6. Un sistema se encuentra formado por dos partículas que poseen momento angular bien definido y caracterizado por los números cuánticos

$$\begin{aligned} l_1 &= 1 \\ m_1 &= 0 \\ l_2 &= 1 \\ m_2 &= 0 \end{aligned}$$

- a) Deduzca los posibles valores de L asociado al momento angular total
- b) Escriba el estado anterior como una combinación lineal de estados con buen momento angular.

Algunas soluciones

Ejercicio 1 (perturbación de un oscilador armónico mediante un campo eléctrico)

Vamos a afrontar el problema primero utilizando la teoría de perturbaciones y después aplicando un desarrollo en serie para dar una solución exacta.

Método perturbativo. Las correcciones a la energía a orden uno y a orden dos son sendas integrales. Para aprovechar las condiciones de ortonormalidad sobre las funciones de onda del oscilador armónico, vamos a utilizar los operadores \mathcal{A} y \mathcal{A}^+ , intentando expresar el operador \mathcal{X} en función de ellos. Para ello, recordemos la expresión de \mathcal{A} y \mathcal{A}^+ en términos de operadores conocidos

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= (2\hbar m\omega)^{-\frac{1}{2}} (m\omega\mathcal{X} + i\mathcal{P}) \\ \mathcal{A}^+ &= (2\hbar m\omega)^{-\frac{1}{2}} (m\omega\mathcal{X} - i\mathcal{P})\end{aligned}$$

de donde, resolviendo el sistema para \mathcal{X}

$$\mathcal{X} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} (\mathcal{A} + \mathcal{A}^+)$$

Sólo queda calcular las correcciones. La primera es

$$\begin{aligned}E^{(1)} &= \left\langle \phi_n^{(0)} \left| -q\varepsilon\mathcal{X} \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \\ &= -q\varepsilon \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \phi_n^{(0)} \left| \mathcal{A} + \mathcal{A}^+ \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \\ &= cte \times \left(\left\langle \phi_n^{(0)} \left| \mathcal{A} \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \phi_n^{(0)} \left| \mathcal{A}^+ \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \right)\end{aligned}$$

Las dos integrales se anulan, porque sabemos que

$$\begin{aligned}\mathcal{A}|\phi_n\rangle &= \sqrt{n}|\phi_{n-1}^{(0)}\rangle \\ \mathcal{A}^+|\phi_n\rangle &= \sqrt{n+1}|\phi_{n+1}^{(0)}\rangle\end{aligned}$$

y $\int \phi_i^{(0)} \phi_j^{(0)} dq = \delta_{ij}$ si las autofunciones del oscilador armónico están convenientemente normalizadas. Por tanto $E^{(1)} = 0$. Tendremos que añadir más términos al desarrollo.

La segunda corrección a la energía supone más engorro pero ningún principio nuevo

$$\begin{aligned}E^{(2)} &= \sum_{n \neq j} \frac{\left| \left\langle \phi_j^{(0)} \left| -q\varepsilon\mathcal{X} \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \\ &= \frac{\hbar(q\varepsilon)^2}{2m\omega} \sum_{n=j \pm 1} \frac{\left| \left\langle \phi_j^{(0)} \left| \mathcal{A} + \mathcal{A}^+ \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}\end{aligned}$$

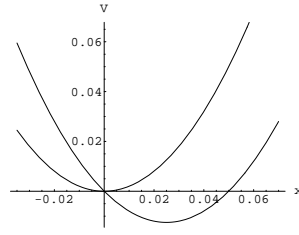


Figura 1.9: La curva que pasa por el 0,0 corresponde al potencial no perturbado.

para $n = j - 1$ sólo es no nula la integral con \mathcal{A}^+ como operador, y para $n = j + 1$ la que tiene a \mathcal{A} como operador.

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= \frac{\hbar (q\varepsilon)^2}{2m\omega} \left(\frac{|\langle \phi_j^{(0)} | \mathcal{A} | \phi_{j+1}^{(0)} \rangle|^2}{E_{j+1}^{(0)} - E_j^{(0)}} + \frac{|\langle \phi_j^{(0)} | \mathcal{A} | \phi_{j-1}^{(0)} \rangle|^2}{E_{j-1}^{(0)} - E_j^{(0)}} \right) \\
 &= \frac{(q\varepsilon)^2}{2m\omega^2} (n - (n+1)) \\
 &= -\frac{(q\varepsilon)^2}{2m\omega^2}
 \end{aligned}$$

donde he utilizado en los denominadores la expresión de la energía del oscilador armónico, $E_n^{(0)} = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$.

Método exacto. Otra forma de resolver el problema consiste en darse cuenta que $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\varepsilon x = \frac{1}{2}m\omega^2 (x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2})^2 - \frac{1}{2} \frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2} = \frac{1}{2}m\omega^2 x'^2 - \frac{1}{2} \frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2}$ Como $\frac{d}{dx} \doteq \frac{d}{dx'}$ se puede escribir

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x'^2 - \frac{(q\varepsilon)^2}{2m\omega^2}$$

que no es más que el hamiltoniano de un oscilador armónico idéntico al no perturbado pero cuyo origen de potenciales ha sido desplazado en $-\frac{1}{2} \frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2}$. Por tanto

$$\begin{aligned}
 E_n &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2} \\
 &= E_n^0 - \frac{1}{2} \frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2}
 \end{aligned}$$

Interpretación El potencial antes y después de la perturbación se encuentra representado en la figura 1.9. La característica esencial del oscilador armónico es que sus niveles de energía son equiespaciados. Esto se mantiene al aplicar el campo eléctrico, pero todos ellos se desplazan $\frac{1}{2} \frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2}$ hacia abajo. Cabe señalar que el método exacto lo es porque su validez no depende de la pequeñez del campo aplicado, ε . Sin embargo,

1 Preámbulo teórico

las fórmulas del método aproximado no serían válidas si ε fuera grande. Por otra parte, nos damos cuenta de que los términos $E^{(3)}$ y sucesivos se anulan, pues con un desarrollo truncado a orden 2 se obtiene la solución exacta. Finalmente, se puede decir que para cualquier perturbación que dependa de una potencia impar de \mathcal{X} , la primera corrección a la energía es nula. ¿Por qué?

2 Estructura fina del átomo de Hidrógeno

Supondremos en este capítulo que en los anteriores tratamientos que ha seguido el lector se usó una ecS no relativista, asumiendo que la velocidad del electrón es despreciable frente a la de la luz. Veremos que esto no es totalmente cierto, por lo que cabe esperar la existencia de efectos relativistas apreciables. El espín juega un papel importante en este problema y por ello empezaremos repasando la fenomenología que dió lugar al descubrimiento del mismo.

2.1. Experimentos que condujeron al espín

Fueron de dos tipos esencialmente

- Interacción del átomo con un campo magnético \mathbf{B} estacionario y homogéneo (efectos ZEEMAN y PASCHEN-BACK, que se diferencian en la intensidad de campo aplicado y de los que estudiaremos sólo el primero).
- Interacción con un campo \mathbf{B} estacionario pero con un gradiente espacial relativamente débil (experimento de STERN-GERLACH).

2.1.1. Interacción con el campo magnético: el hamiltoniano

El hamiltoniano de una partícula libre en un campo magnético

Como siempre, la clave para empezar a abordar el problema es identificar el hamiltoniano que gobierna el sistema. Empecemos por considerar la expresión de H para una partícula de masa m y carga q sumergida en un campo \mathbf{B} (no hay campo eléctrico). En el *cgs*

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2$$

si \mathbf{B} es homogéneo se puede escribir el potencial vector como

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \wedge \mathbf{B}$$

si tiene un pequeño gradiente será válido sólo aproximadamente

$$\mathbf{A} \simeq -\frac{1}{2} \mathbf{r} \wedge \mathbf{B}$$

aun así, lo utilizaremos. En estas condiciones

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{q}{2c} \mathbf{r} \wedge \mathbf{B} \right)^2 \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{q}{4mc} [\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}) + (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}) \cdot \mathbf{p}] + \frac{q^2}{8mc^2} |\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}|^2 \end{aligned}$$

con $|\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}| = Br \sin \theta = Br_{\perp}$. Vamos a aplicar las relaciones del producto mixto, pero teniendo en cuenta que cuando cuantizemos H los operadores \mathbf{p} y \mathbf{r} no conmutan, de manera que conviene mantener el orden de los productos.

$$\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{p} \wedge \mathbf{r})$$

Como el momento angular es⁽¹⁾ $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$.

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \frac{q^2}{8mc^2} B^2 r_{\perp}^2 \\ &= T + W_1 + W_2 \end{aligned}$$

Interpretación: el primer término es proporcional a $\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$ y se le llama *paramagnético* porque *orienta* el momento angular del sistema (favorece que \mathbf{L} sea paralelo/antiparalelo a \mathbf{B} según el signo de q). El otro, mucho más débil, es proporcional a $B^2 r_{\perp}^2$ y se le llama *diamagnético* (no tiene influencia sobre \mathbf{L}).

Simplificación del hamiltoniano

La estimación de los órdenes de magnitud de los términos perturbativos W_1 y W_2 nos permitirá desechar el segundo con cierta tranquilidad. Para una partícula de carga y masa las del electrón, $|q| = e$ y $m = m_e$ se tiene, en virtud del orden de magnitud de $|\mathbf{L}| \approx \hbar$ (ver ecuación de autovalores de \mathbf{L}^2),

$$|\langle W_1 \rangle| \propto \frac{e}{2m_e c} B \hbar = \frac{e \hbar}{2m_e c} = \mu_B B$$

donde μ_B se conoce con el nombre de *magnetón de BOHR* y su valor en unidades cgs es $\mu_B = 9,273 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1} = 5,792 \times 10^{-9} \text{ eV G}^{-1}$. El orden de magnitud del B que aplicaría un experimental es típicamente $B \lesssim 10^4 \text{ G} = 1 \text{ T}$ ⁽²⁾. Con estos datos $|\langle W_1 \rangle| \lesssim 10^{-4} \text{ eV}$

¹A la cantidad $\mathbf{r} \wedge m\mathbf{v}$ se le llama *momento de la cantidad de movimiento*, mientras que al momento del momento lineal $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ se le llama *momento angular*.

Ejercicio Demostrar que $\mathbf{p} \wedge \mathbf{r} = -\mathbf{r} \wedge \mathbf{p} = -\mathbf{L}$

²En realidad se pueden aplicar campos mucho más intensos, que dan lugar al llamado efecto Paschen-Back

Figura 2.1: Un átomo penetra en la región entre dos imanes cuyo perfil se ve en la figura: es el experimento STERN-GERLACH. (v. [Alonso, p 141]).

El segundo término de la perturbación vale

$$\begin{aligned}
 |\langle W_2 \rangle| &\approx \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} a_0^2 \\
 \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} a_0^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{e\hbar}{2m_e c} \right)^2 \frac{m_e a_0^2}{\hbar^2} B^2 \\
 &= \frac{1}{2} \frac{(\mu_B B)^2}{\frac{m_e c^4}{\hbar^2}} \\
 |\langle W_2 \rangle| &< \approx 10^{-9} \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Hamiltoniano del átomo de H en presencia del campo B externo

El hamiltoniano de un átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético es, *pues*

$$H = T_\pi + T_e + V_{\pi-e}^c + \frac{e}{2m_e c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_e - \frac{e}{2m_\pi c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_\pi$$

Los dos primeros términos representan la energía cinética del electrón y del protón respectivamente, $V_{\pi-e}^c$ es la interacción coulombiana entre dichas partículas y los dos sumandos restantes representan la interacción con el campo magnético externo.

2.1.2. Efecto Zeeman

¿Qué efecto tiene el campo externo sobre los niveles del átomo de H?. Para responder a esta pregunta, el movimiento del átomo en conjunto es irrelevante, de modo que es adecuado pasar al sistema del centro de masas (CM). Conviene reescribir el hamiltoniano en función de las coordenadas relativa y del CM. Ahora la situación es algo más complicada porque también hay que transformar los momentos \mathbf{L}_e y \mathbf{L}_π a los momentos conjugados de las dos nuevas coordenadas. Para satisfacer este objetivo es importante recordar algunas de las relaciones básicas entre ámbos sistemas de coordenadas.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_e &= \frac{m_\pi}{M} \mathbf{r} + \mathbf{R} \\
 \mathbf{r}_\pi &= -\frac{m_e}{M} \mathbf{r} + \mathbf{R} \\
 \mathbf{P} &= \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_\pi \\
 \mathbf{p} &= \frac{m_\pi}{M} \mathbf{p}_e - \frac{m_e}{M} \mathbf{p}_\pi \\
 \mathbf{L} + \mathbf{L}_{\text{cm}} &= \mathbf{L}_e + \mathbf{L}_\pi
 \end{aligned}$$

donde

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}, \quad \mathbf{L}_{\text{cm}} = \mathbf{R} \wedge \mathbf{P}$$

Estas relaciones son válidas en cualquier sistema de referencia, ya sea de laboratorio o del CM. Además son válidas no sólo cuando el momento lineal coincide con la cantidad de movimiento sino en casos totalmente generales. Empleando estas relaciones tenemos

$$\frac{e}{2m_e c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_e - \frac{e}{2m_\pi c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_\pi = \frac{e}{2m_e c} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{L}_{\text{cm}}) - \frac{e}{2c} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_\pi} \right) \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_\pi$$

En el sistema del CM se verifica que

$$\begin{aligned}
 \mathbf{L}_{\text{cm}} &= 0 \\
 \mathbf{P} &= 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_e = -\mathbf{p}_\pi \\
 \mathbf{R} &= 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{r}_\pi = -\frac{m_e}{M} \mathbf{r}
 \end{aligned}$$

y en consecuencia la relación que existe entre los términos en \mathbf{L}_e y \mathbf{L}_π es

$$\mathbf{L}_\pi = \left(\frac{m_e}{M} \right) \mathbf{L}$$

lo que nos demuestra que el segundo es despreciable frente al primero, es decir, la interacción del protón con el campo externo es muy inferior a la que experimenta el electrón. Este hecho tiene una interpretación sencilla debido a que el protón es tan pesado que prácticamente se confunde con el CM. Por tanto

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \\
 &= H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}
 \end{aligned}$$

Señalemos que la expresión anterior es i) válida en el sr del CM y aproximada porque ii) hemos despreciado la interacción del protón con el campo magnético y iii) porque sólo hemos tenido en cuenta el término paramagnético.

El espectro

Aplicamos nuestro hamiltoniano H sobre un estado $|nlm\rangle$ que es autoestado del hamiltoniano no perturbado, H_0 , ya que se verifica $H_0 |nlm\rangle = \left(-\frac{E_I}{n^2}\right) |nlm\rangle$, y demás supondremos

Figura 2.2: Gráfico de niveles para explicar las medidas antes y después de la aplicación del campo magnético.

que el campo magnético aplicado solo tiene componente z con lo cual

$$\begin{aligned} H|nlm\rangle &= \left(H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B \cdot \mathbf{L}\right) |nlm\rangle \\ &= \left(H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B L_z\right) |nlm\rangle \\ &= \left(-\frac{E_I}{n^2} + \mu_B B m\right) |nlm\rangle \end{aligned}$$

Observamos algo muy interesante: *los autoestados de H_0 lo son también de H pero con autovalores modificados* (las energías han cambiado). El campo magnético origina un desdoblamiento de forma que los estados de un mismo nivel n tienen ahora energías diferentes según el valor de m , esto es de la proyección del momento angular orbital.

$$E_{nm} = -\frac{E_I}{n^2} + \mu_B B m$$

Si tenemos un nivel caracterizado por $n = 2$ y lo sumergimos en un campo magnético pasaremos de un nivel a tres caracterizados por $n = 2, m = -1, 0, 1$. Como puede observarse en la figura uno de estos niveles esta formado, en realidad por dos estados degenerados, mientras que los otros dos son verdaderos estados. El salto de energía entre niveles con valores de m consecutivos es $\mu_B B$.

En realidad lo que el experimental detecta son los fotones emitidos o absorbidos en las transiciones entre dichos niveles y el fundamental con $n = 1$. Y para ser más precisos lo que se mide es la longitud de onda del fotón asociado a cada transición. En ausencia de campo magnético se observan fotones de una sola longitud de onda, que llamaremos λ_0 pero cuando activamos el campo magnético detectamos fotones con tres longitudes de onda diferentes λ_m : λ_0 , que coincide con la original, λ_1 y λ_{-1} . Pasamos ahora a cuantificar la diferencia entre estas longitudes de onda lo cual supone un ejercicio muy interesante (también constituye un clásico problema de examen). Cuando $B = 0$ la energía de los fotones es

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{E_I}{2^2} - \left(-\frac{E_I}{1^2}\right) = \frac{3}{4}E_I$$

pero cuando se aplica un campo pasa a depender del número cuántico m :

$$\Delta E_m = E_{2,m} - E_1 = -\frac{E_I}{4} + \mu_B B m + E_1 = \frac{3}{4}E_I + \mu_B B m$$

dato	$\mathbf{B} = 0$	$\mathbf{B} \neq 0$
energía fotones	$\Delta E = \frac{3}{4} E_I$	$\Delta E_m = \Delta E + \mu_B B m$
longitudes onda	$\lambda_0 = \frac{8\pi}{3} \frac{\hbar c}{E_I}$	$\lambda_m = \lambda_0 \left(1 - \frac{4\mu_B B m}{3E_I}\right)$

Cuadro 2.1: Salto energético en una transición $|21m\rangle \rightarrow |21\rangle$ y su traducción en longitud de onda de los fotones de transición antes y después de la aplicación de un campo magnético.

En ausencia de campo

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu_0 = \frac{\hbar c}{\lambda_0} = 2\pi \frac{\hbar c}{\lambda_0} \\ \lambda_0 &= 2\pi \frac{\hbar c}{\Delta E} = \frac{8\pi}{3} \frac{\hbar c}{E_I} \\ &\simeq 1216\text{\AA}\end{aligned}$$

Y tras activar el campo magnético se tiene (en términos de la longitud de onda del único fotón original)

$$\begin{aligned}\lambda_m &= 2\pi \frac{\hbar c}{\frac{3E_I}{4} \left(1 + \frac{\mu_B B m}{\frac{3E_I}{4}}\right)} \\ &= \lambda_0 \left(1 - \frac{4\mu_B B m}{3E_I}\right) \\ &= \lambda_0 (1 \pm O(10^{-5}))\end{aligned}$$

La longitud de onda del fotón original y la de los nuevos apenas difieren en una cienmilésima de su valor original. En la tabla 2.1 se encuentra un resumen de los resultados.

Efectos Zeeman normal y anómalo

En definitiva, al aplicar un campo \mathbf{B} estacionario y homogéneo se rompe la degeneración de los niveles n del átomo de hidrógeno ya que las energías del sistema pasan a depender también del número cuántico m . Sabemos que

$$m \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$$

y que l toma valores enteros desde 0 a $n-1$ de manera que cada nivel se desdobra en $2l_{max} + 1 = 2(n-1) + 1$ subniveles. Por tanto deben aparecer un número impar de subniveles. Además la separación en energía entre niveles consecutivos es siempre $\mu_B B$.

Esto es un hecho que se observa experimentalmente en numerosas ocasiones, pero que no tiene carácter universal. En efecto, en ocasiones se observa un número par de subniveles, lo cual es inexplicable según la teoría cuántica que ha sido introducida hasta ahora. Un caso típico es el del estado fundamental del átomo de hidrógeno que se desdobra en dos

Figura 2.3: Experimento STERN-GERLACH. V. [ALONSO, P 141].

subniveles separados entre sí $2\mu_B B$. Para distinguir entre los dos tipos de comportamiento se habla de *efecto ZEEMAN normal* y *ZEEMAN anómalo* según el desdoblamiento sea en un número impar o par de niveles.

Advertencia: el campo \mathbf{B} es responsable del desdoblamiento de los niveles de energía pero no de las transiciones que se observan entre distintos (sub)niveles.

2.1.3. Experimento Stern-Gerlach

A diferencia de los experimentos tipo ZEEMAN que consisten en sumergir el átomo en un campo \mathbf{B} homogéneo y estacionario, en los experimentos STERN-GERLACH hacemos pasar un haz de átomos por un campo magnético $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ estacionario pero *no homogéneo*, sino que posee un gradiente $\partial_z B$ relativamente débil y homogéneo. En el experimento original se dejaban escapar átomos de plata de un horno a través de una serie de rendijas que formaban un haz muy colimado, que posteriormente se hacía pasar por un imán que generaba el campo. Al contrario de lo que ocurría en el caso anterior, ahora estamos interesados en el movimiento del átomo en el sr del laboratorio. En particular queremos calcular la fuerza total que actúa sobre el átomo para así poder determinar su movimiento.

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= \mathbf{F}_e + \mathbf{F}_\pi \\ \mathbf{F}_z &= -\partial_{z_e}(V^{tot}) - \partial_{z_\pi}(V^{tot})\end{aligned}$$

donde

$$V^{tot} = V_{\pi-e}^c + \frac{e}{2m_e c} \mathbf{B}(\mathbf{r}_e) \cdot \mathbf{L}_e - \frac{e}{2m_\pi c} \mathbf{B}(\mathbf{r}_\pi) \cdot \mathbf{L}_\pi$$

y como el campo sólo tiene componente z

$$V^{tot} = V_{\pi-e}^c + \frac{e}{2m_e c} B(\mathbf{r}_e) L_{ez} - \frac{e}{2m_\pi c} B(\mathbf{r}_\pi) L_{\pi z}$$

Resulta cómodo substituir el sr inercial del laboratorio por una sucesión de sistemas inerciales cada uno de los cuales se mueve con la velocidad del CM en un instante dado y su origen de coordenadas coincide con la posición del CM en dicho instante. En cada instante de tiempo, en el sistema correspondiente, se cumple que

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_e &= \frac{m_\pi}{M} \mathbf{r} + \mathbf{R} = \frac{m_\pi}{M} \mathbf{r} \\ \mathbf{r}_\pi &= -\frac{m_e}{M} \mathbf{r} + \mathbf{R} = -\frac{m_e}{M} \mathbf{r}\end{aligned}$$

ya que en el sr propio $\mathbf{R} = 0$. Como tambien se verifica que $\mathbf{P} = 0$

$$\begin{aligned}\mathbf{p}_e &= \frac{m_e}{M}\mathbf{P} + \mathbf{p} = \mathbf{p} \\ \mathbf{p}_\pi &= \frac{m_\pi}{M}\mathbf{P} - \mathbf{p} = -\mathbf{p}\end{aligned}$$

y de aquí concluimos que

$$\begin{aligned}\mathbf{L}_e &= \frac{m_\pi}{M}\mathbf{L} \\ \mathbf{L}_\pi &= -\frac{m_e}{M}\mathbf{L}\end{aligned}$$

de manera que en el sr propio

$$V^{tot} = V_{\pi-e}^c + \frac{e}{2m_e c} \frac{m_\pi}{M} B(\mathbf{r}_e) L_z + \frac{e}{2m_\pi c} \frac{m_e}{M} B(\mathbf{r}_\pi) L_z$$

Si tenemos en cuenta que $m_\pi \simeq M$ y que $m_e \ll M$, el segundo sumando es despreciable frente al primero con lo cual

$$V^{tot} = V_{\pi-e}^c + \frac{e}{2m_e c} B(\mathbf{r}_e) L_z$$

La fuerza que experimenta el sistema es la misma en cualquier sr inercial por lo que podemos realizar su cálculo en el sistema que localmente coincide con el CM. Además dicha fuerza deriva del potencial que acabamos de calcular

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_z &= \mathbf{F}_{e_z} + \mathbf{F}_{\pi_z} = -\partial_{z_e}(V^{tot}) + -\partial_{z_\pi}(V^{tot}) \\ \mathbf{F}_{e_z} = -\partial_{z_e}(V^{tot}) &= -\partial_{z_e}(V_{\pi-e}^c) + \frac{e}{2m_e c} \partial_{z_e}(B(\mathbf{r}_e)L_z) \\ &= \mathbf{F}_{e_z}^c - \frac{e}{2m_e c} \partial_{z_e}(B(\mathbf{r}_e)L_z) \\ \mathbf{F}_{\pi_z} = -\partial_{z_\pi}(V^{tot}) &= \mathbf{F}_{\pi_z}^c\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que las fuerzas internas debidas a COULOMB se anulan entre si, nos queda

$$\mathbf{F}_z = -\frac{e}{2m_e c} \partial_{z_e}(B(\mathbf{r}_e)L_z)$$

y si admitimos que el estado interno del átomo no cambia al atravesar el imán, L_z es una constante con lo cual llegamos a la expresión final simplificada para la fuerza.

$$\mathbf{F}_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} \partial_z(B)L_z = -\mu_B (\partial_z B) m$$

Un átomo que entre en el imán estando en un nivel caracterizado por n , sufrirá una desviación vertical, que puede ser nula o no, dependiendo del valor de m . En general, los átomos que entran en el campo magnético podrán experimentar hasta $2(n-1)+1$ fuerzas distintas según sea el valor de m y, por lo tanto, deberían aparecer un número igual de impactos en la placa fotográfica.

El experimento original se hizo en 1922 con átomos de plata, pero dado que su estructura es más compleja que la del átomo de hidrógeno, fue repetido por PHIPPS y TAYLOR con este

Figura 2.4: Aspecto de los impactos

gas. Empleando una temperatura del orden de $1000K$, garantizamos que la velocidad de los átomos es suficientemente alta y que la mayoría de ellos está en el estado fundamental ($1s, l = 0$). En efecto, la energía cinética media de los átomos a $1000K$ es del orden de $kT \approx 0,1eV$ y por lo tanto la probabilidad de que un choque entre átomos haga promocionar a uno de ellos desde el nivel fundamental a otro excitado es muy pequeña. En estas condiciones, según la teoría que hemos descrito, el campo no debería producir ningún efecto sobre el haz. Sin embargo, el experimento muestra una división del haz en dos partes que se separan verticalmente, y que dan lugar a dos impactos simétricamente dispuestos respecto del punto de desviación nula; uno por encima y otro por debajo de dicho punto.⁽³⁾ Con carácter general, la teoría predice un número impar de impactos y, en ocasiones se observa un número par. Estamos ante una nueva indicación de que la teoría cuántica que hemos ido introduciendo a lo largo de este curso es incorrecta o, al menos, incompleta.

2.2. Introducción del espín

2.2.1. Propiedades del espín

1. Para poder explicar las contradicciones entre teoría y experimento que hemos citado a lo largo del capítulo introducimos la noción de espín como momento intrínseco⁽⁴⁾. El electrón, además de su momento orbital $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$, tiene un momento angular de espín, $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$.
2. Como es un momento angular, los operadores asociados a sus componentes deben

³en realidad no se encuentran puntos bien definidos, sino manchas. Esto es consecuencia de la especial disposición de los imanes en el experimento.

⁴A pesar de que la noción de espín se descubrió intentando asociar un tamaño no nulo al electrón y suponiéndole un movimiento de rotación alrededor de un eje, las contradicciones asociadas a un tamaño finito del electrón (si el electrón tiene un radio razonablemente pequeño su energía electromagnética supera a su energía en reposo, por el contrario si su energía electromagnética es razonable su radio debería superar al de todo el átomo), hicieron que sólo perviviera la idea de un momento intrínseco, no asociado a las coordenadas del electrón. Por todo lo que se sabe hasta hoy el electrón no tiene estructura interna.

respetar las siguientes reglas de conmutación

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x \end{aligned}$$

Como vemos, no se pueden medir con exactitud completa todas las componentes de forma simultánea. Sólo podremos medir simultáneamente una de las componentes, habitualmente S_z , y el módulo al cuadrado $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$, ya que

$$[S_z, S^2] = 0$$

3. Ecuaciones de autovalores

$$\begin{aligned} S_z |sm_s\rangle &= \hbar m_s |sm_s\rangle \\ S^2 |sm_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |sm_s\rangle \end{aligned}$$

Dado $s, m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$.

4. El espín no depende de los grados de libertad espaciales, esto es, no depende de las coordenadas, ni de los momentos (es *intrínseco*)

$$\begin{aligned} [S_\alpha, r_\beta] &= 0 \\ [S_\alpha, p_\beta] &= 0 \\ [S_\alpha, L_\beta] &= 0 \end{aligned}$$

5. El momento angular total es

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

por ser \mathbf{S} y \mathbf{L} momentos angulares, también \mathbf{J} cumple las relaciones de conmutación propias de un momento angular (comprobarlo).

6. Podemos distinguir dos tipos de estados

- a) Aquellos en los que están bien definidos $\{\mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z\}$ y que escribiremos como

$$|lm_l sm_s\rangle$$

con $m_l \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ y $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$. A esta descripción la llamaremos descripción con “buen \mathbf{L}, \mathbf{S} ”.

- b) Aquellos en los que están bien definidos $\{\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z\}$

$$|lsjm\rangle$$

donde $j \in \{|l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s-1, l+s\}$ y $m \in \{-j, -j+1, \dots, j\}$. A esta descripción la llamaremos “con buen \mathbf{J} ”.

La relación entre unos y otros viene dada por los CG

$$|lsjm\rangle = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-s}^s \langle lm_lsm_s|jm\rangle |lm_lsm_s\rangle$$

Los estados de ambas bases satisfacen las propiedades que ya vimos en el capítulo anterior, entre otras tenemos:

- a) $J_z |lsjm\rangle = \hbar m |lsjm\rangle$. La demostración de esta propiedad es bastante sencilla
- b) $J^2 |lsjm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |lsjm\rangle$
- c) $L^2 |lsjm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |lsjm\rangle$, $S^2 |lsjm\rangle = \hbar^2 s(s+1) |lsjm\rangle$
- d) $\langle l's'j'm'|lsjm\rangle = \delta_{ll'}\delta_{ss'}\delta_{jj'}\delta_{mm'}$

7. PAULI postula que la energía de interacción de una partícula cargada con el campo magnético es:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$$

donde g_s es una nueva constante característica de cada partícula y denominada *factor giromagnético*. Si $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ (según el eje z) y seguimos los mismos pasos que en 2.1.1 el hamiltoniano de PAULI queda reducido a

$$H = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B (L_z + g_s S_z)$$

2.2.2. Determinación de g_s y s

En esta sección pretendemos determinar el valor de la constante g_s y del número cuántico s asociados al electrón, estudiando el efecto del campo magnético sobre el estado fundamental del hidrógeno. Para ello supondré que además de los números cuánticos habituales n, l, m existen otros dos asociados al espín del electrón, es decir que el estado fundamental del átomo de hidrógeno es $|n=1, l=0, m_l=0; s, m_s\rangle$. Apliquemos el hamiltoniano anterior sobre dicho estado

$$H |100\rangle |sm_s\rangle = \left(H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B (L_z + g_s S_z) \right) |100\rangle |sm_s\rangle$$

Es conveniente recordar que H_0 , al igual que L_z solo actúan sobre la parte orbital (puesto que solo dependen de \mathbf{r} y sus derivadas). Tenemos

$$H_0 |100\rangle = -E_I |100\rangle$$

y además

$$\frac{\mu_B}{\hbar} B L_z |100\rangle = B m_l |100\rangle = 0$$

Figura 2.5: $B = 0$ y $B \neq 0$ desde el punto de vista del cazador de fotones

porque el estado que estamos considerando posee $m_l = 0$. Sin embargo

$$\begin{aligned} g_s \frac{\mu_B}{\hbar} B S_z |100\rangle |sm_s\rangle &= g_s \frac{\mu_B}{\hbar} B |100\rangle S_z |sm_s\rangle \\ &= g_s \frac{\mu_B}{\hbar} B |100\rangle \hbar m_s |sm_s\rangle \\ &= g_s \mu_B B m_s |100\rangle |sm_s\rangle \end{aligned}$$

y, finalmente

$$H |100sm_s\rangle = (-E_I + 0 + g_s \mu_B B m_s) |100sm_s\rangle$$

con lo que llegamos al resultado de que la energía de un átomo en el estado fundamental $|100sm_s\rangle$, y sumergido en el campo magnético es

$$E_{100sm_s} = -E_I + g_s \mu_B B m_s$$

con $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s\}$.

Como ya habíamos comentado, en ausencia de campo se observa un único nivel de energía mientras que al aplicar el campo hay un desdoblamiento en dos con una diferencia de energía dada por $\Delta E = 2\mu_B B$. Para reproducir este resultado experimental es necesario que m_s solamente pueda tomar dos valores distintos. Por otra parte, si queremos que m_s esté relacionado con una componente de momento angular debe cumplir $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s\}$. Esto nos deja con la conclusión de que $s = \frac{1}{2}$ para que se presenten los resultados que hemos encontrado. Así los posibles valores de m_s son $m_s \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$. Ahora vamos a calcular las energías para los dos valores de m_s . Para $m_s = \pm \frac{1}{2}$ se tiene, respectivamente,

$$\begin{aligned} E &= -E_I + \frac{g_s}{2} \mu_B B \\ E' &= -E_I - \frac{g_s}{2} \mu_B B \end{aligned}$$

de donde $\Delta E = E - E' = g_s \mu_B B$. Comparando con el resultado experimental se obtiene un valor para g_s que es $g_s = 2$. Modernamente se han hallado valores más precisos del factor giromagnético, y no resulta valer exactamente 2, sino $g_s = 2,003192$. Recordemos que hemos hecho todo el desarrollo actuando sobre el estado fundamental del hidrógeno, $|100\rangle$. En el caso de niveles excitados el desdoblamiento energético da lugar a un espectro más complicado, pero también en estos casos los resultados son compatibles con que $g_s = 2$.

Si repetimos el desarrollo del efecto ZEEMAN para el exSG, obtenemos que la fuerza que actúa sobre la partícula en el estado fundamental ($l = 0$) es de la forma

$$F_z = -g_s \mu_B \frac{\partial B}{\partial z} m_s$$

Dado que m_s toma sólo dos valores distintos también la fuerza puede tomar dos valores distintos. En concreto, dependiendo de si $m_s = \frac{1}{2}$ o $m_s = -\frac{1}{2}$ se obtienen dos valores de la fuerza que son iguales en módulo pero con signos opuestos. Estas dos fuerzas producen un desdoblamiento del haz en dos subhaces. Si el experimental conoce la distancia entre los impactos de un exSG (D) puede determinar la constante giromagnética que fija la intensidad de la fuerza. Nuevamente los resultados son compatibles con $g_s = 2$.

Es conveniente cerrar esta sección recordando que los factores giromagnéticos son constantes características de cada partícula. Así mientras para el electrón es esencialmente dos, el protón posee un factor $g_2^p = 5,58$ o y para el neutrón vale $g_s^n = -3,81$.

2.2.3. La base $\{E, L^2, S^2, J^2, J_z\}$

Construyamos una nueva base de autoestados del hamiltoniano H_0 que sean a su vez autoestados de J^2 y de J_z . La razón para introducir esta nueva base no es gratuita, sino que como veremos más adelante resulta la más adecuada para calcular los efectos de la interacción espín-órbita (sección 2.3.2). Tal base se puede obtener utilizando los antiguos estados propios $|nlm_l, \frac{1}{2}m_s\rangle$ y los CG

$$\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left\langle lm_l\frac{1}{2}m_s|jm\right\rangle \left|nlm_l, \frac{1}{2}m_s\right\rangle$$

Verifiquemos que estos estados son efectivamente estados propios de \mathcal{H}_0

$$\begin{aligned} H_0 \left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle &= H_0 \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left\langle lm_l\frac{1}{2}m_s|jm\right\rangle \left|nlm_l, \frac{1}{2}m_s\right\rangle \\ &= \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left\langle lm_l\frac{1}{2}m_s|jm\right\rangle H_0 \left|nlm_l, \frac{1}{2}m_s\right\rangle \end{aligned}$$

y

$$H_0 |nlm_l\rangle = -\frac{E_I}{n^2} |nlm_l\rangle$$

Se cumple pues

$$H_0 \left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle = -\frac{E_I}{n^2} \left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle$$

(el hamiltoniano H_0 ha pasado a través de los sumatorios y los CG (constantes) y entonces como el sumatorio no afecta al índice n , $\frac{E_I}{n^2}$ sale como factor común llegando al resultado deseado). Por tanto hemos construido unos estados propios que tienen $\langle \mathbf{J} \rangle$.

Números cuánticos en ambas bases: algunos ejemplos

Vamos a introducir una pequeña variación sobre la notación espectroscópica: añadiremos un subíndice j a las etiquetas que representan los distintos valores de l , $\{s, p, d, \dots\}$, lo que

habituales: $ nlm_l, sm_s\rangle$	buen \mathbf{J} : $ nlsjm\rangle$
$ 100, \frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle (2)$	$ 10\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle (2) \quad s_{\frac{1}{2}}$
$ 200, \frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle (2)$	$ 20\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle (2) \quad p_{\frac{1}{2}}$
$ 21, \{1, 0, -1\}, \frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle (6)$	$ 21\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle (2) \quad p_{\frac{1}{2}}$
	$ 21\frac{1}{2}\frac{3}{2}, \{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\}\rangle (4) \quad p_{\frac{3}{2}}$

Cuadro 2.2: Comparación entre los estados habituales y los de buen \mathbf{J} .

hará que encontremos etiquetas de la forma $p_{\frac{1}{2}}$ o $p_{\frac{3}{2}}$. En la tabla 2.2 se muestran algunos ejemplos

2.3. Estructura fina

El modelo introducido más sencillo para explicar el átomo de H_1 conlleva una serie de suposiciones básicas, a saber:

1. el electrón y el protón (en general el núcleo) son partículas puntuales y sin espín
2. se mueven con velocidades despreciables frente a la de la luz c , de manera que podemos emplear la ecS
3. interaccionan vía el potencial coulombiano.

En esta sección tendremos en cuenta que el electrón es una partícula con espín $s = 1/2$, y que las velocidades involucradas no son necesariamente pequeñas frente a c .

Vamos a comprobar hasta qué punto la suposición de velocidades pequeñas es buena para el estado fundamental⁽⁵⁾. Sabemos que la energía cinética del fundamental vale

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{n=1} &= E_I \\ &= \frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^2 \end{aligned}$$

Usando este resultado vamos a estimar la velocidad como sigue

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}^2 \rangle &= m^2c^2(Z\alpha)^2 \\ \langle |\mathbf{p}| \rangle &\simeq \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle} = mc(Z\alpha) \end{aligned}$$

y así,

$$|\mathbf{v}| \approx Z\alpha c \approx (10^{-2}Z) \times c$$

La velocidad es del orden de Z centésimos de la velocidad de la luz. Es decir, pequeña, pero no despreciable. Y lo que es más importante su valor crece con el número atómico.

⁵y para ello vamos a utilizar la propia suposición no relativista para calcular una velocidad aproximada para el electrón. Esperamos que el error cometido no afecte al orden de magnitud y así poder precisar un criterio para decidir en qué problemas vale la pena hacer un tratamiento relativista.

Figura 2.6: Comparación entre los niveles de energía habituales y los niveles de energía con \mathbf{J} bien definido.

Para hacer un estudio del hidrógeno en un marco puramente relativista tendríamos que utilizar la ecuación de DIRAC, que describe la evolución de partículas con espín $\frac{1}{2}$. Se conocen de forma analítica sus soluciones para una partícula en el seno del potencial coulombiano. Nosotros no seguiremos esta vía, sino que nos conformaremos con añadir términos al potencial de COULOMB para tener en cuenta los efectos relativistas, siempre manteniendo la ecuación de SCHRÖDINGER para la función de onda. Los efectos observados en los espectros atómicos relacionados con estos nuevos términos se denominan *estructura fina* del átomo. Los pasos que tenemos que dar para resolver el problema son los siguientes:

1. Escribir la ecuación de DIRAC (ecD) para $\pi - e$ en interacción coulombiana.
2. Desarrollo en serie de la ecuación anterior hasta orden

$$\left(\frac{p}{mc}\right)^2 \text{ ó } \left(\frac{v}{c}\right)^2$$

para llegar a una ecS con los siguientes términos

$$\begin{aligned} (T + V^c + V^T + V^{s-o} + V^D) \psi &= E\psi \\ (H_0 + V^T + V^{s-o} + V^D) \psi &= E\psi \end{aligned}$$

donde H_0 es el hamiltoniano no relativista asociado al potencial de COULOMB y que cumple $H_0 |\psi\rangle = E_n^0 |\psi\rangle$ con $E_n^0 = -\frac{Z^2 E_I}{n^2}$.

3. Obtener valores aproximados de la energía y expresiones aproximadas de las funciones de onda mediante teoría de perturbaciones.

En este curso nos basta con enumerar los nuevos pedazos del potencial y en calcular de forma aproximada sus efectos. En la sección siguiente interpretaremos los nuevos términos del potencial y calcularemos mediante perturbaciones a primer orden las correcciones a la energía.

2.3.1. Corrección relativista a la energía cinética: V^T

$$V^T = -\frac{1}{8} \frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2}$$

como la energía cinética es

$$\begin{aligned} T &= T_e + T_\pi \\ &= \sqrt{(\mathbf{p}_e c)^2 + (m_e c^2)^2} - m_e c^2 + \sqrt{(\mathbf{p}_\pi c)^2 + (m_\pi c^2)^2} - m_\pi c^2 \end{aligned}$$

por ser la velocidad orbital pequeña se cumple $p^2 \ll m^2 c^2$, y podemos desarrollar en sdp las raíces

$$T = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_\pi^2}{2m_\pi} - \frac{1}{8c^2} \left(\frac{\mathbf{p}_e^4}{m_e^3} + \frac{\mathbf{p}_\pi^4}{m_\pi^3} \right) + \dots$$

en el sr del CM la suma de los momentos de las partículas es cero

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_\pi = 0$$

$$\mathbf{p} = \frac{m_\pi}{M} \mathbf{p}_e - \frac{m_e}{M} \mathbf{p}_\pi = \mathbf{p}_e$$

donde \mathbf{p} es el momento de la coordenada relativa.

$$\begin{aligned} T &= \frac{\mathbf{p}^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_\pi} \right) - \frac{\mathbf{p}^4}{8c^2} \left(\left(\frac{1}{m_e} \right)^3 + \left(\frac{1}{m_\pi} \right)^3 \right) + \dots \\ &\simeq \frac{\mathbf{p}^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_\pi} \right) - \frac{\mathbf{p}^4}{8c^2} \frac{1}{m_e^3} \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2} \end{aligned}$$

donde sí hemos retenido la masa del protón en el primer sumando, puesto que el error cometido en caso contrario supera a la propia corrección relativista de la energía cinética. Veámoslo, en concreto, con la energía de ionización

$$\frac{E_I(m)}{E_I(m_e)} = \frac{\frac{1}{2} \frac{m e^4}{\hbar^2}}{\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2}} = \frac{m}{m_e} = \frac{1}{m_e} \frac{m_e (Z m_\pi)}{m_e + Z m_\pi} = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{Z m_\pi}} \simeq 1 - \frac{m_e}{Z m_\pi} = 1 - 5 \times 10^{-4} Z^{-1}.$$

Ahora vamos a estimar el impacto del término relativista

$$\begin{aligned} \left| \frac{\langle V^T \rangle}{\langle H_0 \rangle} \right| &= \frac{1}{4} \frac{\left\langle \frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2} \right\rangle}{\frac{1}{2} m c^2 (Z \alpha)^2} \\ &= Z^2 \alpha^2 \left(\frac{m}{m_e} \right)^3 \\ &\simeq (Z \alpha)^2 \end{aligned}$$

de modo que numéricamente

$$\left| \frac{\langle V^T \rangle}{\langle H_0 \rangle} \right| \approx 0,5 \times 10^{-4} Z^2$$

Es importante ver cómo cambia el orden de magnitud de las dos contribuciones según varía Z . Para $Z = 1$ el efecto asociado a que el núcleo no es infinitamente pesado es 10 veces superior a la corrección relativista de T . Para $Z = 2$ (He) ambos efectos ya son comparables, y a medida que Z crece los efectos relativistas se hacen más importantes mientras que el efecto de la masa reducida se diluye (por lo que para átomos pesados se puede prescindir del engorro de trabajar con ella). El cálculo en teoría de perturbaciones de las correcciones debidas a V^T se deja para los problemas.

2.3.2. Interacción espín-órbita: V^{s-o}

$$V^{s-o} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.1)$$

Podemos reescribir esta expresión como

$$V^{s-o} = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \left(\frac{1}{2} \frac{Ze}{m_e c} \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \right) \cdot \mathbf{S}$$

que recuerda enormemente al segundo término en el hamiltoniano de PAULI, es decir

$$2 \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$$

Para ello tendríamos que interpretar el factor entre paréntesis, que depende del momento orbital, como un momento magnético. Puesto que no hemos aplicado campo externo alguno tiene que ser un campo magnético interno pero la pregunta es cuál es su origen. En el sr donde el protón está (esencialmente) en reposo admitimos que ambas partículas interaccionan solo mediante un campo eléctrico \mathbf{E} coulombiano. Ahora bien si pasamos al sr *propio* del electrón, el campo electromagnético consta de una componente eléctrica \mathbf{E}' y otra magnética \mathbf{B}' . La relación que existe entre el campo magnético que aparece en el sistema de referencia en que el electrón está en reposo y el campo eléctrico coulombiano en el sistema original viene dada por las transformaciones de LORENTZ. Se cumple que

$$\mathbf{B}' = -\frac{\mathbf{v} \wedge \mathbf{E}}{c}$$

Ahora jugaremos un poco con esta expresión

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{m_e c} \mathbf{p} \wedge \mathbf{E} = \frac{1}{m_e c} \mathbf{p} \wedge \nabla \phi$$

donde $\phi = Ze/r$ es el potencial coulombiano generado por el protón en reposo en la posición del electrón. Teniendo en cuenta que

$$\nabla \phi = \frac{1}{r} \left(\frac{d\phi}{dr} \right) \mathbf{r} = -\frac{Ze}{r^3} \mathbf{r}$$

llegamos a la siguiente formula para el campo magnético \mathbf{B}'

$$\mathbf{B}' = -\frac{Ze}{m_e c} \frac{1}{r^3} \mathbf{p} \wedge \mathbf{r} = \frac{Ze}{m_e c} \frac{1}{r^3} \mathbf{L}$$

La expresión que hemos obtenido para el campo magnético en el sr propio del electrón coincide, a falta de un factor 1/2 con la dada arriba para V^{s-o} . La razón de esta discrepancia se encuentra en que no hemos hecho las cosas correctamente al considerar este sistema como inercial. En realidad, el sr propio del e^- está acelerado y por lo tanto las transformaciones de LORENTZ no son adecuadas. Cuando se repiten los cálculos

Figura 2.7: a) sr. del protón b) podemos estudiar el átomo desde un sr en el que el electrón esté fijo.

teniendo en cuenta este hecho se obtiene la expresión correcta. Los valores que puede alcanzar este campo magnético interno son extraordinariamente altos, de hecho podemos tener $\mathbf{B}_{int} \approx 10Z \text{ Teslas}$.

El término $s-o$ da cuenta de la interacción entre el espín del electrón y el campo magnético al que da lugar el movimiento del protón alrededor del electrón o campo magnético interno. Sabiendo que $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$:

$$\begin{aligned}
 |\langle V^{s-o} \rangle| &\simeq \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \left(\frac{1}{\frac{a_0}{Z}} \right)^3 \hbar^2 \\
 &= \frac{Z^4 e^8}{2\hbar^4 c^2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 m \\
 &\simeq \frac{Z^4}{2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^4 mc^2 \\
 &\simeq (Z\alpha)^2 \frac{(Z\alpha)^2 mc^2}{2} \\
 &= (Z\alpha)^2 |\langle H_0 \rangle|
 \end{aligned}$$

donde durante el cálculo he tomado la fracción $m/m_e = 1$. Entonces

$$\left| \frac{\langle V^{s-o} \rangle}{\langle H_0 \rangle} \right| \approx (Z\alpha)^2 \approx 0,5 \times 10^{-4} Z^2$$

Este resultado es simplemente una estimación relativamente grosera de la corrección asociada a la interacción espín-órbita. Ahora vamos a calcularla utilizando teoría de perturbaciones a primer orden

$$\Delta E^{s-o} = \langle \phi | V^{s-o} | \phi \rangle$$

Las correcciones a la energía en primer orden de teoría de perturbaciones se obtienen como el valor esperado de la perturbación (V^{s-o} en este caso) en los estados del hamiltoniano no perturbado, H_0 . Ahora bien, en este caso tenemos dos familias de estados propios de éste último y es lícito preguntarse cual de ellas es la más adecuada. Recordemos que los estados propios del sistema deben venir etiquetados no solo por la energía sino también por las constantes del movimiento, es decir, por los autovalores de aquellos operadores

que conmutan con H . En nuestro caso el hamiltoniano puede escribirse de forma un poco esquemática como

$$H = H_0 + f(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

donde H_0 y $f(r)$ conmutan con todas las componentes de \mathbf{L} y \mathbf{S} , y por tanto con $\{\mathbf{L}^2, L_z, S^2, S_z\}$. No es muy difícil darse cuenta que el producto $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ no conmuta con ninguna componente de \mathbf{L} y \mathbf{S} . Por el contrario si que conmuta con sus longitudes al cuadrado, con J^2 y con J_z . En efecto,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 &= \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \\ &= \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \\ &= \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \end{aligned}$$

de donde

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

En definitiva, el nuevo hamiltoniano conmuta con $\{\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, J^2, J_z\}$. Por lo tanto utilizaremos como funciones de orden cero aquellas que ya son autoestados de estos operadores. Además la utilización de la base $|nl\frac{1}{2}jm\rangle$ facilita el cálculo de los elementos $\langle\phi|V^{s-o}|\phi\rangle$.

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle$$

y teniendo en cuenta que $s = \frac{1}{2}$

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle$$

Vamos a separar esta expresión según los posibles valores de l y de j . Cuando $l = 0, j = \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - 0 - \frac{3}{4} \right) \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

análogamente para $l \neq 0$ distinguimos los dos casos $j = l \pm \frac{1}{2}$. Respectivamente

$$\begin{aligned} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle &= \hbar^2 \frac{l}{2} \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle, \quad j = l + \frac{1}{2} \\ \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle &= -\hbar^2 \frac{l+1}{2} \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle, \quad j = l - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Estamos listos para calcular el elemento de matriz

$$\Delta E^{s-o} = \left\langle nl\frac{1}{2}jm \left| V^{s-o} \right| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle$$

puede tomar tres valores:

$$\begin{aligned} 0 & \quad l = 0 \\ \frac{Ze^2}{2m_e^2c^2} \frac{\hbar^2 l}{2} \langle nl \frac{1}{2} jm \mid \frac{1}{r^3} \mid nl \frac{1}{2} jm \rangle & \quad j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{Ze^2}{2m_e^2c^2} \hbar^2 \frac{l+1}{2} \langle nl \frac{1}{2} jm \mid \frac{1}{r^3} \mid nl \frac{1}{2} jm \rangle & \quad j = l - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

en función de los tres casos expuestos. El elemento de matriz del operador $1/r^3$ puede calcularse a partir de las propiedades de los CG, las de ortonormalización de los estados y la forma de las funciones radiales.

$$\left\langle nl \frac{1}{2} jm \mid \frac{1}{r^3} \mid nl \frac{1}{2} jm \right\rangle = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 l(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)}$$

Si partimos de los resultados anteriores, utilizamos las expresiones habituales para a_0 , E_I y α , y tomamos $m = m_e$, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (Z\alpha)^2 \frac{E_I}{n^3 (l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} &= -\frac{(Z\alpha)^2}{2} \frac{1}{n(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} E_n^0, \quad j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} (Z\alpha)^2 \frac{E_I}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right)} &= \frac{1}{2} (Z\alpha)^2 \frac{1}{nl \left(l + \frac{1}{2} \right)} E_n^0, \quad j = l - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

2.3.3. Término de Darwin: V^D

$$V^D = \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2} \nabla^2 V^c$$

No tiene análogo clásico y, por lo tanto, no se puede interpretar fácilmente. Utilizando que

$$\begin{aligned} \nabla^2 V^c &= \nabla^2 \left(-\frac{Ze^2}{r} \right) \\ &= -Ze^2 \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) \\ &= -Ze^2 (-4\pi \delta(\mathbf{r})) \\ &= 4\pi Ze^2 \delta(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

se tiene

$$V^D = \frac{\pi Ze^2 \hbar^2}{2m_e^2c^2} \delta(\mathbf{r})$$

Lo que nos interesa es la aproximación a primer orden de ΔE^D , para lo que hay que calcular el siguiente elemento de matriz

$$\begin{aligned}\Delta E^D &= \left\langle nl\frac{1}{2}jm \left| V^D \right| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle \\ &= \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \left\langle nl\frac{1}{2}jm \left| \delta(r) \right| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle \\ &= \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\phi_{n,l=0,m=0}(0)|^2 \delta_{l,0}\end{aligned}$$

La función de onda es un producto de una parte radial y otra angular

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_m^l(\Omega),$$

donde la parte radial se comporta del siguiente modo

$$R_{nl} \longrightarrow r^l \quad r \longrightarrow 0,$$

que no se anula en $r = 0$ sólo cuando $l = 0$. Utilizando las expresiones de las funciones $\phi_{n,0,0}(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{3/2}$, obtenemos

$$\Delta E^D = \frac{1}{2} \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 a_0^3 n^3} \delta_{l,0} = -\frac{(Z\alpha)^2}{n} E_n^0 \delta_{l,0}$$

2.3.4. Corrección total a la energía

La corrección total a la energía es la suma de las correcciones individuales que hemos venido estudiando. La expresión general

$$\Delta E = \Delta E^T + \Delta E^{s-o} + \Delta E^D$$

queda reducida a dos sumandos distintos según sea el valor de l :

1. para $l = 0$ (calcularemos explícitamente este caso en los problemas)

$$\Delta E = \Delta E^T + \Delta E^D$$

2. para $l \neq 0$

$$\Delta E = \Delta E^T + \Delta E^{s-o}$$

La corrección final a la energía no depende del valor de l , a pesar de que los diferentes sumandos sí dependían de dicho número cuántico. Tenemos

$$\begin{aligned}\Delta E_{nj} &= -\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) E_n^0 \\ &= \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)\end{aligned}$$

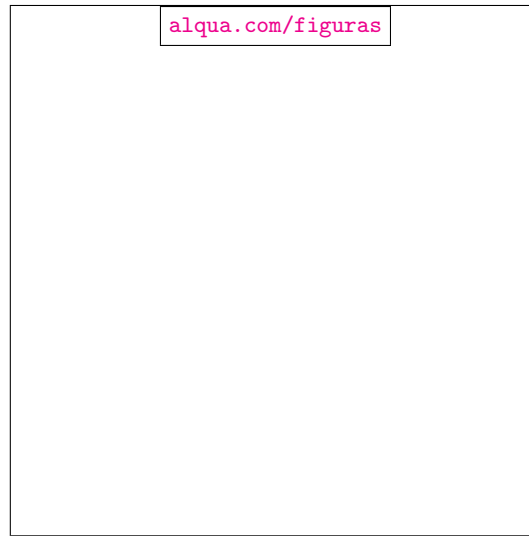


Figura 2.8: Espectro del H teniendo en cuenta la estructura fina. v. Woodgate p. 64. También Alonso p. 147

con lo que finalmente los niveles de un átomo hidrogenoide son

$$E_{nj} = E_n^0 \left(1 - \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) \right)$$

Algunos hechos importantes concernientes a la estructura fina son:

1. Las energías sólo dependen de n y de j . Por ejemplo, para $n = 2$ se tiene que los niveles de energía de $2s_{\frac{1}{2}}$ y $2p_{\frac{1}{2}}$ están degenerados (tienen el mismo j aunque tengan distinto l).
2. Las correcciones decrecen rápidamente como $\frac{1}{n^3}$.
3. En átomos hidrogenoides V^{s-o} , V^D y V^T son del mismo orden de magnitud. Sin embargo, en átomos multielectrónicos la interacción espín-órbita adquiere una mayor importancia relativa por lo que V^T y V^D se suelen despreciar.
4. El aspecto del espectro predicho para el H cuando se introducen estas correcciones es el que se muestra en la figura 2.8. La separación de energía que producen estos términos es minúscula, pues está en el orden de $0,1cm^{-1}$ y recordemos que $1eV \simeq 8066cm^{-1}$. Éste es el espectro que predice esencialmente la ecD, aunque el espectro experimental muestra algunas discrepancias (ver figura 2.9): se observa una separación entre los niveles $21\frac{1}{2}$ y $20\frac{1}{2}$ del orden de $0,03cm^{-1}$, descubierta por LAMB y RETHERFORD (1947) . En $n = 3$ hay una nueva separación ligerísima de $30\frac{1}{2}$ y



Figura 2.9: Espectro del H incluyendo estructura fina y efecto LAMB. v. Woodgate p.70

$31\frac{1}{2}$ y otra ya casi imperceptible entre $31\frac{3}{2}$ y $32\frac{3}{2}$. El efecto LAMB —así se llama— es explicado por la teoría cuántica de campos, y decrece con n y con l .

5. Existen efectos más pequeños, términos adicionales que dan cuenta de la *estructura hiperfina*⁽⁶⁾, que en lugar de ser del orden de $(Z\alpha)^2 E_n^0 \simeq 10^{-4} eV$ son del orden de $(Z\alpha^2) \frac{m_e}{Zm_\pi} E_n^0 \simeq 10^{-8} eV$. Su origen se encuentra en el hecho de que el núcleo es extenso y tiene un momento angular intrínseco (un protón tiene un radio de unos $0,5 fm$ y un espín $s_\pi = \frac{1}{2}$).

2.3.5. El efecto Zeeman anómalo

Volvamos a interesarnos por el problema de un átomo hidrogenoide sumergido en un campo externo estacionario y homogéneo. Admitiremos que el hamiltoniano que caracteriza al átomo aislado es

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + V^T + V^{s-o} + V^D,$$

y supondremos que conocemos sus autoestados y autoenergías (aunque en realidad solo los conocemos de forma aproximada). Los primeros los seguiremos denotando por $|nl\frac{1}{2}jm\rangle$. Al sumergir el átomo en un campo magnético según el eje z , $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$

$$H = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B = H_0 + W,$$

⁶las consecuencias derivadas de alguno de estos efectos se utilizan con éxito para determinar la concentración de Hidrógeno interestelar.

y la corrección a la energía en primer orden de teoría de perturbaciones es.

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \langle nljm | W | nljm \rangle \\
 &= \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle nljm | L_z + 2S_z | nljm \rangle \\
 &= \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle nljm | J_z + S_z | nljm \rangle \\
 &= \mu_B B m + \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle nljm | S_z | nljm \rangle
 \end{aligned}$$

El cálculo del segundo elemento de matriz requiere un poco de soltura en el manejo de la teoría del momento angular. Existe una expresión llamada fórmula de LANDÉ que relaciona los elementos de matriz de un operador vectorial (como \mathbf{S}) y los del momento angular total \mathbf{J} . Si \mathbf{V} es un operador vectorial sus elementos de matriz verifican

$$\langle nljm | V_\alpha | nljm \rangle = \frac{\langle nljm | \mathbf{V} \cdot \mathbf{J} | nljm \rangle}{\langle nljm | J^2 | nljm \rangle} \langle nljm | J_\alpha | nljm \rangle$$

En el caso que nos ocupa tenemos

$$\langle nljm | S_z | nljm \rangle = \frac{\langle nljm | \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} | nljm \rangle}{\hbar j(j+1)} m$$

con lo cual el problema se ha transformado en el de calcular los elementos del operador $\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$. Pero

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{S} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = \mathbf{S}^2 + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{S}^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2)$$

y por tanto

$$\langle nljm | S_z | nljm \rangle = \frac{1}{2} \frac{\hbar (j(j+1) - l(l+1) + s(s+1))}{j(j+1)} m$$

o

$$\langle nljm | S_z | nljm \rangle = \begin{cases} \frac{\hbar m}{2l+1} & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{\hbar m}{2l+1} & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

Así, las correcciones a la energía debidas a la inmersión en un campo homogéneo y estacionario son

$$\Delta E = \mu_B B m \left(1 \pm \frac{1}{2l+1} \right), \quad j = l \pm 1/2$$

Este resultado es muy interesante porque nos indica que la separación entre dos estados m y $m+1$ no es simplemente $\mu_B B$ sino

$$\Delta E = g_L(l, j) \mu_B B m$$



Figura 2.10: Niveles considerando el efecto ZEEMAN anómalo. v. [Gasiorowicz, p. 286].

donde g_L se denomina *factor de LANDÉ*. Algunos de sus valores son

$$\begin{aligned} l = 0 \quad j = \frac{1}{2} \quad g_L &= 2 \\ l = 1 \quad j = \frac{1}{2} \quad g_L &= \frac{2}{3} \\ l = 1 \quad j = \frac{3}{2} \quad g_L &= \frac{4}{3} \end{aligned}$$

2.3.6. Reglas de selección en transiciones electromagnéticas.

Resulta posible inducir cambios en el estado del sistema aplicando un campo electromagnético externo dependiente del tiempo. Si en el instante $t = 0$ en el que aplicamos el campo, el sistema se encuentra en uno de sus autoestados, que denotaré como $|i\rangle$, la probabilidad por unidad de tiempo de que el sistema sufra una transición (pase a encontrarse) al autoestado $|f\rangle$ es

$$\frac{dP_{i \rightarrow f}}{dt} = \frac{8\pi^2 e^2}{\hbar^2} |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2$$

Para llegar a esta expresión hemos realizado algunas aproximaciones entre las cuales podemos citar dos

- El campo aplicado es muy débil de manera que podemos aplicar teoría de perturbaciones

- Las longitudes de onda involucradas son muy grandes comparadas con el tamaño del sistema.

En ausencia de campo externo aplicado el sistema también sufre transiciones espontáneas en las que el estado inicial tiene mayor energía que el final. Este tipo de transiciones sólo pueden explicarse de forma natural dentro del marco de la teoría cuántica de campos. La probabilidad por unidad de tiempo asociada a este tipo de transiciones es

$$\frac{dP_{i \rightarrow f}}{dt} = \frac{8\omega_{fi}^3 e^2}{\hbar c^3} |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2$$

donde $\omega_{fi} = \frac{E_i - E_f}{\hbar}$. En cualquiera de los dos casos la probabilidad de transición por unidad de tiempo es proporcional al módulo cuadrado del elemento de matriz del vector \mathbf{r} . Si este elemento se anula la probabilidad de que ocurra la transición entre dichos estados es cero.

El cálculo explícito de estos elementos de matriz entre los estados $nljm$ del átomo de hidrógeno es extraordinariamente farragoso pero se llega a que son necesariamente cero si no se cumplen las condiciones siguientes

$$l_f \in \{l_i \pm 1\}, \quad j_f \in \{j_i, j_i \pm 1\}, \quad m_f \in \{m_i, m_i \pm 1\}$$

Podemos convencernos de que las reglas que afectan a los números cuánticos j y m son verdad utilizando otra vez la regla de LANDE.

$$\langle n_f l_f j_f m_f | \mathbf{r} | n_i l_i j_i m_i \rangle \propto \langle n_f l_f j_f m_f | J | n_i l_i j_i m_i \rangle$$

Ahora bien las componentes del operador J solo pueden conectar estados que tengan el mismo número cuántico j ó $j \pm 1$ y donde los números cuánticos m asociados a los estados inicial y final sólo pueden diferir a lo sumo en una unidad. Claro que el elemento de matriz también podría ser cero si el factor de proporcionalidad fuese cero, y es precisamente esto lo que justifica la tercera regla.

En definitiva, tenemos un conjunto de condiciones que deben satisfacer los números cuánticos de los estados involucrados en la transición para que la probabilidad de que la misma ocurra no sea cero. A este conjunto lo llamamos *reglas de selección*.

2.4. Problemas y ejercicios

2.4.1. Enunciados

1. [A] Estudie el efecto que tiene la aplicación de un campo magnético estacionario y homogéneo $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ sobre las líneas de emisión asociadas a la transición $n = 2 \rightarrow n = 1$. Suponga que el electrón no posee espín.
2. [A] Considere los subniveles 4f y 3d del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético estacionario y homogéneo. Demuestre que en la transición de una subcapa a otra tan sólo se observan tres líneas espectrales. Si el campo aplicado es de 0.5 T, ¿podremos resolverlas en un espectrómetro con resolución $10^{-11}m$?

3. [A] Un haz bien colimado de átomos de hidrógeno emerge de un horno en cuyo interior los átomos se encuentran en equilibrio a la temperatura T . Ésta es lo suficientemente baja, de modo que todos se encuentran en el estado fundamental. El haz entra en un imán de longitud l que genera un campo $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ con gradiente $\partial_z B$ ortogonal al haz. Cuando sale del imán aún recorre una distancia horizontal l' hasta llegar a la placa fotográfica. Demuestre que la distancia entre marcas en la placa es

$$D = \frac{\mu_B}{2kT} \partial_z B (l^2 + 2ll')$$

4. [A] Se hace pasar un haz de átomos de hidrógeno, provenientes de un horno que trabaja a una temperatura $T = 400K$, por un gran imán de longitud $X = 1m$. El gradiente característico del imán es de 10 Tesla/m. Calcule la deflexión transversal de un átomo del haz justo en el momento en que abandona el imán.
5. [A] Determine el gradiente de campo del imán de un STERN--GERLACH de unos 50cm de longitud, que es capaz de producir 1mm de separación entre las dos componentes de una haz de hidrógeno proveniente de un horno a $960^\circ C$.
6. [A] Verifique la relación $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}$ en el caso de un campo $\mathbf{B} = (0, 0, B)$.
7. [T*] Supongamos que una partícula de carga q y masa m se mueve en una órbita circular de radio r . Su desplazamiento sobre la órbita es equivalente a una corriente eléctrica. Determine la relación que existe entre el momento magnético asociado a dicha corriente y el momento angular de la partícula.
8. [T] Demuestre que los estados $|lsjm\rangle$ son autoestados de L^2 y S^2 .
9. [T*] Demuestre que la corrección a la energía causada por V^T es, a primer orden de teoría de perturbaciones:

$$\Delta E^T = -\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} E_n^0 \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right)$$

10. [T] Verifique para $l = 0$ que la suma de las tres correcciones $\Delta E^T + \Delta E^{s-o} + \Delta E^D$ da lugar a la expresión dada en la teoría.
11. Estudie el efecto de los términos de estructura fina en la transición $n = 2 \rightarrow n = 1$.
12. [TS*] Justifique que el hamiltoniano asociado a una partícula de masa m y carga q , en interacción con un campo electromagnético externo, viene dado por

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi$$

Figura 2.11: Diagrama de niveles de 3d y 4f sin considerar el espín del electrón.

2.4.2. Algunas soluciones

Problema 2

Al aplicar el campo la situación será aproximadamente la que se muestra en la figura. Vemos en el diagrama cuales son las transiciones permitidas en virtud de las reglas de selección. Como mucho, de uno de los estados de $n = 4$ puede haber 3 transiciones a estados del nivel $n = 3$. En efecto, desde un estado puedo acceder

$$|43m\rangle \longrightarrow |32m + \Delta m\rangle$$

con $\Delta m = 0, \pm 1$. Como en presencia de un campo \mathbf{B} los estados anteriores poseen energías diferentes los fotones emitidos están caracterizados por diferentes longitudes de onda. Las energías de los fotones emitidos son

$$\begin{aligned} \Delta E_{m,\Delta m} &= \left(-\frac{E_I}{4^2} + \mu_B B m \right) - \left(-\frac{E_I}{3^2} + \mu_B B (m + \Delta m) \right) \\ &= \frac{7}{144} E_I - \mu_B B \Delta m \end{aligned}$$

Las energías de los fotones son una constante más un término que depende de la diferencia del número m entre el estado inicial y el final. Puesto que Δm puede tomar a lo sumo, 3 valores, observaremos, a lo sumo, 3 fotones diferentes.

Como las energías dependen de Δm vamos a etiquetar las longitudes de onda de los fotones correspondientes como $\lambda_{\Delta m}$.

$$\lambda_{\Delta m} = \pi \frac{hc}{\Delta E_{\Delta m}} = 2\pi \frac{\hbar c}{\frac{7}{144} E_I - \mu_B B \Delta m}$$

Figura 2.12: El dibujo del problema. Al eje a lo largo del cual se monta el experimento lo llamaremos y . El vertical es z y hacia fuera del papel viene x .

el término en Δm en el denominador es muy pequeño así que está justificado hacer un desarrollo en serie:

$$\lambda_{\Delta m} = \frac{2\pi\hbar}{\frac{7}{144}E_I} \frac{1}{1 - \frac{\mu_B B m}{\frac{7}{144}E_I}} \approx \frac{288}{7} \frac{\hbar c}{E_I} \left(1 + \frac{144\mu_B B \Delta m}{7E_I} \right)$$

Calculamos la diferencia entre las longitudes de onda de un fotón y otro en valor absoluto (porque no sabemos cuál es mayor).

$$\begin{aligned} |\lambda_1 - \lambda_0| &= \frac{288\pi}{7} \frac{\hbar c}{E_I} \left(\frac{144\mu_B B}{7E_I} \right) \\ &= 2\pi\hbar c \left(\frac{144}{7E_I} \right)^2 \mu_B B \end{aligned}$$

haciendo números

$$|\lambda_1 - \lambda_0| = 0,82\text{\AA} > 0,1\text{\AA}$$

por lo tanto la diferencia entre las longitudes de onda de uno y otro es claramente detectable usando el espectrómetro a nuestra disposición.

Problema 3

Velocidad de salida de los átomos

$$\mathbf{v} = v_y \mathbf{j}$$

fuerza que actúa sobre ellos

$$F_z = -g_s \mu_B \partial_z B m_s$$

puede tomar dos valores, según sea $m_s = \pm \frac{1}{2}$. A esa fuerza pueden corresponder las aceleraciones

$$a_z = \frac{F_z}{M} = \frac{F_z}{m_\pi + m_e} = \pm \frac{\mu_B}{2M} \partial_z B$$

el desplazamiento respecto a la horizontal, a la salida del imán, es

$$d_{\pm} = \frac{1}{2} a_z t^2 = \pm \frac{\mu_B \partial_z B}{4M} t^2$$

Figura 2.13: $\frac{dn}{dv_y} [v_y]$

el tiempo de vuelo dentro del imán es $t = \frac{l}{v_y}$

$$d_{\pm} = \pm \frac{\mu_B \partial_z B}{4M} \frac{l^2}{v_y^2}$$

fuera del imán el movimiento será rectilíneo, con $v_z = a_z t = \frac{\mu_B \partial_z B}{M} \frac{l}{v_y}$. La separación vertical del punto de salida del imán, en el punto de impacto, será

$$d'_{\pm} = v_z t' = \frac{\mu_B \partial_z B}{M} \frac{ll'}{v_y^2}$$

finalmente, $D_+ = d_+ + d'_+$ y $D_- = d_- + d'_-$ y $D = D_+ - D_-$.

Lo que distingue este problema de uno de primer curso es que

1. Hay que saber la expresión para la fuerza cuantizada
2. Para estimar la v_y hay que conocer la distribución de velocidades de MB. La velocidad más probable (mp) dentro del horno es

$$v_y|_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{M}}$$

de ahí que

$$D = \frac{\mu_B \partial_z B}{2kT} (l^2 + 2ll')$$

corresponda a la mancha más intensa, aunque es verdad que estará rodeada de manchas que se deben a la dispersión de velocidades de los átomos en el horno. Sabemos que en el experimento de verdad hay una extensión según el eje x de la mancha, debido al pequeño $\partial_x B$ que es inevitable.

Figura 2.14: La espira está en el plano xy ; el momento de la cantidad de movimiento y el momento magnético son colineales con el vector \mathbf{k} .

Problema 4

Utilizamos la expresión obtenida en el problema anterior

$$\begin{aligned}\partial_z B &= 10 \frac{T}{m} \\ kT &= 3,452 \times 10^{-2} eV \\ D &= 0,84 cm\end{aligned}$$

El exSG cabe en una mesa de escritorio, puesto que con una longitud de $1m$ la separación entre impactos es ya apreciable.

Problema 5

$$\begin{aligned}D &= \frac{\mu_B}{2kT} \partial_z B l^2 \\ \partial_z B &= \frac{2kTD}{\mu_B l^2} \\ &\simeq 1463 \frac{G}{cm}\end{aligned}$$

Problema 7

Sea la situación que se muestra en la figura. El momento magnético asociado a la espira es

$$\mathbf{M} = \frac{iS}{c} \mathbf{k}$$

donde i es la intensidad de corriente y S es el área de la superficie encerrada por la espira

$$\begin{aligned}i &= q \frac{v}{2\pi r} \\ S &= \pi r^2\end{aligned}$$

de donde $\mathbf{M} = \frac{q}{2c}rv\mathbf{k}$. Por otro lado, $\mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} = mrv\mathbf{k}$ con lo que se llega al resultado que se buscaba:

$$\mathbf{M} = \frac{q}{2mc}\mathbf{l}$$

Este resultado es completamente general (es decir, vale en la Física Cuántica). El momento magnético de una partícula sin espín es directamente proporcional al momento de la cantidad de movimiento. En los casos simples en los que el momento lineal coincide con la cantidad de movimiento (ausencia de campo externo), el momento magnético es proporcional al momento angular. Si

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$$

entonces $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ y $\mathbf{M} = \frac{q}{2mc}\mathbf{L}$. Pero si sumergimos la partícula en un campo externo, entonces

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}$$

y en particular para un cem estacionario y razonablemente homogéneo

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} - \frac{q}{2c}\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}$$

y entonces $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} = \mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} - \frac{q}{2c}\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B})$. El momento de la cantidad de movimiento (a no confundir con el momento lineal) es

$$\mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} = \mathbf{L} + \frac{q}{2c}\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B})$$

de donde se extrae la siguiente expresión para el momento magnético en presencia de un cem externo (estacionario y homogéneo)

$$\begin{aligned}\mathbf{M} &= \frac{q}{2mc}\mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} \\ &= \frac{q}{2mc}\left(\mathbf{L} + \frac{q}{2c}\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B})\right) \\ &= \frac{q}{2mc}\mathbf{L} + \frac{q^2}{4mc^2}\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}) \\ &= \frac{q}{2mc}\mathbf{L} + \frac{q^2}{4mc^2}\left((\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\mathbf{r} - r^2\mathbf{B}\right)\end{aligned}$$

el segundo término es muy pequeño, pero no conviene perder de vista la diferencia entre \mathbf{l} y \mathbf{L} y que \mathbf{M} es proporcional a la primera de estas cantidades.

La energía de interacción entre el campo externo y el momento \mathbf{M} se escribe como la integral curvilínea

$$W = - \int_0^{\mathbf{B}} \mathbf{M}(\mathbf{B}') \cdot d\mathbf{B}' = -\frac{q}{2mc}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} - \frac{q^2}{8mc^2}\left((\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})^2 - r^2\mathbf{B}^2\right)$$

Problema 9

Reexpresamos el potencial:

$$V^T = -\frac{1}{8} \frac{\mathbf{P}^4}{m_e^3 c^2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m} \right)^2$$

El hamiltoniano no perturbado es

$$H_0 = T + V^c = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V^c \rightarrow \frac{\mathbf{P}^2}{2m} = (H_0 - V^c) \rightarrow \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m} \right)^2 = (H_0 - V^c)^2$$

entonces, y adoptando la notación $|nl\frac{1}{2}jm\rangle = |\xi\rangle$ para aligerar las expresiones:

$$\begin{aligned} \Delta E^T &= \langle \xi | V^T | \xi \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \langle \xi | (H_0 - V^c)^2 | \xi \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \langle \xi | H_0^2 + (V^c)^2 - H_0 V^c - V^c H_0 | \xi \rangle \end{aligned}$$

como $\langle \xi | H_0 V^c | \xi \rangle = E_n^0 \langle \xi | V^c | \xi \rangle$ se tiene

$$\begin{aligned} \Delta E_T &= -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \langle \xi | (E_n^0)^2 + (V^c)^2 - 2V^c E_n^0 | \xi \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \left((E_n^0)^2 - 2E_n^0 \langle \xi | V^c | \xi \rangle + \langle \xi | (V^c)^2 | \xi \rangle \right) \end{aligned}$$

que depende de dos elementos de matriz que calculamos a continuación:

$$\begin{aligned} \langle \xi | V^c | \xi \rangle &= -Ze^2 \left\langle \xi \left| \frac{1}{r} \right| \xi \right\rangle \\ &= -Ze^2 \int dr r^2 R_{nl}^2(r) \frac{1}{r} \\ &= -\frac{Z^2 e^2}{n^2 a_0} \\ \langle \xi | (V^c)^2 | \xi \rangle &= (Ze^2)^2 \int dr r^2 R_{nl}^2(r) \frac{1}{r^2} \\ &= \frac{(Ze)^4}{n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right) a_0^2} \end{aligned}$$

teniendo en cuenta que

$$\frac{(Ze)^2}{a_0} = \frac{(Ze)^2}{\frac{\hbar^2}{me^2}} = (Z\alpha)^2 mc^2 = 2E_I = -2n^2 E_n^0$$

y como $E_n^0 = -\frac{Z^2 E_I}{n^2} = -\frac{(Z\alpha)^2 mc^2}{2n}$ reescribimos los productos escalares:

$$\begin{aligned}\langle \xi | \mathcal{V}^c | \xi \rangle &= 2E_n^0 \\ \langle \xi | (\mathcal{V}^c)^2 | \xi \rangle &= \frac{4n (E_n^0)^2}{(l + \frac{1}{2})}\end{aligned}$$

y, por fin

$$\begin{aligned}\Delta E^T &= -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \left((E_n^0)^2 - 4 (E_n^0)^2 + \frac{4n (E_n^0)^2}{l + \frac{1}{2}} \right) \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} E_n^0 \left(-3 + \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} \right) E_n^0 \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \left(-\frac{(Z\alpha)^2 mc^2}{2n^2} \right) \left(-3 + \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} \right) E_n^0 \\ &= -\left(\frac{m}{m_e} \right)^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right) E_n^0\end{aligned}$$

si consideramos $\frac{m}{m_e} \simeq 1 - 5 \times 10^{-4} Z^{-1} \simeq 1$ podemos dejarlo en

$$\Delta E^T \simeq -\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right) E_n^0$$

estamos listos para afrontar el problema 10.

3 Partículas idénticas

3.1. Introducción

3.1.1. Planteamiento del problema

Partículas idénticas son aquellas que tienen iguales todas sus propiedades y características físicas tales como masa, carga, espín, etc (nuevas propiedades que aún no has sido introducidas en este curso).

El problema esencial que se plantea al trabajar con partículas idénticas es determinar si son distinguibles o no. Dicho de otra manera, si podemos asociarles etiquetas alfanuméricas. En el primer caso será posible distinguir las coordenadas, momentos, espines de estas partículas en cualquier función en la que intervengan. Podremos entonces trabajar con una función de onda de argumentos bien etiquetados: $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ y el estudio de sistemas constituidos por varias partículas idénticas, aunque más farragoso, no contendrá aspectos esencialmente nuevos. Si, por el contrario, resulta que son indistinguibles no podemos hablar sin más de la función $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ y nos enfrentamos a un problema verdaderamente nuevo al que tendremos que dar solución.

3.1.2. Partículas clásicas

Consideremos brevemente el problema de partículas idénticas en mecánica clásica. En este paradigma posición y momento son simultáneamente determinables para todo t con precisión arbitraria y sin perturbar el sistema. Por lo tanto el experimental puede trazar las trayectorias que siguen las partículas sin ninguna ambigüedad, y si éste es el caso, también puede asociarles etiquetas. Tomemos en consideración la situación ilustrada en la figura. Dos partículas poseen momentos opuestos en el instante inicial $t = 0$ y asintóticamente alcanzan un estado en el que los momentos finales se han modificado, debido al proceso de interacción que han experimentado, pero siguen siendo opuestos por conservación del momento total del sistema. Si en $t = 0$ asociamos la etiqueta 1 a la partícula de la izquierda y 2 a la de la derecha, ¿podremos saber quienes son 1 y 2 en el instante final?. Como en la mecánica clásica podemos medir sucesivamente la posición de una partícula sin perturbar el estado del sistema también podremos trazar, a medida que el tiempo avanza, la trayectoria de cada una de las dos partículas, y por tanto distinguir entre los dos casos que se dan en la figura.

Existe, no obstante, una cierta ambigüedad en la elección de las etiquetas. Si un observador llama 1 a una de las partículas, otro puede asociarle la etiqueta 2. Sin embargo, esta ambigüedad no afecta al valor de las magnitudes físicas puesto que todas ellas son

Figura 3.1: Hay dos partículas que convergen (iniciales) y un tiempo después dos que divergen (finales). ¿Podemos saber qué pasó entre medias?. Hay dos casos posibles en lo que concierne a la identificación de las partículas, que se muestran en las figuras de debajo.

Figura 3.2: Hasta t_0 podemos añadir etiquetas, y en t_0 las pierden para inmediatamente después recuperarlas. Con un instrumento más exacto puedo anular la indistinguibilidad en t_0 .

simétricas bajo el intercambio de coordenadas. En efecto, para cualquier magnitud física Q dependiente de las coordenadas, momentos, etc. se verifica que :

$$Q(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) = Q(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$$

Obsérvese que el problema de la indistinguibilidad no se plantea nunca en la mecánica clásica sean las partículas idénticas o no.

Existe un caso, bastante académico, para el que aparece un pequeño problema. Este caso singular corresponde a dos partículas idénticas puntuales que coinciden exactamente en el mismo punto del espacio en un instante t_0 , instante en el que son indistinguibles. Posteriormente, las dos trayectorias se distinguen perfectamente y podemos asociarles nuevamente etiquetas. Por supuesto que aparece nuevamente la ambigüedad sobre a quien asociarle la etiqueta 1 (o 2), pero ello no tiene consecuencia alguna en el valor de las distintas cantidades físicas (energía, momento lineal total, etc.) del sistema debido a la simetría de las mismas bajo intercambio de etiquetas. De todas formas se trata de un problema extraordinariamente académico. Sabemos, por ejemplo, que el potencial efectivo de COULOMB en una dimensión tiene una forma tal que para cualquier $E > 0$ existe un r_0 (*parámetro de impacto*) que nos da la distancia de máxima aproximación de las dos partículas. Es decir, éstas no pueden situarse a una distancia menor que r_0 y en consecuencia

Figura 3.3: Se representan función de onda ψ_1 y ψ_2 normalizadas y con probabilidad significativa sólo en una pequeña región (el solapamiento de las dos funciones de onda es cero).

Figura 3.4: Merced a la evolución guiada por el potencial atractivo, los dos paquetes se ensanchan y aparece solapamiento.

nunca se encontrarán en le mismo punto del espacio⁽¹⁾

3.1.3. Partículas cuánticas

Como vamos a ver inmediatamente la situación cambia radicalmente en la mecánica cuántica donde el estado del sistema no viene dado por las posiciones y velocidades de las partículas, si no por su función de onda. Para simplificar la discusión consideremos dos partículas idénticas, inicialmente muy alejadas la una de la otra y cada una de ellas descrita por su paquete de ondas (figura 3.3). En esta situación existen dos regiones del espacio claramente separadas, esto es, sin solapamiento, en cada una de las cuales existe probabilidad uno de encontrar una partícula. Dado que las dos regiones de probabilidad no nula aparecen claramente separadas, podemos distinguir las dos partículas. No podemos hablar de trayectorias, como en la mecánica clásica, sino de regiones distinguibles y por lo tanto etiquetables.

Supongamos que las dos partículas forman un estado ligado bajo la acción de un cierto potencial atractivo, es decir, la energía total del sistema es $E < 0$. Debido al caracter atractivo del potencial, los dos paquetes de ondas (partículas) se mueven hacia el centro del mismo a la vez que se ensanchan y, finalmente las dos regiones de probabilidad comienzan a solaparse. El problema de la distinguibilidad se plantea cuando los dos paquetes de onda se solapan apreciablemente. Podemos, en general, determinar la probabilidad de encontrar una partícula, pero no *saber cuál* de las dos *partículas es*, ya que a esa amplitud de probabilidad contribuyen ambos paquetes de onda. Como son idénticas, no hay criterios

¹En la práctica r_0 puede ser tan pequeño que nuestro instrumento de medida no sea capaz de resolverlo y parecerá que las dos partículas se superponen.

Figura 3.5: Partículas como regiones de probabilidad. Detectores formando un ángulo θ con el eje x por el que convergen las partículas.

para diferenciar cuál se ha encontrado. Además, como $E < 0$ las dos partículas forman un sistema ligado y quedan atrapadas en la zona donde el potencial toma valores apreciables, que normalmente suele ser pequeña. Así el solapamiento continua siendo alto de forma indefinida.

Otro ejemplo que describiremos más cualitativamente, si cabe, es el proceso de dispersión de dos partículas idénticas en mecánica cuántica. En el momento inicial $t = 0$, las dos partículas vienen descritas igual que antes por sus paquetes de onda, aunque en la práctica se trabaje con ondas planas. Argumentos muy generales utilizados con la ecS permiten deducir que la función de onda lejos de la zona de interacción (donde se emplazan los detectores) es de la forma

$$f(\Omega) \frac{\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{r},$$

y por tanto la densidad de partículas va como $\frac{f(\Omega)^2}{r^2}$. En la práctica la región de probabilidad no nula forma un frente de onda (que en la figura hemos supuesto que es esférico) y al llegar a los detectores es absolutamente imposible diferenciar entre las partículas.

3.2. Sistemas de dos partículas idénticas

En esta sección estudiaremos como influyen las ideas anteriores en la función de onda de un sistema formado por dos partículas idénticas. Denotaremos esta función de forma simplificada como

$$\psi(1, 2, t)$$

donde $1 \doteq \{\mathbf{r}_1, S_{1z}, \dots\}$ y $2 \doteq \{\mathbf{r}_2, S_{2z}, \dots\}$ son en sentido amplio las coordenadas de cada partícula. Obsérvese que se presenta la siguiente contradicción: por un lado indistinguibilidad no permite asociar etiquetas a las coordenadas de las partículas, pero por otro las necesitamos para poder construir funciones multivariable. Existen caminos diversos para sortear este problema que conducen al mismo resultado.

3.2.1. Afirmación fuerte

Una forma de proceder consiste en afirmar que la permutación de las coordenadas de las dos partículas que forman el sistema no modifican el estado del mismo. Por lo tanto $\psi(1, 2, t)$ y $\psi(2, 1, t)$ caracterizan exactamente el mismo estado del sistema. Por ello debe cumplirse que

$$\psi(2, 1, t) = e^{i\alpha} \psi(1, 2, t),$$

es decir, la diferencia entre ambas funciones de onda es una fase global. Entonces

$$\psi(2, 1, t) = e^{i\alpha} \psi(1, 2, t) = e^{i\alpha} (e^{i\alpha} \psi(2, 1, t)) = (e^{i\alpha})^2 \psi(2, 1, t),$$

o sea

$$(e^{i\alpha})^2 = 1 \rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1$$

Esta forma de introducir en el formalismo de la FC la indistinguibilidad conduce a que el intercambio de los argumentos de la función de onda produce, a lo sumo, un cambio de signo. Según estos argumentos, la función de onda del sistema solo puede ser simétrica o antisimétrica. Se trata de una conclusión extraordinariamente fuerte y debemos preguntarnos ahora si es compatible con la experiencia. La respuesta es afirmativa. *Todos los resultados experimentales conocidos hasta el presente son consistentes con el hecho de que la función de onda sea simétrica o antisimétrica bajo el intercambio de coordenadas.*

No menos importante es que el carácter de la función de onda (su simetría o antisimetría ante el intercambio de coordenadas) sólo depende del espín que poseen las partículas del sistema. En concreto tenemos:

1. *Fermiones*, partículas de espín semientero que tan sólo poseen estados antisimétricos.
2. *Bosones*, partículas de espín entero que sólo poseen estados simétricos.
3. No existen estados de simetría mezclada.

3.2.2. Afirmación débil

El argumento que conduce a la invariancia del estado bajo el intercambio de las coordenadas de dos partículas idénticas a partir de su indistinguibilidad, es en realidad falso. Lo único que realmente podemos deducir es que dicho intercambio no puede dar lugar a diferencias observables. En concreto, los posibles resultados de cualquier medida deben permanecer inalterados.

Sea \mathcal{P}_{12} el operador que al actuar sobre un estado intercambia todas las coordenadas asociadas a las dos partículas.

$$\mathcal{P}_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1)$$

Algunas propiedades de este operador son

3 Partículas idénticas

1.

$$\begin{aligned} P_{12}^2 &= 1 \rightarrow P_{12} = P_{12}^{-1}, \\ P_{12}^2 \psi(1, 2) &= P_{12}(P_{12}\psi(1, 2)) \\ &= P_{12}\psi(2, 1) = \psi(1, 2) \end{aligned}$$

2. $P_{12}^\dagger = P_{12}^{-1}$ (sin demostración).

3. $P_{12}^\dagger \mathcal{O}(1, 2) P_{12} = \mathcal{O}(2, 1)$, donde \mathcal{O} es un operador cualquiera que depende (en general) de las coordenadas de las dos partículas.

La demostración de esta propiedad requiere estudiar los elementos de matriz del operador entre estados ϕ, ψ cualesquiera. Así

$$\langle \phi | \mathcal{O} | \psi \rangle = \int d1 d2 \phi^*(1, 2) \mathcal{O}(1, 2) \psi(1, 2)$$

y

$$\langle P_{12} \phi | \mathcal{O} | P_{12} \psi \rangle = \int d1 d2 \phi^*(2, 1) \mathcal{O}(1, 2) \psi(2, 1) = \int d1 d2 \phi^*(1, 2) \mathcal{O}(2, 1) \psi(1, 2).$$

Ahora bien

$$\langle P_{12} \phi | \mathcal{O} | P_{12} \psi \rangle = \langle \phi | P_{12}^\dagger \mathcal{O} P_{12} | \psi \rangle = \int d1 d2 \phi^*(1, 2) \left(P_{12}^\dagger \mathcal{O}(1, 2) P_{12} \right) \psi(1, 2),$$

y puesto que esto es cierto para cualquier par de función de onda llegamos a la identidad superior entre operadores.

Como decíamos al principio los resultados de cualquier medida no deben verse alterados porque realicemos un intercambio de coordenadas. Por tanto para cualquier estado $|\psi\rangle$ debe cumplirse que

$$\langle \psi | \mathcal{O} | \psi \rangle = \langle \psi | P_{12}^\dagger \mathcal{O} P_{12} | \psi \rangle \rightarrow \mathcal{O}(1, 2) = P_{12}^\dagger \mathcal{O}(1, 2) P_{12} = \mathcal{O}(2, 1),$$

es decir, que el observable sea simétrico bajo el intercambio de todas las coordenadas de las dos partículas. Esta es la primera gran consecuencia de la indistinguibilidad, que en la práctica no produce un gran efecto porque las magnitudes físicas (clásicas) suelen poseer esta propiedad.

Por otro lado la energía (el hamiltoniano) es un observable y debe cumplir que

$$P_{12}^\dagger H P_{12} = H \rightarrow [H, P_{12}] = 0,$$

lo que automáticamente nos lleva a que los autoestados del hamiltoniano también los son del operador de permutación, o a que los autoestados de \mathcal{H} vienen etiquetados con los

3.3 Caso general. Postulado de simetrización

autovalores de P_{12} . Ahora bien, este operador solo posee dos autovalores $\lambda = \pm 1$ ya que $P_{12}^2 = 1$. En efecto, sea $\phi(1, 2)$ una de sus autofunciones, es decir

$$P_{12}\phi(1, 2) = \lambda\phi(1, 2)$$

$$\phi(1, 2) = P_{12}^2\phi(1, 2) = \lambda P_{12}\phi(1, 2) = \lambda^2\phi(1, 2) \rightarrow \lambda = \pm 1$$

Por lo tanto las autofunciones del operador de permutación deben ser simétricas ó antisimétricas ya que

$$\phi(2, 1) = P_{12}\phi(1, 2) = \pm\phi(1, 2),$$

y según toda la argumentación anterior también lo deben ser las del hamiltoniano. Esto no plantea dificultad ya que si $\psi(1, 2)$ es autofunción de H con autovalor E ,

$$\mathcal{H}(1, 2)\psi(1, 2) = E\psi(1, 2),$$

también se cumple que

$$\mathcal{H}(2, 1)\psi(2, 1) = \mathcal{H}(1, 2)\psi(2, 1) = E\psi(2, 1),$$

o en general

$$\mathcal{H}(1, 2)(a\psi(1, 2) + b\psi(2, 1)) = E(a\psi(1, 2) + b\psi(2, 1)).$$

Cualquier combinación lineal de $\psi(1, 2)$ y $\psi(2, 1)$ es autofunción con energía E . Indistinguibilidad impone que sólo dos de ellas son físicamente aceptables: la simétrica y la antisimétrica⁽²⁾.

$$\begin{aligned}\psi^{(S)}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(1, 2) + \psi(2, 1)) \\ \psi^{(A)}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(1, 2) - \psi(2, 1))\end{aligned}$$

Las consecuencias asociadas a la indistinguibilidad de las partículas idénticas llegan hasta aquí. En principio nada impediría que en un mismo sistema de partículas idénticas coexistiesen los dos tipos de solución. La experiencia demuestra que esto no ocurre; el estado fundamental del átomo de helio no está degenerado, por ejemplo. Un sistema viene caracterizado solo por estados de una clase y ésta viene determinada única y exclusivamente por el espín de las partículas.

3.3. Caso general. Postulado de simetrización

Postulamos las propiedades de la función de onda que caracteriza un sistema de $N > 1$ partículas idénticas. $\forall 1 \leq i, j \leq N$, tenemos

$$\psi(1, 2, \dots, i-1, \mathbf{i}, i+1, \dots, j-1, \mathbf{j}, j+1, \dots, N) = \psi(1, 2, \dots, i-1, \mathbf{j}, i+1, \dots, j-1, \mathbf{i}, j+1, \dots, N)$$

²Nótese que las fases internas de una fdo son esenciales. Cambiar o eliminar dichas fases significa cambiar radicalmente la naturaleza de dicha fdo. Por el contrario las fases globales son irrelevantes y pueden ser eliminadas de la fdo sin afectar a ningún proceso de medida.

3 Partículas idénticas

para los bosones y

$$\psi(1, 2, \dots, i-1, \underline{i}, i+1, \dots, j-1, \underline{j}, j+1, \dots, N) = -\psi(1, 2, \dots, i-1, \underline{j}, i+1, \dots, j-1, \underline{i}, j+1, \dots, N)$$

para los fermiones. En estas expresiones la negrita subraya las etiquetas que se intercambian. Las dos relaciones anteriores constituyen el *postulado de (anti)simetrización de la función de onda*. En el caso de los fermiones se le llama también principio (fuerte) de exclusión de PAULI. Este postulado tiene validez general excepto en unos pocos casos, entre los que destacaremos

- cuando las partículas se encuentran muy alejadas y sus paquetes de onda jamás solapan.
- cuando inicialmente las dos partículas tienen proyecciones de su espín opuestas y la interacción entre ellas no modifica este hecho, lo cual permite considerarlas como distinguibles.

Podemos escribir el postulado de forma más compacta como

$$\psi(1, 2, \dots, N, t) = (\pm 1)^{\mathcal{N}_p} \psi(i_1, i_2, i_3, \dots, i_N, t)$$

donde $\{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N\}$ es una permutación de la secuencia $\{1, 2, 3, \dots, N\}$ y \mathcal{N}_p es el número de transposiciones de dos índices necesarias para pasar de una a otra.

Ejemplo $\{1, 2, 3\} \rightarrow \{3, 1, 2\}$ se puede escribir como $\{1, 2, 3\} \rightarrow \{3, 2, 1\} \rightarrow \{3, 1, 2\}$ (dos transposiciones). Es decir, que

$$\psi(1, 2, 3) = (\pm 1)^2 \psi(3, 1, 2)$$

que también se puede hallar efectuando las dos transposiciones una después de otra según la regla particular para una transposición escrita más arriba.

Una función de onda que no satisface los requisitos anteriores es errónea excepto que nos encontremos en uno de los pocos casos en los que el postulado no se aplica. Aunque en la mecánica cuántica la (anti)simetrización de la función de onda se ha introducido como un postulado, en la Teoría Cuántica de Campos surge como un teorema conocido como *teorema espín-estadística*.

Principio débil de exclusión de Pauli Determinemos la probabilidad de que dos fermiones se encuentren en la misma posición \mathbf{r} y con proyección del espín S_z . La función de onda verifica que

$$\psi(\mathbf{r}, S_z; \mathbf{r}, S_z; t) = -\psi(\mathbf{r}, S_z; \mathbf{r}, S_z; t) = 0$$

y, en consecuencia, la probabilidad de dicho suceso es cero. La afirmación de que es imposible encontrar dos fermiones idénticos en la misma posición, con la misma proyección del espín se conoce con el nombre de forma débil del principio de exclusión. Éste mismo principio se puede enunciar de otra forma cuando consideramos función de onda determinantes⁽³⁾ que introduciremos a continuación.

³Esto ocurre normalmente en física atómica o molecular

La forma débil del principio de exclusión introduce una pregunta bastante interesante. De acuerdo con lo que hemos estudiado hasta ahora no hay ninguna restricción para que dos bosones con la misma proyección del espín (y quizá otros números cuánticos iguales) se sitúen en el mismo punto del espacio \mathbf{r} . ¿Se trata de una situación realista o un artefacto de la teoría? . De todas formas no existe capacidad experimental (técnica) para distinguir esta situación de otra en la que las dos partículas se encuentran infinitesimalmente cerca. Tened en cuenta que un experimento no determina nunca $|\psi(\mathbf{r})|^2$, sino

$$\overline{|\psi(\mathbf{r})|^2} \Delta \mathbf{r}$$

es decir el valor medio de la densidad de probabilidad en una región muy pequeña, pero finita.

3.4. Zoología

3.4.1. Partículas fundamentales

Llamamos así a aquellas partículas que son puntuales y por tanto no tienen estructura interna, esto es que no están compuestas de otras (al menos con el grado de conocimiento actual). Distinguimos entre aquellas partículas que son los ladrillos básicos de toda la materia conocida y las partículas portadoras, que transmiten las diversas interacciones. Las primeras son siempre fermiones con espín $s = 1/2$. En la tabla 3.1 sólo hemos incluido la mitad ya que faltan las antipartículas correspondientes donde cada una de ellas posee todas sus características físicas iguales a las de su partícula excepto la carga eléctrica, que resulta ser opuesta. Tampoco aparece su clasificación en tres familias ni se detallan todos los números cuánticos que son necesarios para su perfecto etiquetado.

Las partículas portadoras conocidas son todos los bosones de espín $s = 1$. El gravitón que aún no ha sido detectado posee sin duda espín $s = 2$. Algunas de estas partículas, como el fotón, no poseen masa, otras como los gluones son capaces de interactuar consigo mismas, etc.⁽⁴⁾

3.4.2. Partículas compuestas

Las partículas compuestas se comportan como fermiones o como bosones, según sea su espín, en procesos en los que su estructura interna es irrelevante. Por ejemplo, un sistema formado por dos *positronios* (átomo exótico y de vida extraordinariamente breve formado por un electrón y un positrón y cuyo espín es $s = 0$) puede funcionar como dos partículas fundamentales que se comportan como bosones si las partículas individuales de un positronio no “ven” a las de otro. Otro ejemplo es el de los átomos de He. A energías típicas de

⁴A diferencia de lo que ocurre con las ondas electromagnéticas que son fáciles de detectar y de generar, hasta ahora no ha sido posible detectar ondas gravitacionales. De la misma manera que las ecuaciones del electromagnetismo predecían la existencia de ondas electromagnéticas ya antes de ser observadas, la relatividad general predice la existencia de este tipo de ondas y la partícula asociada a este campo debe poseer espín dos.

Directorio de partículas fundamentales		
Fermiones	Quarks (s=1/2)	u, d, s, c, b, t
	Leptones (s=1/2)	$e^-, \nu_e, \mu^-, \nu_\mu, \tau^-, \nu_\tau$
Bosones	s=1	$\gamma(\text{ED}), Z^0(\text{ED}), W^\pm(\text{ED}), g(\text{F})$
	s=2	G(GR)

Cuadro 3.1: Partículas elementales conocidas (exceptuando el gravitón). Todos los fermiones tienen su antipartícula correspondiente. Algunas partículas se conocen simplemente como una letra: *quarks* u y d, bosones Z^0 y W^\pm . Otras tienen nombre propio: μ = muón, τ = tauón, ν_e = neutrino electrónico, ... γ = fotón, g = gluón, G = gravitón. **EM** = int. electromagnética, **ED** = int. electrodébil, **F** = int. fuerte, **GR** = int. gravitatoria.

1eV la interacción entre dos átomos de He es tal que pueden ser tratadas como partículas elementales de espín cero, y por lo tanto, como bosones. Otro ejemplo, a energías del orden del MeV dos protones que tienen espín $\frac{1}{2}$ pueden considerarse como dos fermiones, aunque sepamos que están compuestos de quarks. El que la estructura interna de un sistema o partícula se haga evidente o no depende sobre todo de las energías a las que trabajamos. Una forma muy burda de prever si la estructura de una partícula es relevante consiste en calcular su longitud de onda de DE BROGLIE. Así a una energía del orden de 1eV tenemos que la longitud de onda asociada al átomo de He es aproximadamente $\lambda \simeq 0,34$. Ésta es del tamaño del propio átomo y no puede resolver la estructura de otro átomo de Helio⁽⁵⁾

Ejemplos

- **Fermiones:** el protón, el núcleo de He_3 , etc.
- **Bosones:** piones π^0, π^\pm , el núcleo de He_4 (la partícula α), el átomo de He, etc.

3.5. Antisimetrización de funciones de onda producto

A lo largo de toda esta sección trabajaremos con un sistema de fermiones idénticos. El caso de bosones se trataría de forma totalmente análoga. Consideremos un tipo de hamiltoniano muy simple, pero que se presenta (aunque sea de forma aproximada) a menudo en la Naturaleza:

$$H = h(1) + h(2)$$

⁵Téngase en cuenta que el tamaño del núcleo es del orden del fermi (fm) y $1\text{fm} = 10^{-5}\text{Å}$.

3.5 Antisimetrización de funciones de onda producto

donde $h(i)$ sólo depende de los grados de libertad de la i -ésima partícula (coordenadas espaciales, momentos, espines...). Es decir

$$h(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{S}_i, \dots)$$

Normalmente, los hamiltonianos de la forma $H = \sum h(i)$, y en general las magnitudes de la forma $O = \sum o(i)$, se dice que son *a un cuerpo*. Esta nomenclatura se extiende también a los operadores correspondientes

Llamemos ϕ_a a las autofunciones de $h(i)$ y e_a a sus autovalores:

$$h(i) \phi_a(i) = e_a \phi_a(i),$$

con

$$\begin{aligned} \int di \phi_a^*(i) \phi_b(i) &= \delta_{ab} \\ \sum_a \phi_a^*(i) \phi_b(j) &= \delta_{ij} \end{aligned}$$

donde $\phi_a(i) = \phi_a(\mathbf{r}_i, S_{zi})$ y $\int di = \sum_{S_{zi}} \int d\mathbf{r}_i$.

Vamos a probar que los autoestados del hamiltoniano completo \mathcal{H} son de la forma

$$\Phi_{ab}(1, 2) = \phi_a(1) \phi_b(2)$$

En efecto

$$H\phi_a(1) \phi_b(2) = (h(1) + h(2)) \phi_a(1) \phi_b(2) = \dots = (e_a + e_b) \phi_a(1) \phi_b(2)$$

es decir, Φ_{ab} es autoestado con energía $E_{ab} = e_a + e_b$,

$$H\Phi_{ab}(1, 2) = (e_a + e_b) \Phi_{ab}(1, 2) = E_{ab} \Phi_{ab}(1, 2)$$

Ahora bien, estas autofunciones no satisfacen el postulado de antisimetrización.

$$\phi_a(1) \phi_b(2) \neq -\phi_a(2) \phi_b(1)$$

La forma de resolver este inconveniente consiste en construir combinaciones lineales de estas autofunciones que sí lo hagan. Por ejemplo

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

La nueva función de onda cumple varias propiedades importantes:

1. El postulado de antisimetrización:

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

2. Está convenientemente normalizada si las ϕ lo están

$$\begin{aligned} \int d1 d2 \left| \Phi_{ab}^{(A)} \right|^2 &= 1 \\ \int d1 d2 \left(\Phi_{ab}^{(A)}(1, 2) \right)^* \Phi_{cb}^{(A)}(1, 2) &= \delta_{ac} \delta_{bd} - \delta_{ad} \delta_{bc} \end{aligned}$$

3 Partículas idénticas

3. Es autofunción del hamiltoniano del sistema completo

$$H\Phi_{ab}^{(A)} = E_{ab}\Phi_{ab}^{(A)}$$

Podemos reescribir esta función usando una notación determinantal

$$\Phi_{ab}^{(A)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) \end{vmatrix},$$

por lo que no es de extrañar que estas funciones reciban el nombre de *determinantes de SLATER* en honor al físico americano J.C. SLATER.

¿Cómo sería para n partículas?

El hamiltoniano a un cuerpo del sistema será ahora

$$H = h(1) + h(2) + \dots + h(N) = \sum_{i=1}^N h(i)$$

y al igual que antes es trivial demostrar que las autofunciones del operador \mathcal{H} son

$$\Phi_{a1,a2,\dots,aN}(1, 2, \dots, N) = \phi_{a1}(1) \phi_{a2}(2) \dots \phi_{aN}(N),$$

ya que

$$H\phi_{a1}(1) \phi_{a2}(2) \dots \phi_{aN}(N) = H \prod_{i=1}^N \phi_{ai}(i) = (e_{a1} + \dots + e_{aN}) \prod_{i=1}^N \phi_{ai}(i) = \left(\sum_{i=1}^N e_{ai} \right) \left(\prod_{i=1}^N \phi_{ai}(i) \right)$$

Usaremos la siguiente notación más compacta:

$$H\Phi_{\{ai\}}(1, 2, \dots, N) = E_{\{ai\}}\Phi_{\{ai\}}(1, 2, \dots, N)$$

De la misma forma que en el caso de dos partículas las funciones producto $\Phi_{\{ai\}}(1, 2, \dots, N)$ no satisfacen el postulado de antisimetrización, y la versión antisimetrizada se construye en forma de determinante

$$\Phi_{\{ai\}}^{(A)} = A \{ \phi_{a1}(1) \dots \phi_{aN}(N) \} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{a1}(1) & \dots & \phi_{a1}(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{aN}(1) & \dots & \phi_{aN}(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \phi_{ai}(j) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

donde el factor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ está asociado a la normalización de una función determinantal $N \times N$, que tiene $N!$ términos.

Ejemplo Construya el determinante de SLATER de 3 fermiones en estados de una partícula a, b, c

$$\Phi_{abc}^{(A)}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) \end{vmatrix}$$

Obsérvese que transponer la matriz no altera el determinante (a tener en cuenta cuando se consulte la bibliografía). Para hacerse una idea más clara de lo farragoso que es trabajar con estas funciones, supongamos ahora que deseamos calcular

$$\left\langle \Phi_{abc}^{(A)} \left| \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \right| \Phi_{abc}^{(A)} \right\rangle$$

Este elemento de matriz es una combinación lineal de $3 \times 6 \times 6$ términos. El llamado *formalismo de segunda cuantización* permite trabajar de forma mucho más cómoda con función de onda (anti)simetrizadas de N partículas.

Cuando nos restringimos a función de onda de esta clase el ppo débil de exclusión puede enunciarse de otra forma. Supongamos que dos de los electrones estuvieran en el mismo estado, a , por ejemplo. Entonces $\Phi_{aac} = 0$ ya que el determinante de SLATER poseería dos filas idénticas. Por tanto, la probabilidad del suceso es cero. *Así, Podemos decir que la probabilidad de encontrar dos fermiones con los mismos números cuánticos iguales es cero.*⁽⁶⁾

Cuando construimos un determinante de SLATER tratamos simultaneamente los grados de libertad orbitales y de espín por lo que es muy probable que ni la parte orbital ni la de espín poseean una simetría de intercambio bien definida. Ahora bien, podríamos estar interesados en construir estados completamente antisimétricos cuya parte orbital sea simétrica y cuya parte de espín sea antisimétrica (o viceversa). No se trata de un *antojo* sino que las funciones con buen momento angular orbital y buen espín total son de este tipo.

Consideremos un sistema formado por dos electrones, o en general, por dos fermiones idénticos de espín $s = 1/2$. En este caso las autofunciones de $h(i)$ (las ϕ) son expresables así:

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha}(i) &= \varphi_a(\mathbf{r}_i) \chi_{S_{zi}}^{(i)}, \quad \alpha = (a, S_z) \\ \chi_{-\frac{1}{2}}^{(i)} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \chi_{\frac{1}{2}}^{(i)} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

⁶El concepto de indistinguibilidad de las partículas idénticas en la mecánica cuántica se introdujo (descubrió) de una manera radicalmente diferente a la que nosotros hemos tratado de seguir. Estudiando los espectros de átomos multielectrónicos, PAULI y otros se dieron cuenta que debía existir algún tipo de restricción sobre los estados accesibles por los electrones si no se quería predecir un número excesivo de estados que no se observaban en la experiencia. Así nació el llamado principio de exclusión de PAULI (en su forma débil) que conduce naturalmente al concepto inicial.

3 Partículas idénticas

es decir, cada autofunción es producto de una parte orbital y otra de espín. La parte orbital será en general:

$$\varphi_a(\mathbf{r}_i) = R_{n_a l_a}(r_i) Y_{m_a}^{l_a}(\Omega_i)$$

y recordemos que las funciones de espín cumplen

$$\begin{aligned} S_i^2 \chi_{sz}^{(i)} &= \hbar^2 s_i(s_i + 1) \chi_{sz}^{(i)} = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_{sz}^{(i)} \\ S_{zi} \chi_{sz}^{(i)} &= \hbar s_z \chi_{sz}^{(i)} = \pm \frac{1}{2} \hbar \chi_{S_z}^{(i)} \end{aligned}$$

Podemos contruir funciones de onda de dos partículas totalmente antisimétricas, pero que sean simétricas bajo el intercambio de las coordenadas espaciales y antisimétricas bajo el intercambio de las de espín y viceversa. Fijémonos primero en la parte de espín. Empezaremos construyendo funciones de espín simétricas convenientemente normalizadas

$$\begin{aligned} &\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \\ &\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right) \\ &\chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \end{aligned}$$

La única función antisimétrica posible es

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

Intentemos determinar la forma de las funciones de espín de dos partículas que son, además, autofunciones de $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$ y $S_z = S_{z1} + S_{z2}$. Como $s_i = 1/2$ tenemos que $s \in \{0, 1\}$ y por supuesto las terceras componentes cumplen $m_s = m_1 + m_2$. Tal y como hemos repetido varias veces a lo largo de este curso las fuciones asociadas al momento (de espín) suma se construyen mediante los CG

$$\Xi_{m_s}^s = \sum_{m_1, m_2} \left\langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 | s m_s \right\rangle \chi_{m_1}^{(1)} \chi_{m_2}^{(2)}$$

Cuatro casos

$$1. \quad s = 1, m_s = 1$$

$$\Xi_1^1 = \dots = \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}$$

$$2. \quad s = 1, m_s = -1$$

$$\Xi_{-1}^1 = \dots = \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}$$

3. $s = 1, m_s = 0$

$$\Xi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

4. $s = 0, m_s = 0$

$$\Xi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

De acuerdo con estas expresiones las tres función de onda $\Xi_{m_s}^s$ con $s = 1$ son completamente simétricas bajo el intercambio de las dos partículas. Por el contrario la única función con $s = 0$ coincide con la función de onda completamente antisimétrica. Muchas veces se habla de *triplete de espín* para referirse a los tres estados $s = 1, m_s \in \{-1, 0, 1\}$ mientras que el estado $s = 0$ se llama *singlete de espín*.

Ahora debemos combinarlas con una parte orbital adecuada de manera que la función de onda global satisfaga el ppo de exclusión. Es decir

$$\begin{aligned} A \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} &\Xi_{M_s}^1 \\ S \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} &\Xi_0^0 \end{aligned}$$

donde,

$$A \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1))$$

$$S \{ \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1)),$$

ya que para obtener función de onda completamente antisimétricas debemos combinar partes simétricas con antisimétricas y viceversa.

Es fácil verificar que estas funciones de onda son autoestados de hamiltonianos como

$$H = h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2)$$

donde ponemos $h(\mathbf{r}_1)$ en lugar de h_1 para indicar ()que no depende del espín y donde suponemos que

$$h(\mathbf{r})\varphi_a(\mathbf{r}) = e_a\varphi_a(\mathbf{r})$$

Se tiene entonces que

$$\begin{aligned}
 H\Phi_{ab,s=0}^{(A)} &= HS\{\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)\}\Xi_0^0 \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Xi_0^0\mathcal{H}(\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Xi_0^0(\varphi_b(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_1) + \varphi_a(\mathbf{r}_1)h(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \dots) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Xi_0^0(e_a\varphi_b(\mathbf{r}_2)\varphi_a(\mathbf{r}_1) + e_b\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \dots) \\
 &= (e_a + e_b)\frac{1}{\sqrt{2}}\Xi_0^0(\varphi_b(\mathbf{r}_2)\varphi_a(\mathbf{r}_1) + \dots) \\
 &= (e_a + e_b)\Phi_{ab,s=0}^{(A)}
 \end{aligned}$$

Como puede observarse no solo hemos construido funciones (antisimétricas) cuyas partes orbital y de espín también tienen simetría bien definida, sino que además tienen buen espín total. También pueden construirse funciones con momento orbital total bien definido pero como este proceso es más complicado lo dejaremos para el curso siguiente.

3.6. Repulsión efectiva

Una vez que hemos construido función de onda completamente antisimétricas uniendo partes orbitales y de espín con la simetría de intercambio adecuada pasamos a estudiar como una función de onda orbital antisimétrica puede dar lugar a una suerte de repulsión efectiva entre las partículas, aunque entre ellas no exista interacción alguna. Se trata de un fenómeno muy interesante, además de importante, asociado al principio de simetrización.

Estudiemos el caso de dos partículas idénticas que no interaccionan entre sí y que se encuentran dentro de una caja unidimensional. No tenemos en cuenta el espín de dichas partículas, que puede ser cualquiera. El hamiltoniano del sistema es un operador a un cuerpo suma de los de cada una de las partículas. Estos constan de un término de energía cinética más un pozo cuadrado infinito que representa a las paredes de la caja. Osea

$$H = h_1 + h_2$$

con $h_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)$ y $V(x)$ tal que

$$\begin{aligned}
 &0 \quad \text{si} \quad |x| < \frac{a}{2} \\
 &\infty \quad \text{si} \quad |x| \geq \frac{a}{2}
 \end{aligned}$$

la resolución detallada (suponemos aquí que el lector la conoce; queda si no referido a la bibliografía) conduce a las siguientes energías y autofunciones

$$h_i\phi_n(x_i) = e_n\phi_n(x_i)$$

donde

$$\begin{aligned} e_n &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{a} \right)^2 = e_0 n^2 \\ \phi_n(x)|_{|x| \geq \frac{a}{2}} &= 0 \\ \phi_n(x)|_{|x| < \frac{a}{2}} &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin n\pi \left(\frac{x}{a} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

con $n \in \mathcal{N}$. Una vez que tenemos resuelto el problema de una partícula acometamos el de dos:

$$H\Phi(x_1, x_2) = e_0 (n^2 + m^2) \Phi_{nm}(x_1, x_2)$$

En realidad tenemos que considerar dos tipos de soluciones

$$\Phi_{nm}^{(A)}(x_1, x_2) = A \{ \phi_n(x_1) \phi_m(x_2) \}$$

y

$$\Phi_{nm}^{(S)}(x_1, x_2) = S \{ \phi_n(x_1) \phi_m(x_2) \}$$

El primer tipo es antisimétrico y deberá combinarse con una parte de espín simétrica en el caso de fermiones y con una parte de espín antisimétrica si se tratase de bosones. El segundo tipo de autofunciones es espacialmente simétrico. Si por ejemplo, las partículas que forman el sistema fuesen bosones con espín $s = 0$, y por tanto no existiese parte de espín, las únicas soluciones admisibles serían las del segundo tipo.

Ahora vamos a escribir de forma explícita las autofunciones correspondiente a los primeros niveles de energía. La energía más baja posible en el sistema es

$$E_{11} = 2e_0,$$

y su función de onda orbital es

$$\Phi_{11}^{(S)}(x_1, x_2) = \phi_1(x_1) \phi_1(x_2).$$

Es imposible construir para dicha energía la función orbital antisimétrica $\Phi_{11}^{(A)}(x_1, x_2)$. Por lo tanto si se tratase de un sistema de dos fermiones su parte de espín debería ser antisimétrica. El siguiente nivel de energía es

$$E_{12} = 5e_0,$$

y las funciones de onda correspondientes son

$$\begin{aligned} \Phi_{12}^{(A)}(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) - \phi_1(x_2) \phi_2(x_1)) \\ \Phi_{12}^{(S)}(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) + \phi_1(x_2) \phi_2(x_1)) \end{aligned}$$

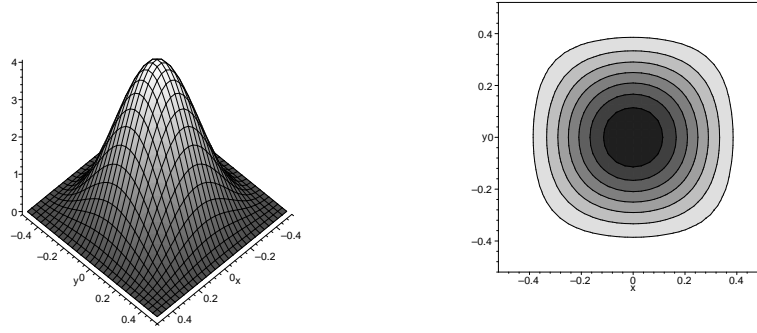


Figura 3.6: Densidad de probabilidad de $\Phi_{11}^{(S)}$ para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. Vemos que hay un máximo de probabilidad de que los dos bosones se encuentren juntos en el origen de coordenadas. La probabilidad de que las separe una distancia relativamente grande se hace cero rápidamente.

sustituyendo ϕ_1 y ϕ_2 por sus expresiones resulta que para $|x| < \frac{a}{2}$

$$\Phi_{11}^{(S)} = \frac{2}{a} \cos \frac{\pi x_1}{a} \cos \frac{\pi x_2}{a}$$

y

$$\begin{aligned} \Phi_{12}^{(S)} &= -\frac{\sqrt{2}}{a} \left(\cos \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} + \cos \frac{\pi x_2}{a} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \right) \\ \Phi_{12}^{(A)} &= -\frac{\sqrt{2}}{a} \left(\cos \frac{\pi x_1}{a} \sin \frac{2\pi x_2}{a} - \cos \frac{\pi x_2}{a} \sin \frac{2\pi x_1}{a} \right) \end{aligned}$$

Si representamos las densidades de probabilidad

$$|\Phi(x_1, x_2)|^2$$

asociadas a estas funciones aparece claramente la <<repulsión>> que experimentan las partículas caracterizadas por funciones orbitales antisimétricas. En las dos soluciones tipo simétrico, $\Phi_{11}^{(S)}$ y $\Phi_{12}^{(S)}$ el máximo o máximos se encuentran siempre sobre la recta $x_1 = x_2$, lo que indica que las dos partículas tienden a situarse juntas. Por el contrario, para $\Phi_{12}^{(A)}$ los máximos están sobre $x_1 = -x_2$, por lo que las dos partículas tienden a situarse separadas.

3.7. Problemas

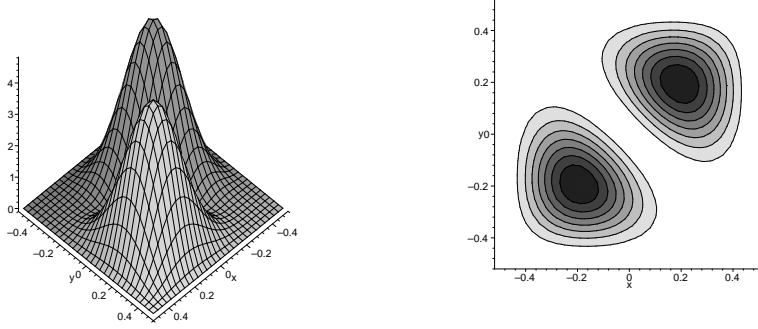


Figura 3.7: Densidad de probabilidad de $\Phi_{12}^{(S)}$ para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. Hay dos máximos, y los dos están sobre $y = x$, es decir, que las partículas tienen probabilidad de estar juntas en dos puntos simétricos respecto al centro de la caja.

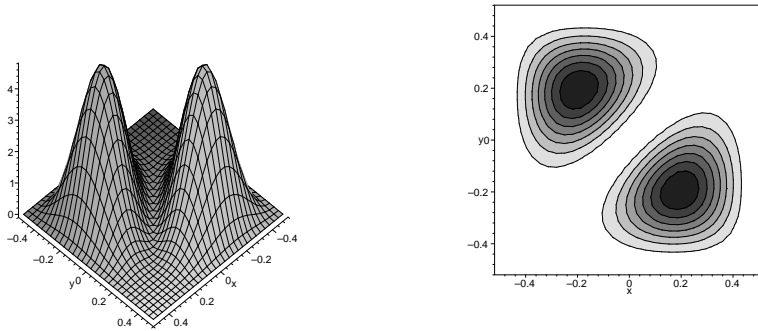


Figura 3.8: Densidad de probabilidad de $\Phi_{12}^{(A)}$ (fermiones) para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. Los picos de probabilidad de los fermiones están sobre $y = -x$: las partículas se sitúan simétricamente y a la misma distancia del centro.

3.7.1. Enunciados

1. [A] Escriba en forma de determinante de SLATER las funciones de onda correspondientes a la configuración $(2p)^2$
 - a) con $m_l = 2$ y $m_s = 0$ ($m_l = m_{l1} + m_{l2}$)
 - b) con $m_l = 1$ y $m_s = 1$ ($m_s = m_{s1} + m_{s2}$)
2. [A] Escriba en forma de determinante de SLATER o como combinación lineal de determinantes de SLATER la función de onda asociada a $(1s, nlm)^3 X(l)$ con $m_s = 0$. Por ejemplo $(1s, 2pm)^3 P$.
3. [A] Considere la siguiente configuración del átomo de Litio.

$$3s3p3d$$

(hiperexcitado: de hecho, está en el continuo). Construya funciones de onda completamente antisimétricas que correspondan a $m_l = 1$ y $m_s = \frac{3}{2}$.

4. [A] Dos electrones se encuentran en el mismo estado de espín (esto implica que la función de onda de espín del sistema es simétrica y, por tanto, que la orbital es completamente antisimétrica). Si cada electrón está representado por un paquete gaussiano de la forma

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \left(\frac{\mu}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp -\frac{\mu^2(x-a)^2}{2}, \\ \phi_2 &= \left(\frac{\mu}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp -\frac{\mu^2(x+a)^2}{2},\end{aligned}$$

es decir, uno centrado en $x = a$ y otro en $x = -a$.

- a) Construya una función de onda orbital convenientemente normalizada .
 - b) Si $\mu = 2A^{-1}$ estime el valor de a para el que los efectos del principio de PAULI son despreciables.
5. [A] Consideremos un sistema formado por dos partículas idénticas, cada una de las cuales viene caracterizada por una función de onda

$$\phi_m(\alpha) = \frac{\exp(im\alpha)}{\sqrt{2\pi}}, \quad \alpha \in [0, 2\pi], \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Podemos tener tres posibilidades para la función de onda del sistema, a saber: i) producto no simetrizado de las ϕ_m , $\Phi_{mn}^{(0)}$, ii) función de onda completamente antisimétrica $\Phi_{mn}^{(-1)}$ y iii) función de onda completamente simétrica $\Phi_{mn}^{(1)}$. Se pide que

- a) Escriba estas funciones de onda convenientemente normalizadas

- b) Calcule las densidades de probabilidad asociadas a estas funciones de onda. ¿En qué caso es mayor la prb. de encontrar al sistema en la configuración $\alpha_1 = \alpha_2$?
- c) Evalúe en los tres casos la separación media dada por $\langle (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \rangle$.
6. [A] Dos electrones se encuentran en el mismo estado de espín y dentro de una caja unidimensional de paredes reflectantes perfectas, situadas en $x = \pm \frac{L}{2}$. Obtenga la energía del estado fundamental y escriba la función de onda del mismo. Si en vez de electrones tuviesemos piones ¿cual sería la energía del estado fundamental?

3.7.2. Algunas soluciones

1.

- a) Los dos $m_{li} = 1$ (de cada partícula) por ser el m_l total 2. Para el m_s , tenemos $m_{s1} = \frac{1}{2}$ y $m_{s2} = -\frac{1}{2}$ o bien $m_{s1} = -\frac{1}{2}$ y $m_{s2} = \frac{1}{2}$. La pregunta es cuántas funciones de onda distintas podemos construir con estas posibilidades.

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \varphi_{211}(\mathbf{r}_i) \chi_{\frac{1}{2}}^{(i)} \\ \phi_2 &= \varphi_{211}(\mathbf{r}_i) \chi_{-\frac{1}{2}}^{(i)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{m_l=2, m_s=0}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{211}(\mathbf{r}_1) \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} & \varphi_{211}(\mathbf{r}_2) \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \\ \varphi_{211}(\mathbf{r}_1) \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} & \varphi_{211}(\mathbf{r}_2) \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \end{vmatrix}\end{aligned}$$

Demostrar que esto tiene buen espín. Para ello debemos recordar cómo son las funciones de onda de dos partículas con buen espín. Vamos a desarrollar el determinante

$$\Phi_{m_l=2, m_s=0} = \varphi_{211}(\mathbf{r}_1) \varphi_{211}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

Entre paréntesis está la función de onda de espín cero, luego la respuesta es que sí. La forma más elegante de hacer esto es aplicar \mathcal{S}^2 y \mathcal{S}_z sobre la función de onda Φ_{\dots} y comprobar que el espín está bien definido.

- b) con $m_l = 1$ y $m_s = 1$. $m_{s1} = \frac{1}{2}$ y $m_{s2} = \frac{1}{2}$ mientras que para m_l hay opciones 1, 0 y 0, 1. El determinante es

$$\Phi_{m_l=1, m_s=1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |211\rangle^1 \left| \frac{1}{2} \right\rangle^1 & |211\rangle^2 \left| \frac{1}{2} \right\rangle^2 \\ |210\rangle^1 \left| \frac{1}{2} \right\rangle^1 & |210\rangle^2 \left| \frac{1}{2} \right\rangle^2 \end{vmatrix}$$

Desarrollando el determinante

$$\begin{aligned}\Phi_{m_l=1, m_s=1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2} \right\rangle^1 \left| \frac{1}{2} \right\rangle^2 \left(|211\rangle^1 |210\rangle^2 - |211\rangle^2 |210\rangle^1 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1, 1\rangle^{1,2} \left(|211\rangle^1 |210\rangle^2 - |211\rangle^2 |210\rangle^1 \right)\end{aligned}$$

lo que demuestra que (contrariamente a lo habitual) este determinante tiene buen espín también.

4 Sistemas con pocos electrones

4.1. Introducción

Los electrones son una de las piezas básicas que constituyen casi toda la materia conocida. Son parte fundamental de átomos, moléculas y sólidos. También forman parte de sistemas poco habituales en la naturaleza que nos rodea como son los plasmas, o los aún más exóticos átomos y moléculas compuestos parcialmente por antipartículas. Existen además estructuras totalmente artificiales como son los agregados metálicos y *quantum dots*.

Si los átomos pueden considerarse como agregados de uno o más electrones y un núcleo, las moléculas por su parte son agregados de varios núcleos y electrones. Resulta imposible dar una definición de las moléculas o de los átomos más exóticos porque existen de muchos tipos. Quizá baste con dar como ejemplo el del positronio constituido por un electrón y un positrón o el de la molécula Ps^- , formada por dos electrones y un positrón. Lo que diferencia a estos sistemas de los otros que hemos enumerado es que pueden estar formados por un número relativamente pequeño de partículas. Los agregados y *quantum dots* contienen normalmente varios miles de electrones mientras que plasmas y sólidos son sistemas macroscópicos con un número de partículas del orden de N_A , el número de AVOGADRO.

La “física” de cada uno de estos sistemas es bastante diferente a la de los demás, es decir la forma de sus espectros, las escalas de energía involucradas, la forma de interaccionar con sondas externas, etc. son muy diferentes en cada caso. Precisamente por esto cada uno de ellos merece (o merecería) un tratamiento separado. Sin embargo, los métodos teóricos que se utilizan para estudiar átomos y moléculas muy ligeros son similares. Así, en un curso orientado no solo a la fenomenología, sino a la forma en que se aplica el formalismo de la mecánica cuántica parece razonable que puedan encontrarse en un mismo capítulo.

Actualmente existen métodos (numéricos) para atacar frontalmente estos sistemas ligeros y que permiten obtener soluciones muy precisas. De todas formas utilizaremos otros métodos, menos sofisticados pero más físicos, que son más adecuados para nosotros. Éstos se basan en la teoría de perturbaciones y en el método variacional.

4.2. Átomo de Helio

4.2.1. Hamiltoniano no relativista para el He

Un átomo complejo o multielectrónico es un sistema formado por un cierto número $Z > 1$ de electrones y un núcleo con carga positiva Ze que interaccionan entre sí. Para

simplificar el problema hasta un nivel (casi) aceptable para este curso, despreciaremos las correcciones relativistas de forma que la interacción entre las partículas es puramente electrostática. Además como el núcleo es extraordinariamente pesado comparado con los electrones, supondremos que la posición del núcleo se confunde con la del centro de masas del sistema⁽¹⁾. Esta aproximación es consistente con la adoptada previamente ya que sus efectos son como mucho comparables a las correcciones de estructura fina.

El He es el átomo multielectrónico más sencillo. Consta de un núcleo, formado por dos protones y dos neutrones (partícula α) y de dos electrones. En el sistema de coordenadas asociado al núcleo los dos electrones se mueven regidos por el siguiente hamiltoniano

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

donde $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ representan la posición y momento lineal del i -ésimo electrón con respecto al sr del núcleo, r_i es el módulo de \mathbf{r}_i y m_e la masa del electrón. La carga del núcleo es evidentemente $Z = 2$, pero por razones que se harán evidentes al explicar la idea de apantallamiento es preferible escribirla de forma genérica como Z . De forma más esquemática tenemos

$$H = h(1) + h(2) + V(12)$$

con

$$\begin{aligned} h(i) &= h(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \\ V(12) &= \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \end{aligned}$$

se puede encontrar la resolución de la ecS asociada a cada operador $h(i)$ en la bibliografía

$$\begin{aligned} h(i) \phi_a(i) &= e_a \phi_a(i) \\ e_a &= -\frac{(Z\alpha)^2 m_e c^2}{2n_a^2} \\ \phi_a(i) &= \varphi_{n_a l_a m_a}(\mathbf{r}_i) \chi_{S_{z_i}}^{(i)} \end{aligned}$$

donde $n_a \in N^+$, las funciones de onda orbitales son $\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_m^l(\Omega)$ y $\chi_{S_{z_i}}^{(i)}$ es la función de onda de espín de una partícula. Estas satisfacen las relaciones de ortormalización habituales. Además tomaremos $m_e = m$ con lo cual

$$\frac{(Z\alpha)^2 m_e c^2}{2} = \frac{(Z\alpha)^2 m c^2}{2} = Z^2 E_I = Z^2 13,6 \text{ eV},$$

y por tanto $e_a = -\frac{Z^2 E_I}{n_a^2}$.

Estas funciones y energías son los pilares básicos a partir de los cuales iremos obteniendo autofunciones y autoenergías cada vez más exactas para el átomo de He.

¹Es preciso señalar que, en el caso de átomos complejos, un tratamiento como el que utilizamos en el átomo de hidrógeno, separando la coordenada del centro de masas, es más sofisticado y sólo practicable para átomos ligeros (Z pequeño).

4.2.2. Aproximación de partícula independiente

Como nueva y burda aproximación admitiremos que los electrones no *se ven* entre sí, es decir, tomamos $V(1,2) = 0$. De esta manera encontramos inmediatamente soluciones aproximadas que posteriormente perturbaremos. En esta aproximación

$$H = h(1) + h(2),$$

es decir, se trata de un hamiltoniano a un cuerpo y como los electrones son fermiones, las autofunciones del mismo serán funciones completamente antisimétricas construidas con las función de onda de una partícula previas. Por su parte las autoenergías serán sumas de las energías e_a de una partícula.

$$\mathcal{H}\Phi_{ab}^{(A)} = -\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right) Z^2 E_I \Phi_{ab}^{(A)} = E_{n_a n_b} \Phi_{ab}^{(A)}$$

El lector más atento ya se habrá dado cuenta que existen diversas formas de construir $\Phi_{ab}^{(A)}$. Puede tratarse de un determinante de SLATER, o bien de un producto de funciones orbitales y de espín con la simetría de intercambio adecuada. Ambas formas fueron estudiadas en el capítulo anterior. No obstante, en este caso la forma adecuada es la segunda. ¿Por qué?

Los distintos niveles de energía se obtienen dando valores sucesivos a n_a, n_b . Así, el nivel fundamental corresponde a $n_a = n_b = 1$, su energía es $E_{11} = -2Z^2 E_I = -108,8 eV$ mientras que su función de onda viene dada por

$$\Phi_{11}^{(A)} = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \Xi_{m_s=0}^{s=0}$$

Dado que $n_a = n_b$ la parte espacial es obligatoriamente simétrica y, en consecuencia, la de espín antisimétrica. *Por lo tanto el estado fundamental del He tiene espín $s = 0$.* El momento angular orbital total de los dos electrones es $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ y sabemos que los números cuánticos asociados al mismo cumplen $l \in \{|l_1 - l_2| \dots l_1 + l_2\}$ y $m = m_1 + m_2$. Como en este caso particular $l_1 = l_2 = 0$, resulta que $l = 0$ y $m = 0$. *Por lo tanto el nivel fundamental contiene un único estado con momento angular orbital $l = 0$ y espín $s = 0$.*

El siguiente valor permitido de la energía

$$E_{12} = -5E_I = -68,0 eV,$$

corresponde a $n_a = 1, n_b = 2$, para el que podemos construir las siguientes funciones de onda

$$\begin{aligned} \Phi_{12}^{(A)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{2l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{2l_2 m_2}(\mathbf{r}_1)) \Xi_{m_s=0}^{s=0} \\ \Phi_{12}^{(A)'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{2l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{2l_2 m_2}(\mathbf{r}_1)) \Xi_{m_s=-1,0,1}^{s=1} \end{aligned}$$

Así es evidente que este nivel si está degenerado ya que contiene estados con $s = 0, 1$. Además $l \in \{|l_1 - l_2| \dots l_1 + l_2\} = \{l_2\}$ y $m = m_1 + m_2 = m_2$ ya que $l_1 = 0$. Como en el

nivel $n_2 = 2$ de un átomo hidrogenoide $l_2 = 0, 1$ nuestro nivel (del He) posee subniveles $l = 0, 1$; $s = 0, 1$.

Para denotar de forma sencilla los estados del He que vamos construyendo, se suele utilizar una generalización de la notación espectroscópica introducida ya conocida que consiste en etiquetarlos del siguiente modo

$$(n_a x(l_a) n_b x(l_b))^{2s+1} X(l)$$

donde n_a y n_b son los niveles en los que se encuentran los electrones, $x(l_a)$ indica la letra que corresponde al momento angular l_a de cada electrón y $X(l)$ es la letra correspondiente al momento angular total. La parte que va entre paréntesis delante de la letra asociada al momento orbital total se llama *configuración*. En esta notación el estado fundamental es

$$(1s1s)^1 S$$

esto es, un estado formado por dos estados $1s$ de un átomo hidrogenoide acoplados a $l = 0$ y a $s = 0$. De forma más compacta: $(1s^2)^1 S$. El segundo nivel contiene los siguientes subniveles⁽²⁾

$$(1s2s)^{1,3} S$$

$$(1s2p)^{1,3} P$$

Los siguientes niveles corresponden todos a $n_a = 1, n_b = 3, 4, \dots$. Todos ellos forma parte del espectro discreto del He. Por ejemplo los subniveles asociados a $n_a = 1, n_b = 3$ son

$$(1s3s)^{1,3} S$$

$$(1s3p)^{1,3} P$$

$$(1s3d)^{1,3} D$$

La energía de ionización del He es aquella que debemos proporcionar al sistema de forma que desliguemos uno de los electrones. Esta corresponde, con signo positivo, al límite $n_a = 1, n_b \rightarrow \infty$, en el que uno de los dos electrones se encuentra en el infinito, esto es⁽³⁾

$$E_I(He) = Z^2 E_I = 54,4 eV$$

Antes de comparar nuestras predicciones vamos a desplazar el cero de energías de modo que $E_{EF} = -E_I(He) = -54,4 eV$. De esta forma un nivel con una energía de excitación igual a la de ionización tendría energía cero. Esto equivale a sumar una cantidad $Z^2 E_I$ a todas las energías anteriores, es decir

²En la nomenclatura típica de la física atómica estos subniveles formados por estados degenerados que poseen buen l y s (a veces buen j) se llaman términos espectrales.

³Nótese que esta energía es correcta salvo por pequeñas modificaciones relativistas aunque no estamos considerando la interacción entre electrones. El efecto de ésta es nulo una vez que hemos alejado suficientemente uno de los electrones.

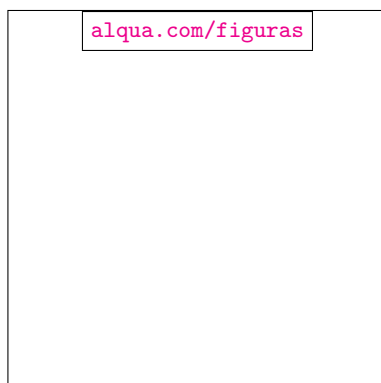


Figura 4.1: Niveles de energía del He, mostrando algunas de las transiciones permitidas. Alonso y Finn Vol. III, pag. 161

$$E_{1n} = -\frac{Z^2 E_I}{n^2}$$

Apreciamos inmediatamente algunas coincidencias cualitativas entre teoría y experimento e importantes discrepancias. Entre las primeras cabe destacar, por ejemplo

1. Sólo aparecen estados con espines $s = 0, 1$, o sea , tripletes y singletes de espín.
2. El estado fundamental no está degenerado y posee $l = 0, s = 0$.
3. Cualitativamente, el orden en que van apareciendo los distintos grupos de subniveles es correcto.

y entre las segundas citaremos

1. La enorme diferencia entre el valor predicho para la energía del fundamental $E_{EF}^{(Teor.)} = -54,4eV$ y el valor experimental $E_{EF}^{(Exp.)} = -24,58eV$. Para los restantes niveles las diferencias se reducen progresivamente, aunque para los primeros siguen siendo importantes.
2. Se predicen degeneraciones que no se observan exactamente. De todas formas existen grupos de niveles próximos en energía

Como los efectos relativistas son siempre muy pequeños solo cabe asociar las discrepancias que se observan (valor de la energía, degeneraciones,...) a la repulsión electrostática entre los electrones que ha sido despreciada.

Espectro del Helio				
Configuración	Término	E (Exp.)		E (Teor.)
		(cm ⁻¹)	(eV)	(eV)
1s ²	³ S	-	-	-54.4
	¹ S	-198311	-24.58	
1s2s	³ S	-38461	-4.77	-13.6
	¹ S	-32039	-3.97	
1s2p	³ P	-29230	-3.62	
	¹ P	-27182	-3.37	
1s3s	³ S	-15080	-4.77	-6.04
	¹ S	-13452	-1.67	
1s3p	³ P	-12752	-1.58	
	¹ P	-12107	-1.50	
1s3d	³ D	-12215	-1.51	
	¹ D	-12211	-1.51	

Cuadro 4.1: Espectro experimental del He. Comparación con los resultados teóricos en la aproximación de partícula independiente.

4.2.3. Efectos de la repulsión electrón-electrón

Vamos a proceder a refinar nuestras predicciones incorporando la interacción entre los electrones como una perturbación a la interacción atractiva con el núcleo. Haremos los cálculos con mucho detalle para el estado fundamental y de forma meramente descriptiva para los estados excitados.

Estado fundamental

Estimemos primero la magnitud de la interacción entre los electrones por comparación a la que mantienen electrón y núcleo (suponiendo que la distancia típica entre los electrones es del orden de la distancia típica electrón-núcleo, $\frac{a_0}{Z}$)

$$\left\langle \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2} \right\rangle \approx \frac{e^2}{\frac{a_0}{Z}} = \left(\frac{Ze^2}{\frac{a_0}{Z}} \right) \frac{1}{Z} \approx \frac{1}{Z} \left\langle \frac{Ze^2}{r} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{2e^2}{r} \right\rangle$$

Por tanto la repulsión coulombiana entre los dos electrones es del orden de la mitad de la interacción electrón-núcleo. A pesar de que no es muy pequeña utilizamos la teoría de perturbaciones para modificar E_{EF}

$$\Delta E_{EF} = \left\langle \Phi_{11}^{(A)} | V(12) | \Phi_{11}^{(A)} \right\rangle = \int d1 d2 \Phi_{11}^{(A)*}(1, 2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{11}^{(A)}(1, 2) = \dots$$

y recordando que

$$\Phi_{11}^{(A)}(1, 2) = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \Xi_{m_s=0}^{s=0}$$

y que $\langle \Xi_{m_s=0}^{s=0} | \Xi_{m_s=0}^{s=0} \rangle = 1$, se tiene

$$\begin{aligned} \Delta E_{EF} &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \\ &= e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \end{aligned}$$

integral que representa la interacción electrostática entre las nubes de carga asociadas a los electrones. Para avanzar con rapidez en la resolución de las integrales de la interacción entre electrones se utiliza habitualmente la siguiente expresión:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{(r_{<})^k}{(r_{>})^{k+1}} \sum_{q=-k}^k (-1)^q Y_{-q}^k(\Omega_1) Y_q^k(\Omega_2)$$

donde $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ y $r_{>} = \max(r_1, r_2)$, los ángulos sólidos son $\Omega_i = \theta_i, \varphi_i$ y donde la convergencia en k está *garantizada* por el cociente $\frac{(r_{<})^k}{(r_{>})^{k+1}}$. Este tipo de expresiones reciben el nombre de desarrollos en ondas parciales ya que expresamos una función que depende de la diferencia $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ como una suma de productos de funciones de una partícula

con buen momento angular. Cada sumando corresponde a funciones con momento angular orbital k y tercera componente $\pm q$. Para visualizar mejor esta idea supongamos que $r_1 > r_2$ y reescribamos el desarrollo como

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k (-1)^q \left(\frac{1}{r_1^{k+1}} Y_{-q}^k(\Omega_1) \right) (r_2^k Y_q^k(\Omega_2))$$

El hecho de que la serie sea infinita puede asustar un poco pero al insertarla en la integral anterior solo contribuye un número finito de términos. Al proceder así obtenemos

$$\Delta E_{EF} = e^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 |\varphi_{100}|^2 |\varphi_{100}|^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{(r_<)^k}{(r_>)^{k+1}} \sum_{q=-k}^k (-1)^q Y_{-q}^k(\Omega_1) Y_q^k(\Omega_2)$$

Hay una parte que sólo depende de los radios y que se extrae hasta las integrales radiales y otra que interviene sólo en las angulares.

$$\begin{aligned} \Delta E_{EF} &= e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{(r_<)^k}{(r_>)^{k+1}} \dots \\ &\dots \sum_{q=-k}^k (-1)^q \int d\Omega_1 Y_0^{0*}(\Omega_1) Y_{-q}^k(\Omega_1) Y_0^0(\Omega_1) \int d\Omega_2 Y_0^{0*}(\Omega_2) Y_{-q}^k(\Omega_2) Y_0^0(\Omega_2) \end{aligned}$$

Como $Y_0^0(\Omega_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$$\int d\Omega Y_0^{0*} Y_{-q}^k Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int d\Omega Y_0^{0*} Y_{-q}^k = \frac{\delta_{k0} \delta_{q0}}{\sqrt{4\pi}}$$

se llega a

$$\begin{aligned} \Delta E_{EF} &= e^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{(r_<)^0}{(r_>)^1} \\ &= e^2 \left\{ \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{1}{r_1} + \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{1}{r_2} \right\} \end{aligned}$$

Ahora, usando que

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}},$$

y llamando $\zeta = \frac{2Z}{a_0}$ tenemos

$$\Delta E_{EF} = 16e^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \left[\int_0^{\infty} dr_1 r_1 e^{-\zeta r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-\zeta r_2} + \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 e^{-\zeta r_1} \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2 e^{-\zeta r_2} \right]$$

Los dos sumandos que aparecen en el corchete anterior dan lugar al mismo resultado $\frac{5}{8\zeta^5}$

Así que

$$\Delta E_{EF} = 16e^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \frac{5}{4\zeta^5} = \dots = \frac{5}{4} Z E_I$$

$$E(1s^2) {}^1S = -Z^2 E_I + \Delta E_{EF} = -20,4 eV$$

Este resultado debe compararse con $E_{EF}^{exp} = -24,58 eV$. Un cálculo a orden superior en la perturbación puede mejorar la concordancia con el resultado experimental, pero el camino a seguir es aplicar el método variacional. Eso lo haremos más adelante.

Estados excitados: regla de Hund

Vamos a trabajar con los niveles excitados, pero sin resolver explícitamente las integrales, que son más complicadas⁽⁴⁾. Cuando $n_a = 1$ y $n_b = n$ tenemos varios subniveles posible caracterizados por l y s :

$$\Delta E_{1n;ls} = \int d1d2 \Phi_{1n;ls}^{(A)*}(1,2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{1n,ls}^{(A)}(1,2)$$

con $\Phi_{1n,ls}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1)) \Xi_{m_s}^s$ y donde el signo $+$ va con $s = 0$ (parte espacial simétrica y de espín antisimétrica) y el signo $-$ con $s = 1$ (función espacial antisimétrica y de espín simétrica) de modo que la función en su conjunto sea antisimétrica. Desarrollando

$$\begin{aligned} \Delta E_{1n;ls} &= \int d1d2 \Phi_{1n,ls}^{(A)*}(1,2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{1n,ls}^{(A)}(1,2) \\ &= \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1))^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1)) \end{aligned}$$

Donde hemos utilizado dos hechos:

1. La interacción (el operador) no depende del espín (queda sólo la integración en las coordenadas espaciales).
2. No depende de m porque el hamiltoniano (en este caso, la perturbación $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$) conmuta con el momento angular. Por eso hemos elegido el valor arbitrario $m = 0$.

Proseguimos:

$$\Delta E_{1n,ls} = e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \pm e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{nl0}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1)$$

Lo que se puede poner, utilizando una notación extendida, como suma ($s = 0$)/diferencia ($s = 1$) de dos integrales:

⁴El problema 5 trata de forma aproximada estas integrales

$$\Delta E_{1n;ls} = J_{nl} + (1 - 2s)K_{nl}, \quad s = 0, 1$$

donde

$$\begin{aligned} J_{nl} &= e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ K_{nl} &= e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nl0}^*(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Por lo tanto la corrección consta de dos términos diferentes.

1. El primero representa la repulsión electrostática de las dos densidades (*nubes*) de carga. A esta integral se la conoce con el nombre de *término directo*.
2. La segunda integral, denominada término de intercambio, no tiene una interpretación clásica sencilla y es consecuencia directa del principio de exclusión. Su nombre es debido a que proviene de la parte de la función de onda en la que intercambiamos las coordenadas de las partículas. Tal como puede observarse en su definición depende de alguna forma del overlap de las funciones φ_{100} y φ_{nl0} .

La energía de todos los estados del He se escribe de esta forma con la excepción de los casos en que $n_a = n_b$, $s = 0$, casos en los que sólo hay integral directa. Ahora bien, de todos estos estados con $n_a = n_b$, sólo el fundamental forma parte del espectro discreto mientras que los demás corresponden a resonancias del continuo. Así, $\Delta E_{11,00} = \Delta E_{EF} = J_{00}$.

La primera integral J_{nl} es siempre positiva ya que el integrando es una cantidad definida positiva. Además, aparece con signo positivo por lo que su efecto fundamental es reducir la atracción que genera la carga central del núcleo sobre los electrones (reduce la energía con la que los electrones están ligados al núcleo). Otro hecho (esta vez no obvio) es que el valor de la integral directa se reduce a medida que aumentamos n .

Más complicado, ya que no se puede ver directamente, es que K_{nl} también es positiva, y en general menor que J_{nl} . Su efecto, al igual que el de la integral directa también disminuye con n . Ahora bien, esta integral aparece con signo menos para estados de espín $s = 1$ y con signo positivo para estados de espín $s = 0$. Así, para una configuración y l dados, los estados $s = 1$ tienen menor energía que los $s = 0$. Este hecho se conoce con el nombre de regla de HUND.

Justificación cualitativa: Apantallamiento

Con el objetivo de obtener una justificación cualitativa de los resultados anteriores intentemos hacernos una idea de como son las densidades de carga asociadas a los dos electrones. La figura de probabilidad radial indica que la zona donde es más probable encontrar al segundo electrón (la nube de carga del mismo) tiende a situarse fuera de la región que ocupa el primer electrón a medida que crece el número cuántico n . Podemos decir que la función de onda del segundo electrón es menos penetrante en la zona donde es muy probable encontrar al electrón $1s$ según crece n . Por ello la interacción entre las dos nubes de carga es menor a medida que el segundo electrón se sitúa en niveles superiores. Existe, además un pequeño efecto por el cual para n la repulsión crece ligeramente con l . Es decir, para n dado la distribución de carga del segundo electrón está globalmente más cerca

Figura 4.2: (derecha) partículas independientes. (izquierda) repulsión $e^- - e^-$.

cuanto mayor es l . Esto permitiría explicar porque el valor de J_{nl} se reduce con n , y así las discrepancias entre los resultados experimentales y la aproximación de partículas no interactuantes se reducen a medida que pasamos a niveles superiores. También permite explicar cualitativamente porque dentro de los niveles con n fijo están menos ligados los subniveles de mayor l .

El origen de la regla de HUND está en que las funciones de onda con espín $s = 0$ y $s = 1$ tienen partes espaciales con simetría de intercambio distinta. Dado que las funciones de onda con $s = 1$ tienen su parte espacial antisimétrica, los dos electrones están más separados (3.6) que en las funciones de onda con $s = 0$ cuya parte orbital es simétrica bajo intercambio. Precisamente por esta razón la repulsión electrostática que experimentan los dos electrones es mayor en este segundo caso, y por tanto, los estados con $s = 0$ (a igual configuración y valor de l) se encuentran menos ligados.

Otra forma distinta de mirar la repulsión entre los electrones consiste en introducir la idea de apantallamiento. A medida que la distribución de carga del electrón externo se desplaza hacia el exterior según crece n , el electrón interior apantalla más la carga nuclear. Podemos pensar que el electrón exterior *viene* una carga $Z_{ef} < Z = 2$. Entonces su energía de ligadura sería

$$E_{1n} = -\frac{(Z_{ef})^2 E_I}{n^2} > -\frac{Z^2 E_I}{n^2}$$

De alguna manera hemos substituido el efecto del término directo por una carga apanta-

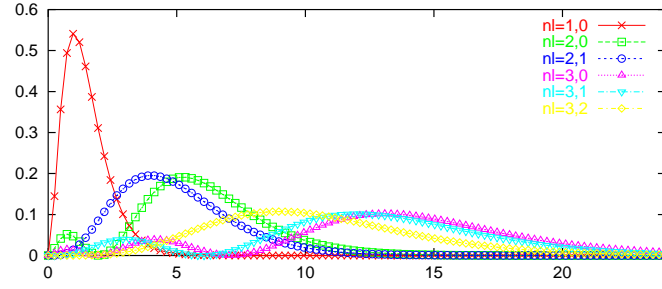


Figura 4.3: $\frac{P_{nl}}{Z/a_0}$ vs. $\frac{r}{a_0}$ para 1s, 2s, 2p

llada. Cuanto más externo se encuentra el segundo electrón más efectivo será el apantallamiento, esto es

$$Z_{ef} \rightarrow 1 \quad n \rightarrow \infty$$

Según esta discusión las energías de los niveles del He deberían parecerse cada vez más a las del H. ¿Es ésto cierto?.

4.2.4. Aplicación del método variacional

Hemos visto en la sección precedente 4.2.3 que después de efectuar un cálculo en teoría de perturbaciones a primer orden todavía subsiste una clara discrepancia entre el valor experimental de la energía del fundamental y la predicción teórica. En lugar de acudir a ordenes superiores vamos a mejorar nuestra predicción utilizando una aproximación variacional. Hablar de este método implica proponer una familia de función de onda de prueba. Para ello vamos a tener en cuenta los siguientes argumentos:

1. La función de onda $\Phi_{11,00}$ da lugar a una energía aceptable cuando se tiene en cuenta el hamiltoniano no relativista completo.
2. El efecto del apantallamiento es reducir la carga que ve el electrón más externo.

Así podemos proponer una familia de soluciones de la forma

$$\Phi_v(Q; 1, 2) = \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2) \Xi_{m_s=0}^{s=0}$$

donde

$$\varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{Q}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{Qr}{a_0} \right\},$$

es la función de onda del fundamental de un átomo hidrogenoide con carga Q . Si $Q = Z$ esta función de onda sería la del electrón en el ion He^+ y por tanto la que hemos utilizado en el cálculo perturbativo. Por ello cumple



Figura 4.4: Gráfico de niveles del átomo de Helio (izquierda) desglosado según n y l . Se compara con los niveles del hidrógeno. El cero de energía es distinto en los dos casos y corresponde siempre a la energía del átomo ionizado. Woodgate pag. 85

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Qe^2}{r} \right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) = -Q^2 E_I \varphi_{100}(Q; \mathbf{r})$$

El parámetro que barre la familia de funciones de onda propuestas es la carga efectiva Q y el funcional de la energía se reduce, en realidad, a una función de dicho parámetro.

$$E[Q] = \int d1 d2 \Phi_v^*(Q; 1, 2) H \Phi_v(Q; 1, 2)$$

Como el hamiltoniano no depende del espín la integral anterior puede desarrollarse como

$$E[Q] = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_2) \left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2)$$

Vamos a separar el cálculo de la integral en tres partes:

$$\begin{aligned} 1. \quad I_1 &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_2) \left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} \right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_1) \left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} \right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1), \end{aligned}$$

pero

$$\begin{aligned} \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) &= \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Qe^2}{r} \right) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) + \frac{(Q-Z)e^2}{r} \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) \\ &= -Q^2 E_I \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) + \frac{(Q-Z)e^2}{r} \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}) \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta las relaciones de ortonormalización de las funciones de onda $\varphi_{100}(Q)$ y que el valor esperado $\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{Q}{a_0}$ obtenemos que

$$\begin{aligned} I_1 &= -Q^2 E_I + e^2 (Q - Z) \frac{Q}{a_0} \\ &= -(2QZ - Q^2) E_I \end{aligned}$$

donde hemos utilizado que $\frac{e^2}{a_0} = 2E_I$

2. Analogamente se tiene que $I_2 = I_1 = -(2QZ - Q^2) E_I$
3. El cálculo de la integral asociado al término repulsivo es idéntico al que hicimos en la sección 4.2.3 salvo que sustituimos Z por Q .

$$I_3 = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}^*(Q; \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2) = \frac{5}{4} Q E_I$$

Reuniendo las tres contribuciones tenemos que la energía en función de la carga efectiva Q es

$$E[Q] = - \left(2(2QZ - Q^2) - \frac{5}{4}Q \right) E_I,$$

cuyo mínimo ocurre para $Q_0 = Z - \frac{5}{16} = 1,69$. Substituyendo este resultado en la ecuación anterior nos queda

$$E[Q_0] = -2Q_0^2 E_I = -2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_I = -77,68 eV.$$

Si a esta energía le sumamos $E_I(He)$ para obtener el cero habitual nos queda

$$E_{EF}^{(Theor.)} = -23,29 eV.$$

La tabla que se muestra a continuación hace evidente el avance que hemos conseguido utilizando el método variacional en vez de la teoría de perturbaciones. Para llegar a un resultado equivalente usando perturbaciones habría que incluir órdenes muy superiores al primero. Además, nuestra familia de funciones de onda variacionales es la más sencilla posible por lo que con pequeñas extensiones aún mejoraríamos notablemente el resultado.

	T.P.	M.V.	Exp.
$E(eV)$	-20,4	-23,29	-24,58

Más que en la bondad del acuerdo con el dato experimental quiero ahondar en lo que significa la solución variacional que hemos obtenido. Dicha función de onda $\Phi_v(Q; 1, 2) = \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100}(Q; \mathbf{r}_2) \Xi_{m_s=0}^{s=0}$ es autofunción del siguiente hamiltoniano de partícula independiente

$$\left(\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Q_0 e^2}{r_1} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Q_0 e^2}{r_2} \right) \Phi_v(Q_0; 1, 2) = -E[Q_0] \Phi_v(Q_0; 1, 2),$$

lo cual nos sugiere que (de forma aproximada) todo ocurre como si los dos electrones se moviesen independientemente en un potencial COULOMBIANO asociado a una carga distinta de la real. Se cumple que $Q_0 < Z = 2$ por lo que el efecto fundamental de un electrón sobre otro puede verse como un apantallamiento de la carga del núcleo. En este caso el apantallamiento es muy pequeño porque los dos electrones están en un nivel $1s$, y por tanto, muy próximos entre sí. Si repitiesemos este cálculo para algún estado excitado la carga efectiva resultante sería menor.

En general es posible substituir de forma aproximada el hamiltoniano real de una sistema de partículas que interactúan entre sí por otro de partícula independiente donde el potencial que *ve* cada partícula recoge de forma promediada las interacciones que ejercen las otras partículas. La forma de obtener este hamiltoniano efectivo es utilizar (como hemos hecho en este caso) el método variacional con funciones de onda de prueba que sean productos antisimetrizados de funciones de onda de una partícula .

4.2.5. Reglas de selección: Orto y Parahelio

La probabilidad de transición por unidad de tiempo entre los estados i y f mediada por la emisión/absorción de un fotón tiene una expresión totalmente análoga a la que hemos visto en el átomo de hidrógeno.

$$\frac{dP_{i \rightarrow f}}{dt} = \frac{8\pi^2 e^2}{\hbar^2} |W_{fi}|^2$$

donde

$$\begin{aligned} W_{fi} &= \langle \Phi_f(1, 2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \Phi_i(1, 2) \rangle \\ &= \langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{m_{sf}}^{s_f} | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{m_s}^s \rangle \\ &= \langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \langle \chi_{m_{sf}}^{s_f} | \chi_{m_s}^s \rangle \\ &= \langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \delta_{s_f s_i} \delta_{m_{sf} m_{si}} \end{aligned}$$

Aparece, por tanto, una nueva regla de selección asociada al espín: $s_f = s_i$. No puede haber transiciones entre estados que tienen espín distinto. El resto de las reglas de selección se puede probar que siguen inalteradas:

La nueva regla de selección no es exacta debido a que las correcciones relativistas dependen del operador de espín y mezclan funciones de onda con diferente valor de s . Sin embargo, como son correcciones extraordinariamente pequeñas podemos considerarla a todos los efectos como válida.

Por ello no se señalan transiciones (espontáneas) entre los estados $s = 0$ y $s = 1$. La probabilidad de las mismas es tan pequeña que los estados del He con s dado, decaen siempre a otros con el mismo espín. *Todo ocurre como si existiesen dos gases distintos, uno formado por los estados $s = 0$ llamado **parahelio** y, otro formado por los estados $s = 1$ denominado **ortohelio**.* De hecho durante mucho tiempo, antes de la introducción de la FC, se creyó en la existencia real de dos formas de helio.

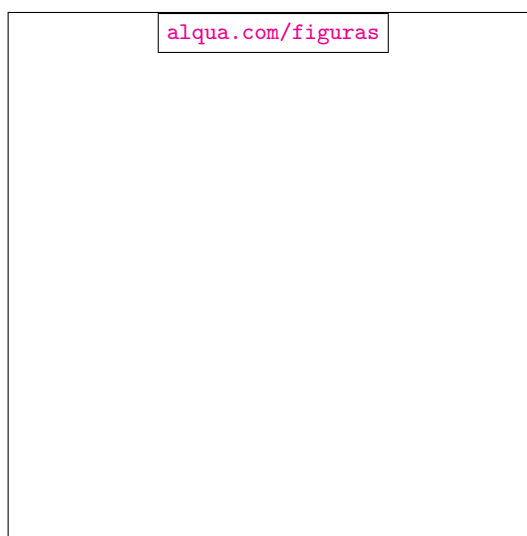


Figura 4.5: Transiciones permitidas. Hay dos conjuntos de niveles impermeables entre sí. Cada uno da lugar a un espectro. Ambos espectros difieren poco entre sí, salvo por el primer nivel con $S = 0$.

Un fenómeno importante en espectroscopía es la existencia de estados distintos al fundamental y casi estables. Se llaman estados metaestables. En el He el estado $(1s2s)^3S$ sólo puede acceder al estado $(1s^2)^1S$ que posee menor energía. Como esta transición viola las reglas de selección $\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0$, la probabilidad correspondiente será muy pequeña y, la vida media del estado, por el contrario, muy larga. Otro ejemplo es el del estado $(1s2s)^1S$ que solo puede acceder al fundamental violando la regla $\Delta l = \pm 1$.

4.3. La molécula de H_2^+

4.3.1. Introducción: la aproximación de Born-Oppenheimer

Si los átomos pueden considerarse como agregados formados por un núcleo y varios electrones, las moléculas pueden considerarse como agregados de varios núcleos y electrones. Las moléculas son estables en su estado de energía más bajo. Es decir, es necesario aportar una cierta cantidad de energía para producir su disociación. Dado que la disociación en átomos es el proceso más común cuando aportamos suficiente energía al sistema, podríamos pensar que son estados ligados de varios átomos. Sin embargo, esta descripción deja fuera aspectos muy importantes de la estructura molecular.

La descripción mecanocuántica de una molécula es mucho más compleja que la de un átomo. Las moléculas más simples son aquellas que poseen dos núcleos (*moléculas diatómicas*) y entre ellas la más sencilla es el ión H_2^+ , que sólo contiene un electrón ligado. Pero

incluso este sistema tan simple posee seis grados de libertad espaciales después de haber fijado su CM. Un ataque frontal del problema buscando soluciones numéricas de la ecS es posible en esta molécula, e incluso en otras más complejas, pero en este tema buscaremos soluciones aproximadas que nos permiten profundizar más en los aspectos físicos del problema.

Si despreciamos todos los efectos relativistas el hamiltoniano de una molécula con N_e electrones y N_n núcleos es

$$H = \sum_{a=1}^{N_n} T_a + \sum_{i=1}^{N_e} T_i + \sum_{1 \leq a < b \leq N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

donde

$$T_a = \frac{\mathbf{P}_a^2}{2M_a}, \quad T_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}$$

En estas ecuaciones los subíndices a, b recorren los diversos núcleos que forman la molécula mientras que los subíndices i, j numeran los electrones. Las masas de los núcleos las denotamos por M_a , su carga por Z_a y su posición (en el sistema de laboratorio) por \mathbf{R}_a . Análogamente \mathbf{r}_i es el vector de posición del i -ésimo electrón. En realidad todas las posiciones que aparecen en el hamiltoniano son relativas. Por ello introducimos la siguiente notación

$$\mathbf{R}_{ab} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b, \quad \mathbf{r}_{ia} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j,$$

y también

$$R_{ab} = |\mathbf{R}_{ab}|, \quad r_{ia} = |\mathbf{r}_{ia}|, \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$$

$$\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_a\}, \quad \mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$$

El hecho de que los núcleos sean muy pesados con respecto a los electrones permite simplificar notablemente el problema. Las fuerzas electromagnéticas que sienten núcleos y electrones son de un orden de magnitud muy similar por lo que los electrones se mueven muy deprisa comparado con los núcleos. En una primera aproximación los electrones ven a los núcleos fijos y son capaces de alcanzar su situación de equilibrio antes de que estos varíen apreciablemente su posición. Por otra parte, se admite que los núcleos sólo sienten un campo promedio generado por los electrones en su rápido movimiento alrededor de ellos. *Esta aproximación recibe el nombre de aproximación adiabática molecular o de BORN-OPPENHEIMER.*

La ecS se escribe para un sistema de este tipo como

$$H\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Las ideas del parrafo anterior nos sugieren la siguiente factorización de la función de onda.

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Resulta conveniente separar el hamiltoniano H en

$$H = H_n + H_e$$

donde

$$H_n = \sum_{a=1}^{N_n} T_a,$$

y por tanto

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i - \sum_i \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}}$$

Obsérvese que lo que llamamos hamiltoniano nuclear sólo contiene los términos de energía cinética mientras que la interacción coulombiana entre los núcleos la hemos dejado en H_e . Aparentemente se trata de una separación absurda pero, que no obstante, tiene su utilidad.

La idea de que los electrones ven moverse a los núcleos de forma extraordinariamente lenta la implementamos matemáticamente como

$$|\partial_{\mathbf{R}} \Phi_e|, |\partial_{\mathbf{R}^2}^2 \Phi_e| \ll |\partial_{\mathbf{R}^2}^2 \Phi_n|$$

Bajo estas condiciones podemos proceder como sigue.

$$H\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = (H_n + H_e)\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_e\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_n\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

y como H_e no contiene derivadas con respecto a las variables \mathbf{R} podemos escribir

$$H\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_n(\mathbf{R})H_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_n\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Ahora bien

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbf{R}^2}^2 (\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) &= \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\partial_{\mathbf{R}^2}^2 \Phi_n(\mathbf{R}) + \Phi_n(\mathbf{R})\partial_{\mathbf{R}^2}^2 \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + 2\partial_{\mathbf{R}} (\Phi_n(\mathbf{R})) \cdot \partial_{\mathbf{R}} (\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) \\ &\simeq \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\partial_{\mathbf{R}^2}^2 \Phi_n(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

con lo cual

$$H\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \simeq \Phi_n(\mathbf{R})H_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})H_n\Phi_n(\mathbf{R})$$

Así, la ecS se escribe de forma aproximada como

$$\Phi_n(\mathbf{R})H_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})H_n\Phi_n(\mathbf{R}) = E\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Dividiendo esta ecuación por Φ_n obtenemos

$$H_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left(E - \frac{1}{\Phi_n(\mathbf{R})} (H_n\Phi_n(\mathbf{R})) \right) \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

donde el paréntesis interno indica que H_n sólo actúa sobre la función de onda de los núcleos.

La interpretación de esta ecuación es que el movimiento de los núcleos es tan lento comparado con el de los electrones, que para obtener la función de onda de éstos podemos tomar las posiciones de los núcleos como parámetros. De esta forma resolvemos la ecS anterior para todas las posiciones \mathbf{R} posibles de los núcleos. Para cada una de esas posibilidades obtenemos una función de onda $\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ y una energía $E_e(\mathbf{R})$. *Las funciones $E_e(\mathbf{R})$ (tenemos más de un autovalor por cada configuración \mathbf{R}) reciben el nombre de niveles electrónicos*

Si dividimos la ecS original por Φ_e y utilizamos la definición de $E_e(\mathbf{R})$ llegamos a

$$(H_n + E_e(\mathbf{R})) \Phi_n(\mathbf{R}) = E\Phi_n(\mathbf{R}),$$

ecuación que merece algunos comentarios. i) La energía de los electrones para cada configuración \mathbf{R} se convierte al pasar a la ecS de los núcleos en un potencial adicional que representa el campo medio que generan los electrones en su rápido movimiento alrededor de los núcleos. ii) Es la resolución de esta segunda ecuación la que nos permite obtener la energía real E del sistema así como la función de onda completa.

Al sistema formado por las dos ecS

$$\begin{aligned} H_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= E_e(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ (H_n + E_e(\mathbf{R}))\Phi_n(\mathbf{R}) &= E\Phi_n(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

se le conoce como ecS en la aproximación de BORN-OPPENHEIMER.

4.3.2. Niveles electrónicos del ión H_2^+ .

El ión H_2^+ es la molécula más simple que existe al tratarse de un sistema a tres cuerpos. Está formado por dos protones y un único electrón ligado a los mismos. En el sr del CM este sistema posee seis grados de libertad y una vez fijados los dos núcleos el número de grados de libertad se reduce simplemente a tres. En esta sección vamos a ocuparnos de los niveles electrónicos de la molécula por lo que sólo consideraremos H_e . Introducimos la siguiente notación

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \frac{\mathbf{r}_1}{a_0} \\ \mathbf{q}_1 &= \frac{\mathbf{r}_{11}}{a_0} \\ \mathbf{q}_2 &= \frac{\mathbf{r}_{12}}{a_0} \\ \mathbf{Q} &= \frac{\mathbf{R}_{12}}{a_0} \end{aligned}$$

donde a_0 es el radio de la primera órbita de Bohr en el hidrógeno. Con esta notación⁽⁵⁾

$$H_e = -E_I \left\{ \partial_{\mathbf{q}^2}^2 + \frac{2}{q_1} + \frac{2}{q_2} - \frac{2}{Q} \right\}$$

Estudiemos el límite en que el electrón se halla muy próximo a uno de los protones y el otro protón se encuentra muy alejado. En estas circunstancias el sistema forma un átomo de hidrógeno más un protón aislado. En efecto

$$\begin{aligned} H_e &\rightarrow -E_I \left\{ \partial_{\mathbf{q}_i^2}^2 + \frac{2}{q_i} \right\} & Q, q_j &\rightarrow \infty \\ \Phi_e &\rightarrow \varphi^{(i)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-q_i} \end{aligned}$$

donde si $i = 1$, entonces $j = 2$ y viceversa. Ahora bien, ésto sólo es cierto cuando uno de los núcleos se encuentra muy alejado. En condiciones normales, donde los dos protones se hallarán a una distancia finita, deberemos tomar una función de onda variacional que incluya al menos los orbitales atómicos de ámbos átomos. La forma funcional más sencilla es una combinación lineal de los dos, es decir

$$|\Phi_e^{(var)}\rangle = \alpha_1 |\varphi^{(1)}\rangle + \alpha_2 |\varphi^{(2)}\rangle$$

En este caso el funcional de la energía es simplemente una función de los dos coeficientes de mezcla α_i .

$$E[\Phi_e^{(var)}] = E[\{\alpha\}] = \frac{\langle \Phi_e^{(var)} | H_e | \Phi_e^{(var)} \rangle}{\langle \Phi_e^{(var)} | \Phi_e^{(var)} \rangle}$$

Para facilitar la aplicación del método variacional introducimos, una vez más, nueva notación.

$$H_{ij} = \langle \varphi^{(i)} | H_e | \varphi^{(j)} \rangle = \int d\mathbf{q} \varphi^{(i)} H_e \varphi^{(j)}, \quad S_{ij} = \langle \varphi^{(i)} | \varphi^{(j)} \rangle = \int d\mathbf{q} \varphi^{(i)} \varphi^{(j)},$$

⁽⁶⁾y en particular, tenemos

$$H_{12} = H_{21}, \quad S_{11} = S_{22} = 1, \quad S_{12} = S_{21} = S$$

Si pasamos la norma de la función de onda variacional al primer miembro y expresamos todo en términos de estas nuevas cantidades

$$E[\{\alpha\}] \{ \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 2\alpha_1\alpha_2 S \} = \{ \alpha_1^2 H_{11} + \alpha_2^2 H_{22} + 2\alpha_1\alpha_2 H_{12} \},$$

⁵Nótese que $\partial_{\mathbf{q}} = \partial_{\mathbf{q}_i}$ ya que $\mathbf{q} = \mathbf{q}_i + \mathbf{R}_i/a_0$ y en esta parte del problema las posiciones de los protones están fijadas.

⁶No aparecen signos de conjugación compleja porque todas las fdo son reales

y variando con respecto a los dos coeficientes de mezcla llegamos a que en un extremo donde $\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0$, se cumple

$$\begin{aligned} E \{ \alpha_1 + \alpha_2 S \} &= \{ \alpha_1 H_{11} + \alpha_2 H_{12} \} \\ E \{ \alpha_1 S + \alpha_2 \} &= \{ \alpha_1 H_{12} + \alpha_2 H_{22} \} \end{aligned}$$

que en forma matricial da lugar a la siguiente ecuación de autovalores

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix},$$

ó pasando todo al primer miembro

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0$$

Antes de resolver formalmente el problema de autovalores veamos las expresiones explícitas de S y de los elementos de matriz H_{ij} . Estas expresiones son

$$S = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} \varphi^{(2)} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d\mathbf{q} e^{-(q_1+q_2)} = e^{-Q} \left\{ 1 + Q + \frac{1}{3} Q^2 \right\},$$

$$H_{11} = H_{22} = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} H_e \varphi^{(1)} = -E_I \left\{ 1 - \frac{2}{Q} e^{-2Q} (1 + Q) \right\},$$

$$H_{12} = H_{21} = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} H_e \varphi^{(2)} = -E_I \left\{ S + 2e^{-Q} (1 + Q) - \frac{2}{Q} S \right\}.$$

La ecuación anterior posee solución distinta de la idénticamente nula si y solo si el siguiente determinante es cero

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0,$$

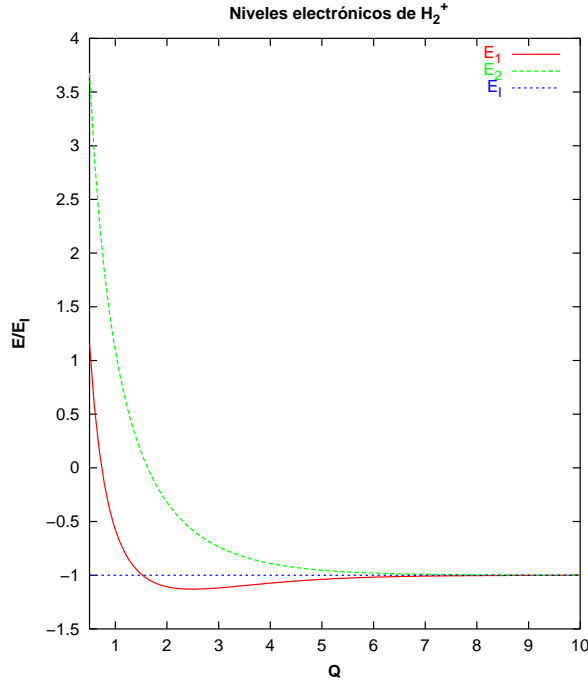
ecuación que tiene como soluciones posibles

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}, \\ E_2 &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}, \end{aligned}$$

que escritas en función de Q y E_I quedan

$$E \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = -E_I \frac{1 - \frac{2}{Q} (1 + Q) e^{-2Q} \pm \left\{ (1 - \frac{2}{Q})(1 + Q + Q^3/3) e^{-Q} + 2(1 + Q) e^{-Q} \right\}}{1 \pm (1 + Q + Q^3/3) e^{-Q}}$$

Al substituir estas dos soluciones en la ecuación matricial resultan las siguientes combinaciones de valores de los coeficientes α_i .

Figura 4.6: Niveles electrónicos del ión H_2^+ .

$$\begin{aligned} E_1 &\rightarrow \alpha_1 = \alpha_2 \\ E_2 &\rightarrow \alpha_1 = -\alpha_2 \end{aligned}$$

y en consecuencia las función de onda convenientemente normalizadas son

$$\begin{aligned} |\Phi_{e1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \{|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle\} \\ |\Phi_{e2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \{|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle\} \end{aligned}$$

Análisis de los resultados

La figura 4.6 presenta los valores de E_1 y E_2 como funciones de la distancia internuclear Q . Como puede observarse E_2 siempre está situado sobre la línea que caracteriza a la energía $-E_I$. Sólo E_1 desciende, para ciertos valores de Q , por debajo de dicha energía, que caracteriza al sistema formado por un átomo de hidrógeno y el protón restante infinitamente alejado. Para esos valores de Q resulta energéticamente favorable formar un sistema de tres partículas ligadas, el ión H_2^+ . De hecho si dejamos que el sistema evolucione, este tenderá a que los protones se situen a una distancia igual a la del mínimo de

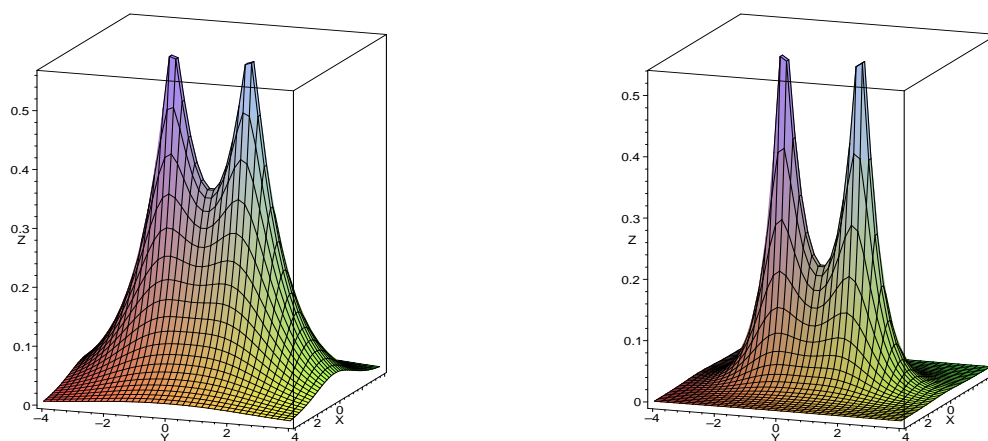


Figura 4.7: Izda.) Valores de Φ_{e1} en el plano xy suponiendo que los dos protones están fijos en $y = Q/2$ e $y = -Q/2$. Dcha.) Valores de la densidad asociada a Φ_{e1} en el plano xy .

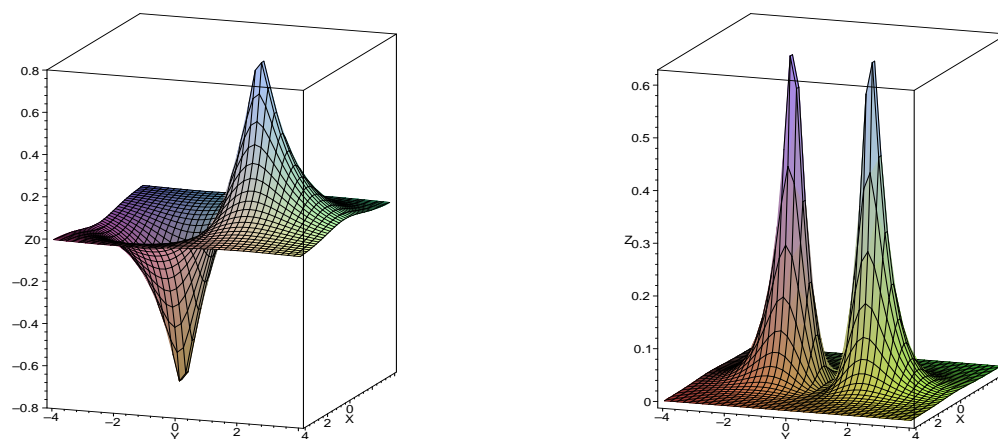


Figura 4.8: Izda.) Valores de Φ_{e2} en el plano xy suponiendo que los dos protones están fijos en $y = Q/2$ e $y = -Q/2$. Dcha.) Valores de la densidad asociada a Φ_{e2} en el plano xy .

E_1 . Esta distancia ocurre para $Q_m \simeq 2,5(R \simeq 1,25A)$ y el defecto de energía con respecto a $-E_I$ resulta ser $\Delta E = -0,13E_I \simeq -1,76eV$. El nivel electrónico E_1 recibe el nombre de *nivel ligante* y su función de onda es simétrica con respecto al intercambio de $\varphi^{(1)}$ por $\varphi^{(2)}$. El segundo nivel que hemos obtenido, E_2 , se llama *antiligante* y su función de onda es antisimétrica bajo el intercambio de los orbitales atómicos. Las dos figuras siguientes son una representación parcial de las funciones de onda y densidades asociadas a los dos niveles electrónicos que hemos obtenido. En concreto, suponemos que los dos núcleos se encuentran fijos en las posiciones $y = Q_m/2$ e $y = -Q_m/2$ y representamos los valores de las funciones de onda y densidades asociadas sólo en el plano xy .

Experimentalmente se conoce que la distancia internuclear de equilibrio es aproximadamente igual a $1A$ y el defecto de energía igual $-2,8eV$. Habitualmente la función de onda que utilizamos en el método variacional es sólo una aproximación que nos proporciona una cota superior a la verdadera energía. En nuestro caso uno de los defectos de la función de onda que utilizamos es que no tiende a la función de onda del He ionizado cuando $R \rightarrow 0$. En efecto, cuando esto ocurre tenemos

$$\begin{aligned} \Phi_{e1} &\rightarrow \varphi^{(1)} \sim e^{-q_1} \\ E_1 - \frac{e^2}{R_{12}} &\rightarrow -3E_I \quad Q \rightarrow 0, \end{aligned}$$

es decir, que la función de onda tiende a la del átomo de hidrógeno y la energía de interacción del electrón con los dos protones es $-3E_I$. Sin embargo, la expresión de la función de onda del He^+ es proporcional a e^{-2q_1} y la energía del electrón es $-4E_I$. Para mejorar nuestra función de onda podemos añadir como un parámetro variacional más, la carga efectiva asociada a cada núcleo de modo que ahora

$$|\Phi_e^{(var)}\rangle = \alpha_1 |\varphi^{(1)}(Z)\rangle + \alpha_2 |\varphi^{(2)}(Z)\rangle,$$

donde

$$\varphi^{(i)}(Z) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zq_i}$$

Cuando utilizamos esta función de onda de prueba que tiene como parámetros variacionales α_1, α_2 y Z obtenemos una distancia de equilibrio $Q_m \simeq 2$ y un defecto de energía $\Delta E \simeq -2,35eV$.

Aunque hemos mejorado notablemente los resultados aún estamos lejos del resultado experimental. Para entender mejor lo que pasa supongamos que formamos el ión H_2^+ acercando lentamente un protón a un átomo de hidrógeno. A medida que el protón se acerca su campo eléctrico tiende a deformar debilmente al principio, con mayor intensidad cuando su proximidad es grande, la distribución de carga del electrón alrededor del otro núcleo. En nuestro modelo no hemos tenido en cuenta este fenómeno ya que hemos supuesto que el electrón está en un orbital $1s$ con simetría esférica en todo momento. Una forma de superar la limitación anterior es utilizar orbitales híbridos. Estos consisten en superposiciones lineales de orbitales $1s$, $2p$, etc. Por ejemplo

$$\varphi^{(i)}(Z) = \varphi_{1s}^{(i)}(Z) + \sigma \varphi_{2p}^{(i)}(Z)$$

En este cálculo variacional los parámetros a variar para llegar al mínimo son $\alpha_{1,2}$, Z y σ . La nueva forma de la función de onda conduce a unos resultados excelentes ya que obtenemos $Q_m \simeq 2$ y $\Delta E \simeq -2,73 eV$.

4.3.3. Enlace covalente vs. enlace iónico

La aparición de la mecánica cuántica permitió llegar a una comprensión más profunda del enlace químico. Ésta requiere una comprensión previa de la estructura de los átomos y aunque en este curso no hemos estudiado átomos más complejos que el de He , supondremos que el lector posee algunos conocimientos cualitativos adquiridos en la asignatura de Química.

Antes de 1925 se habían desarrollado algunas teorías parciales del enlace químico que explicaban su existencia en el caso de moléculas heteropolaes, formadas por átomos de diferente especie. Estas teorías se basan en el concepto de electronegatividad. Por ejemplo, los átomos alcalinos (primera columna de la tabla periódica) son electropositivos debido a la tendencia que tienen a desprenderse de su electrón menos ligado para formar una estructura muy estable como la de los gases nobles. Lo contrario le sucede a los átomos de la penúltima columna de la tabla periódica, como el Cl , para los que capturar un electrón adicional supone adquirir una gran estabilidad ya que pasa a tener una estructura electrónica como la del Ar . Decimos que estos átomos son electronegativos. A partir de estas ideas, el enlace químico de la molécula de $CLNa$ se explica porque bajo ciertas condiciones de proximidad el átomo de Na cede su último electrón al átomo de Cl convirtiéndose ambos en iones. De esta manera cada uno de ellos adquiere una estructura electrónica muy estable, pero el precio a pagar es el de una atracción electrostática entre ambos que liga la molécula. Existen muchos ejemplos de moléculas iónicas como la de PH_3 . En este caso el fósforo, que es electronegativo, captura los tres electrones de los hidrógenos pasando a tener una estructura tipo Ar . En ocasiones el P puede actuar como electropositivo cuando se combina con átomos más electronegativos como, por ejemplo, el Cl . En la molécula PCl_5 , éste átomo cede cinco electrones, uno a cada cloro, pasando a tener una estructura electrónica como la del neón.

La teoría precuántica del enlace iónica era muy cualitativa y sólo con la aparición de la mecánica cuántica se pudo dar resultados cuantitativos. Por otro lado es totalmente incapaz de explicar la existencia de moléculas homopolaes como las de H_2 , N_2 , O_2 , ... Para entender como se forma el enlace en estas moléculas revisemos los resultados obtenidos para el ión H_2^+ . En concreto es muy instructivo fijarse en la enorme diferencia que existe entre el orbital ligante y el antiligante. El primero es simétrico con respecto al plano xz mientras que el segundo es antisimétrico lo cual implica que la probabilidad de encontrar al electrón entre los dos núcleos sea muy pequeña. En realidad, en el orbital antiligante la probabilidad de presencia del electrón es grande en las proximidades de uno u otro protón y es nula justo en el plano de simetría xz . Por ello podemos pensar que en este orbital el electrón se halla cerca de uno de los protones y nunca del otro. Por el contrario el electrón

pasa una buena parte del tiempo entre los dos núcleos cuando el sistema se encuentra en el orbital ligante y precisamente por ello apantalla parcialmente la repulsión entre los dos núcleos. Es esta tendencia a compartir el electrón entre los dos núcleos y el apantallamiento asociado lo que explica la formación de este ión así como la de las moléculas homopolares que hemos citado. Este tipo de enlace se llama covalente.

4.3.4. El movimiento de los núcleos

La aproximación de BORN-OPPENHEIMER nos permitió separar la ecS de una molécula en un sistema de dos ecuaciones. La primera, conocida como ecuación electrónica, nos proporciona la energía potencial $E_e(\mathbf{R})$ en la que se mueven los núcleos de forma que la segunda ecuación ó ecuación nuclear se escribe

$$\{H_n + E_e(\mathbf{R})\} \Phi_n(\mathbf{R}) = E \Phi_n(\mathbf{R})$$

En el caso de una molécula diatómica el hamiltoniano H_n , que solo contiene los términos de energía cinética, se escribe

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \partial_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \partial_{\mathbf{R}_2}^2,$$

y dado que la energía de traslación de la molécula como un todo no nos interesa, separamos los grados de libertad relativos de los del CM. Para ello definimos

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{12} &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \\ \mathbf{R}_{\text{cm}} &= \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \end{aligned}$$

A lo largo de esta sección utilizaremos muy a menudo la expresión de \mathbf{R}_{12} en coordenadas esféricas

$$\mathbf{R}_{12} = (\mathcal{R}, \Omega).$$

Al efectuar esta transformación podemos escribir

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \partial_{\mathbf{R}_{\text{cm}}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \partial_{\mathbf{R}_{12}}^2, \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2},$$

de forma que al pasar al sr del CM y expresar la energía cinética en coordenadas esféricas nos queda

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\mathcal{R}} \partial_{\mathcal{R}^2}^2 \mathcal{R} + \frac{\hbar^2}{2\mu \mathcal{R}^2} I^2,$$

donde I es el momento angular relativo del núcleo 1 con respecto al núcleo 2. Introduciendo este resultado en la ecS nuclear, tenemos

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\mathcal{R}} \partial_{\mathcal{R}^2}^2 \mathcal{R} + \frac{\hbar^2}{2\mu \mathcal{R}^2} I^2 + E_e(\mathcal{R}) \right\} \Phi_n(\mathcal{R}, \Omega) = E \Phi_n(\mathcal{R}, \Omega)$$

Proponemos una solución de la forma

$$\Phi_n(\mathcal{R}, \Omega) = \frac{U(\mathcal{R})}{\mathcal{R}} Y_m^i(\Omega),$$

que tras sustituirla más arriba permite llegar a la ecuación radial

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_e(\mathcal{R}) + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mu \mathcal{R}^2} \right\} U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R})$$

Recordemos, una vez más, que los niveles electrónicos $E_e(\mathbf{R})$ constituyen el pozo de energía potencial en el que se mueven los dos núcleos. En el caso de los niveles electrónicos más bajos que producen enlace químico, el potencial anterior posee un mínimo local para una cierta distancia \mathcal{R}_m . Para obtener las primeras soluciones de la ecuación precedente suele ser habitual desarrollar en serie de potencias E_e alrededor de \mathcal{R}_m . Si procedemos de esta forma tenemos

$$E_e(\mathcal{R}) = E_e(\mathcal{R}_m) + \left(\frac{dE_e}{d\mathcal{R}} \right)_{\mathcal{R}_m} (\mathcal{R} - \mathcal{R}_m) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_e}{d\mathcal{R}^2} \right)_{\mathcal{R}_m} (\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \dots$$

Como E_e tiene un mínimo en \mathcal{R}_m se cumple que $\left(\frac{dE_e}{d\mathcal{R}} \right)_{\mathcal{R}_m} = 0$ y si llamamos $K = \left(\frac{d^2 E_e}{d\mathcal{R}^2} \right)_{\mathcal{R}_m}$ y $E_{e0} = E_e(\mathcal{R}_m)$, resulta que el potencial electrónico se confunde de forma bastante aproximada con el de un oscilador. Por lo tanto la ecuación radial puede escribirse de la siguiente forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_{e0} + \frac{1}{2} K (\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mu \mathcal{R}^2} \right\} U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R})$$

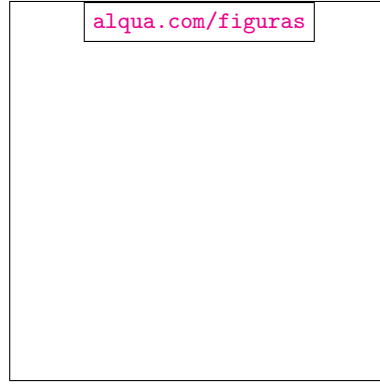
Consideremos primero el caso $i = 0$, que se caracteriza porque los núcleos realizan simplemente un movimiento oscilatorio sin rotar uno con respecto al otro. En este caso la ecuación radial se reduce a la de un oscilador armónico y por tanto las energías vienen dadas por

$$E = E_{e0} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \{0, 1, \dots\}, \quad \hbar\omega = \sqrt{\frac{\hbar^2 K}{\mu}}.$$

Ya que $K = \left(\frac{d^2 E_e}{d\mathcal{R}^2} \right)_{\mathcal{R}_m} = \frac{E_I}{a_0^2} \frac{d^2}{dQ^2} \{ \dots \}_{Q_m} \approx \frac{1}{10} \frac{E_I}{a_0^2}$, el orden de magnitud de las energías de vibración será

$$\hbar\omega \approx \sqrt{\frac{\hbar^2 E_I}{10\mu a_0^2}} = \sqrt{\frac{E_I}{10} \frac{m_e^2 e^4}{\mu \hbar^2}} = \sqrt{\frac{1}{5} \frac{m_e}{\mu}} E_I^2 \approx 10^{-2} E_I,$$

donde hemos usado que $\frac{m_e}{\mu} \simeq 10^{-3}$. En comparación con estos valores las energías asociadas al término de rotación son claramente menores ya que

Figura 4.9: Espectro completo de niveles de energía de H_2^+ .

$$\left\langle \frac{\hbar^2}{2\mu\mathcal{R}^2} \right\rangle \approx \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} = \frac{m_e}{\mu} E_I \approx 10^{-3} E_I.$$

Precisamente por esta razón podemos efectuar una aproximación adicional que afecta exclusivamente al término rotacional y que consiste en substituir \mathcal{R} por su valor en el mínimo \mathcal{R}_m . Por otro lado la cantidad $\mu\mathcal{R}_m^2$ es precisamente el momento de inercia \mathcal{I} de la partícula relativa con lo cual se suele escribir la ecuación radial como

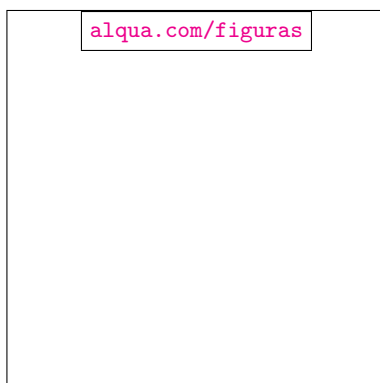
$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_{e0} + \frac{1}{2}K(\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mathcal{I}} \right\} U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R}).$$

Finalmente podemos escribir las energías del espectro molecular como

$$E = E_{e0} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mathcal{I}}, \quad n, i \in \{0, 1, 2, \dots\}$$

El valor de la energía de un nivel molecular consta siempre de tres contribuciones. La más importante es la energía electrónica que viene dada por el mínimo del nivel electrónico. En el caso de la molécula H_2^+ sólo existe un nivel electrónico ligante por lo que sólo existe también un valor E_{e0} . En moléculas más complejas podemos tener un conjunto formado por varios valores E_{e0} . Por cada nivel electrónico podemos tener una infinidad de niveles vibracionales según sea $n = 0, 1, \dots$, y por cada nivel vibracional existe una red más tupida de niveles rotacionales. La figura muestra de forma esquemática el espectro molecular del ion de la molécula de H_2 . La parte radial de la función de onda es la característica de un oscilador armónico por lo que no merece la pena que la escribamos.

La figura 4.10 muestra el diagrama de los niveles electrónicos conocidos de la molécula diatómica del mercurio. En realidad se representa el defecto de energía con respecto al valor $-Z_{Hg}^2 E_I = -6400 E_I$. Como puede observarse la distancia típica entre niveles electrónicos es del orden del eV mientras que dentro de cada nivel electrónico la separación entre niveles

Figura 4.10: Espectro electrónico de la molécula de H_{g2} .

vibracionales (que no se representan) es mucho menor y, aún más pequeña, entre niveles rotacionales para cada nivel vibracional.

4.3.5. Tipos básicos de moléculas

En la naturaleza aparecen tres tipos de moléculas que se diferencian fácilmente a partir de la forma de las curvas de sus niveles electrónicos ligados. La figura 4.11 muestra los tres tipos de curvas de potencial correspondientes. Las moléculas en sentido estricto son las que tienen curvas de potencial tipo (a) y vienen caracterizadas por energías de ligadura del orden del eV y distancias interatómicas del orden de 1\AA . En estos casos los núcleos están ligados por verdaderas fuerzas de valencia, bien de origen iónico, bien de tipo covalente. Las moléculas que presentan curvas de tipo (b) reciben el nombre de moléculas de van der Waals. Su curva de potencial es muy poco profunda lo que da lugar a energías de ligadura del orden de $0,1eV$ y con su mínimo situado a distancias que oscilan entre $3 - 5\text{\AA}$. En ocasiones no se consideran como verdaderas moléculas en la literatura científica. Sus átomos se atraen debilmente debido a los pequeños dipolos eléctricos que se forman debido a la presencia de la carga de los átomos próximos. El tercer tipo viene caracterizado por curvas de tipo (c). No son en ningún caso verdaderas moléculas. Obsérvese que su curva de potencial es siempre positiva y decreciente lo que da lugar sólo a fuerzas repulsivas. Se trata en realidad de estados de colisión de dos o más átomos que se comportan como lo haría una verdadera molécula en un estado muy excitado.

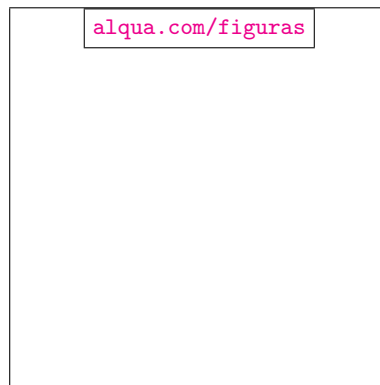


Figura 4.11: Niveles electrónicos asociados a los tipos básicos de moléculas

4.4. Problemas

4.4.1. Enunciados

- [A] Utilice la tabla con las energías del espectro discreto del He y
 - obtenga la longitud de onda asociada a la transición $(1s2p)^1P \rightarrow (1s^2)^1S$.
 - determine la transición correspondiente a la línea roja de 6678Å.
 - encuentre la transición asociada a la línea amarilla de 5785Å.
- [A] Utilizando la aproximación de partícula independiente y el concepto de apantallamiento, intente obtener la energía del estado fundamental del helio y da el valor de la carga efectiva que “ve” cada electrón. *Dato:* $E_{EF}(He) = -24,58eV$. Tomamos como cero la energía del helio ionizado: $E_{EF}(He^+) = -54,4eV$.
- [A] Calcule el momento magnético asociado a los niveles de energía más bajos del parahelio y del ortoheio. El momento magnético lo definimos como

$$\mathcal{M} = \frac{\mu_B}{\hbar} \left\langle \Phi_{1n;lm_l=l,sm_s=s} \left| \sum \mathcal{L}_{z_i} + g_s \sum \mathcal{S}_{z_i} \right| \Phi_{1n;lm_l=l,sm_s=s} \right\rangle$$

- [A] Calcule el radio cuadrático medio del estado fundamental del He y a partir de él obtenga una estimación del tamaño de este átomo. El radio cuadrático medio se define como $r_{qm} = \langle \sum r_i^2 \rangle$.
- [T] Obtenga una estimación de las energías de los niveles $(1s, nx(l))X(l)$ del He, despreciando la integral de intercambio y resolviendo de forma semicuantitativa la integral directa.
- En la molécula de HCl se observa un cierto número de líneas de absorción cuyas energías (en cm^{-1}) son: 83,03, 103,73, 124,30, 145,03, 165,51 y 185,86. ¿Se trata de transiciones electromagnéticas asociadas al espectro vibracional o al rotacional?. En el primer caso ¿cuál es la frecuencia característica?. En el segundo ¿cuál es el momento de inercia y qué valores del momento angular les corresponden?.
nota: En las transiciones entre niveles moleculares asociados al mismo nivel electrónico se cumplen las siguientes reglas de selección: $\Delta n = \pm 1$, $\Delta i = \pm 1$.
- Considere la energía de una molécula en la aproximación

$$E = E_{0e} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu\mathcal{R}^2}i(i+1).$$

Encuentre la posición en que la energía es mínima y calcule el momento de inercia utilizando la nueva posición de equilibrio. Demuestre que en estas condiciones la energía rotacional es de la forma

$$E_{rot} = Ai(i+1) + B[i(i+1)]^2 + \dots$$

8. Un nivel electrónico ligante puede describirse mediante el llamado potencial de MORSE

$$E_e(\mathcal{R}) = A \left\{ \left[1 - \exp \left(-\frac{\mathcal{R} - \mathcal{R}_0}{B} \right) \right]^2 - 1 \right\}$$

- a) Explique el significado de los parámetros del pozo y haga un dibujo aproximado del mismo.
 b) Si $A = 10eV$ y $\mathcal{R}_0 = 1A$ obtenga B a partir de la energía vibracional de punto cero que vale $0,5eV$.
 9. La figura muestra la energía potencial del nivel ligante de dos moléculas diatómicas homonucleares que poseen la misma masa reducida. Se pide que determine:
 a) ¿Cuál de ellas viene caracterizada por una mayor distancia internuclear?.
 b) ¿Cuál de ellas posee mayor energía vibracional de punto cero?.
 c) ¿En cuál de ellas es mayor el momento de inercia?.



4.4.2. Algunas soluciones

1. Para obtener la energía del fundamental utilizamos $n_a = n_b = 1$ ya que suponemos los dos electrones en el mismo nivel. La expresión de la energía en la aprox. de partícula independiente es

$$E_{n_a n_b} = - \left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2} \right) Z^2 E_I + E_I (He^+) = - \left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2} \right) Z^2 E_I + 54,4eV$$

Para el fundamental

$$E_{11} = -Z^2 E_I + 54,4eV$$

Aquí no hemos tenido en cuenta el apantallamiento. Para hacerlo substituímos $Z = 2$ por una cierta Z_{ef} y así:

$$E_{EF} = -2E_I Z_{ef}^2 + 54,4eV = -24,58eV$$

Despejando la carga efectiva obtenemos

$$Z_{ef} = 1,7$$

es decir, que cada uno de los dos electrones “ve”, por culpa de la presencia del otro, no 2 protones, sino 1,7. Este resultado es muy parecido al que obtenemos con el método variacional:

$$Z_{ef} = Z - \frac{5}{16}$$

5 Introducción a la física estadística: distribución de Maxwell-Boltzmann

5.1. Introducción

A lo largo del curso hemos estudiado sistemas constituidos por pocas partículas en interacción. Se trata de los ejemplos más sencillos de átomos y moléculas. En general, este tipo de sistemas pueden contener, a lo sumo, cientos de partículas. En adelante trataremos de forma simplificada sistemas que poseen un número de partículas del orden de N_A (número de AVOGADRO). Ejemplos característicos de este tipo de sistemas son un gas molecular contenido en una vasija, los electrones (cuasi)libres de un metal o el plasma que forma parte de una enana blanca.

Este capítulo supondrá una introducción a los métodos que la Física Estadística utiliza para estudiar estos sistemas. Además introduciremos como ejemplo más sencillo de las nuevas ideas la distribución de MAXWELL-BOLTZMANN (MB). Ésta describe las ocupaciones de los estados accesibles por las partículas de un sistema clásico. El siguiente capítulo se dedicará al estudio estadístico de sistemas cuánticos formados por partículas idénticas.

5.1.1. Física estadística

La Termodinámica aborda el estudio de los sistemas macroscópicos sin tener en cuenta cuáles son sus constituyentes básicos ni sus interacciones. Para ello introduce las llamadas *variables de estado* que caractericen de modo unívoco el estado macroscópico del sistema. Las variables de estado no son independientes, sino que están relacionadas las unas con las otras por ligaduras entre las que podemos distinguir:

- *leyes universales* independientes del sistema utilizado. Son los principios fundamentales de la termodinámica y son insuficientes para especificar la evolución del sistema.
- *ecuaciones de estado* propias de cada sistema. La Termodinámica no fundamenta el origen de estas ecuaciones.

Por su parte, la física estadística intenta obtener una caracterización del sistema partiendo de la naturaleza de sus constituyentes y de las interacciones entre los mismos. Utiliza métodos estadísticos para obtener los valores medios de las magnitudes, y a veces, sus fluctuaciones en el tiempo. Normalmente estos valores medios son, o están relacionados con el valor típico de cada magnitud en el equilibrio. De esta forma podemos predecir a partir de primeros principios las propiedades más importantes de un sistema termodinámico y, en particular, las ecuaciones de estado.

Macroestados y microestados

Vamos a considerar un sistema aislado que ocupa un volumen bien definido V . De acuerdo con la termodinámica N, V y E son variables adecuadas para caracterizar el equilibrio⁽¹⁾. Inicialmente el sistema no se encontrará en una situación de equilibrio por lo que hay que añadir una serie de variables macroscópicas adicionales, α para describir completamente el sistema. Llamaremos *macroestado* del sistema al conjunto

$$\{E, V, N, \alpha(t)\}.$$

Si quisiéramos hacer una descripción en mecánica clásica del sistema, deberíamos dar sus coordenadas y momentos: especificar el *microestado*.

$$\{\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\}_{i=1\dots N},$$

o de forma compacta

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}(t) &\equiv (\mathbf{q}_1(t), \mathbf{q}_2(t), \dots, \mathbf{q}_N(t)), \\ \mathbf{P}(t) &\equiv (\mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)).\end{aligned}$$

Cada par \mathbf{Q}, \mathbf{P} define un punto en un espacio de dimensión $6N$, el *espacio de fases del sistema*, de forma que un microestado en mecánica clásica define un punto en dicho espacio. La evolución temporal del sistema se asimila a una trayectoria en el espacio de fases.

Es posible deducir propiedades muy generales sobre el comportamiento de las trayectorias en el espacio de las fases pero, es imposible medir experimentalmente o calcular la trayectoria específica de un sistema macroscópico. Para obtenerla utilizaríamos las ecuaciones de HAMILTON asociadas al hamiltoniano del sistema que supondremos de la forma

$$H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j=1}^N V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|).$$

Las ecuaciones de evolución son entonces

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{Q}} &= \frac{\partial H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}}, \\ \dot{\mathbf{P}} &= -\frac{\partial H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial \mathbf{Q}},\end{aligned}$$

con $6N \approx 10^{24}$ condiciones iniciales

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}^{(0)} &= \mathbf{Q}(\mathbf{t} = 0), \\ \mathbf{P}^{(0)} &= \mathbf{P}(\mathbf{t} = 0).\end{aligned}$$

¹Normalmente se emplearía la temperatura T y no la energía del sistema. Sin embargo para llegar a una definición estadística de la temperatura es preferible partir de la energía

El almacenamiento de las condiciones iniciales requiere un disco de aproximadamente $10^{16}Gb$ y el cálculo de la trayectoria en un ordenador que proporcionase $1Gflop$ requeriría del orden de $10^{16}s$. por cada incremento elemental del tiempo⁽²⁾.

Es evidente que el estudio teórico de estos sistemas necesita una aproximación radicalmente diferente. Como primer paso en sea dirección nos interesa trazar la relación existente entre macro y microestados. Lo primero que podemos afirmar es que dicha relación no es biunívoca, ya que existen muchísimos microestados correspondientes a un sólo macroestado. Consideremos, por ejemplo, la ecuación

$$H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = E,$$

que determina el lugar geométrico de todos los puntos del espacio de fases que son compatibles con una energía E . Esta ligadura reduce el espacio accesible a una (hiper)superficie en el espacio de fases que posee $6N - 1$ dimensiones. La imposición de que el volumen sea una constante V , reduce aún más la región accesible dentro del espacio de las fases pero el “volumen” de la misma sigue siendo enorme, es decir, nunca dejaremos de tener un conjunto enorme de puntos del espacio de fase asociados a cada macroestado.

Ejemplo. Consideremos una partícula bajo el hamiltoniano armónico

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2.$$

La ecuación

$$H(p, q) = E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2,$$

nos conduce a una elipse sobre el espacio de fases como lugar geométrico de los (micro) estados accesibles.

$$\left(\frac{p}{\sqrt{2mE}}\right)^2 + \left(\frac{q}{\sqrt{\frac{2E}{k}}}\right)^2 = 1$$

Podemos ver que a un sólo macroestado (caracterizado por la energía) le corresponde una infinidad de microestados.

5.2. Hipótesis ergódica

Esta idea debida a BOLTZMANN es la que permite transformar un problema dinámico en un problema estadístico. Sea una magnitud física A cuyo valor en un instante t se relaciona con el microestado del sistema como $A(t) = A(\mathbf{Q}(t), \mathbf{P}(t))$.

1. Si estudiamos la evolución temporal del sistema durante un lapso de tiempo suficientemente largo observamos que, independientemente de la situación inicial, el equilibrio se alcanza rapidamente. Por ello, la magnitud $A(t)$ toma durante casi todo el intervalo de estudio un valor igual al del equilibrio. Esto es, el promedio temporal

²Actualmente se puede estudiar la evolución temporal de sistemas clásicos constituidos por varios millones de partículas.

Figura 5.1: Espacio de fases de dos dimensiones que ilustra el razonamiento.

de la magnitud durante un intervalo temporal suficientemente largo es indistinguible de A_{eq} . Así

$$A_{eq} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \overline{A(t)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{P}(t), \mathbf{Q}(t)) dt$$

2. Esta ecuación relaciona el valor de la magnitud en el equilibrio con la trayectoria del sistema en el espacio de las fases $\mathbf{P}(t)$, $\mathbf{Q}(t)$. Dado que no podemos calcularla explícitamente se hace necesario introducir una hipótesis simplificatoria. La *hipótesis ergódica* supone que a lo largo de su evolución temporal la trayectoria del sistema en el espacio de fases pasa un mismo número de veces por todos y cada uno de los puntos⁽³⁾ de dicho espacio compatibles con las condiciones macroscópicas dadas (energía, volumen. . .). En otras palabras, todos los puntos de la región del espacio de las fases definida por el estado macroscópico son igualmente probables.
3. Evitamos así el cálculo de integrales temporales que a su vez requieren conocer la trayectoria del sistema en el espacio de las fases. Si llamamos $R(E, V, N)$ a la región de acceso permitido por las ligaduras macroscópicas y $\Omega(E, V, N)$ a su volumen tenemos

$$A_{eq} = \frac{1}{\Omega} \int_R A(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) d\mathbf{Q} d\mathbf{P}$$

con lo que se pasa de un promedio temporal a un promedio espacial sobre un subconjunto del espacio de las fases. El problema ahora es esencialmente geométrico.

5.3. Equilibrio en física estadística

La hipótesis ergódica permite, entre otras cosas, comprender desde un punto de vista microscópico como se alcanza el equilibrio rápidamente cuando el número de grados de

³Esto es una versión simplificada. Una versión moderna es una afirmación no sobre todos los puntos, sino sobre una partición suficientemente fina.

libertad (N) es muy grande. Sea R la región del espacio de las fases compatible con las condiciones macroscópicas impuestas al sistema (E, V, N) y que se subdivide en regiones R_{α_i} según las condiciones adicionales que se añaden para distinguir situaciones diferentes a la de equilibrio. Cada una de estas regiones define un macroestado E, V, N, α_i . Supongamos que una de las regiones $R_{\alpha_i}, R_{\alpha_M}$ por ejemplo, es extraordinariamente grande en comparación con las demás. Esto implica (hipótesis ergódica) que el sistema, sea cual sea su estado inicial, pasará la mayor parte del tiempo en la región R_{α_M} . Dicho de otra manera los valores promedio de las diferentes magnitudes serán los correspondientes a los puntos (microestados) de esta región. Podemos decir que la región R_{α_M} define realmente el equilibrio.

Por supuesto tenemos todo el derecho a preguntarnos porqué el espacio de fases de un sistema debe estar dividido de esta forma tan peculiar. Veamos un ejemplo sencillo que ilustra que las cosas suceden así, siempre que el número de partículas sea suficientemente grande.

Ejemplo Consideremos un sistema formado por N osciladores unidimensionales cuya energía total es igual a E .

El hamiltoniano del sistema viene dado por la expresión

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right),$$

y haciendo el cambio de variables $x = \frac{p}{\sqrt{2m}}, y = \sqrt{\frac{m}{2}} \omega q$ nos queda

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2).$$

De esta forma el volumen en el espacio de las fases será

$$\Omega(E, V, N) = \int_{H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})=E} dp^N dq^N = \left(\frac{2}{\omega} \right)^N \int_{\sum (x_i^2 + y_i^2) = E} dx^N dy^N.$$

Ahora bien la última integral caracteriza la superficie de una esfera de radio \sqrt{E} en un espacio de $2N$ dimensiones y por lo tanto

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{2}{\omega} \right)^N \frac{\pi^N}{\Gamma(N)} E^{N-1} \simeq \left(\frac{2\pi}{\omega} \right)^N \frac{E^N}{N!},$$

donde hemos usado que $N \simeq N-1$. El equilibrio de un sistema de partículas libres se caracteriza porque cada una de ellas porta una energía $\varepsilon = \frac{E}{N}$ de modo que N_1 partículas cualesquiera tendrán una energía igual a $\frac{N_1}{N} E$. Consideremos ahora una situación en la que las primeras $N_1 \leq N$ partículas poseen una energía $E_1 = \lambda E$, $\lambda \in [0, 1]$ y las restantes $N_2 = N - N_1$ portan una energía $E_2 = (1-\lambda)E$. En general se tratará de un estado fuera del equilibrio. Si admitimos que la fracción λ está fija entonces el número N_1 de partículas juega el papel de etiqueta α . Cuando $N_1 = \lambda N$ estaremos en la situación de equilibrio ya que en este caso se cumplirá que $E_1 = \lambda E = \frac{N_1}{N} E$. El volumen en el espacio de las fases asociado al macroestado en el que N_1 partículas portan una energía λE puede obtenerse repitiendo los cálculos anteriores

Figura 5.2: Una binomial se confunde con una gaussiana centrada en λN .

N	\bar{N}_1	σ	$\frac{\sigma}{\bar{N}_1}$
100	50	5	$\frac{1}{10}$
1000	500	$5\sqrt{10}$	$\frac{1}{10\sqrt{10}}$
10^{24}	$\frac{10^{24}}{2}$	5×10^{11}	10^{-12}

Cuadro 5.1: Algunos ejemplos con $\lambda = \frac{1}{2}$.

$$\Omega(E_1, N_1, E_2, N_2, V) \simeq \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^N \frac{E_1^{N_1}}{N_1!} \frac{E_2^{N_2}}{N_2!} = \Omega(E, V, N) \frac{N!}{N_1!N_2!} \lambda^{N_1} (1-\lambda)^{(N-N_1)}$$

Como todos los microestados del espacio de fases son igualmente probables, la probabilidad de dicho macroestado será

$$P(E_1, N_1, E_2, N_2, V) = \frac{\Omega(E_1, N_1, E_2, N_2, V)}{\Omega(E, V, N)} = \frac{N!}{N_1!N_2!} \lambda^{N_1} (1-\lambda)^{(N-N_1)} = B(N, \lambda)(N_1)$$

donde B es una distribución binomial. Como N es un número muy grande la distribución binomial se confunde con una distribución normal de media $\bar{N}_1 = \lambda N$ y desviación típica $\sigma = \sqrt{\lambda(1-\lambda)N}$. Como N es un número enorme, de hecho es del orden de N_A , su raíz \sqrt{N} es despreciable frente a él. Es decir, el intervalo alrededor de la media donde la distribución de probabilidad toma valores apreciables es extraordinariamente pequeño. Por lo tanto sólo aquellos macroestados donde $N_1 \simeq \lambda N$ tienen una probabilidad apreciable de ocurrir.

5.4. Definición estadística de entropía

La entropía S es introducida en 1850 por CLAUSIUS. Se trata de una variable de estado cuya variación entre dos macroestados muy próximos viene dada por

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T},$$

donde δQ_{rev} es el calor intercambiado con el entorno durante un proceso reversible que pasa de un estado a otro. El segundo principio de la Termodinámica afirma que

Figura 5.3: a) Trayectoria en el espacio de fases y b) la función $\frac{S}{k}(t)$.

- $dS = 0$ para un sistema aislado y en equilibrio y además $S = S_{max}$
- $dS > 0$ en procesos irreversibles.

Según lo explicado cuando el sistema evoluciona hacia el equilibrio va atravesando pequeñas regiones de no equilibrio y tiende hacia la zona de mayor volumen del espacio de fases, la que agrupa un número gigantesco de microestados. Entonces es razonable establecer un principio que vincule volumen del espacio de fases y entropía por medio de una función f creciente. Así

$$S = f(\Omega).$$

Por otro lado sabemos que la entropía es una variable extensiva de forma que si el sistema consta de dos partes con entropías S_1 y S_2 respectivamente, se cumplirá que $S = S_1 + S_2$. Ahora bien el número de microestados compatibles con el macroestado del sistema total es $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ ya que por cada microestado en el subsistema 1 tenemos Ω_2 en el subsistema 2. De modo que

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = f(\Omega) = f(\Omega_1 \Omega_2) \\ S &= S_1 + S_2 = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \end{aligned}$$

con lo que concluimos que $f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$. Este resultado condujo a BOLTZMANN a postular que:

$$S = k \log \Omega$$

donde Ω es el volumen del espacio de las fases accesible o, dicho de otro modo, el número de microestados accesibles en un macroestado determinado. Como la entropía termodinámica tiene dimensiones de $[ET^{-1}]$ es necesario introducir una constante k que posea dichas unidades. Recibe el nombre de *constante de BOLTZMANN* y vale $k = 8,631 \times 10^{-5} eV K^{-1}$. Más adelante obtendremos esta valor estudiando desde un punto de vista estadístico el gas ideal y comparando las predicciones obtenidas con los datos experimentales.

Por último es conveniente comentar que mientras el segundo principio de la Termodinámica establece que S nunca decrece en el marco de la Física Estadística este es un hecho posible, pero altamente improbable: sólo ocurrirá durante intervalos de tiempo extraordinariamente pequeños de forma que es muy difícil observar el fenómeno y, en promedio, la entropía resulta ser una función creciente.

5.5. Paso a la Mecánica Cuántica

En esta sección intentaremos adaptar de una forma sencilla (y alejada del procedimiento general) los conceptos anteriores a la Mecánica Cuántica. Supondremos que el hamiltoniano del sistema, aislado y formado por un número de partículas $N \gg 1$ que ocupan un volumen V constante, es del tipo

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) = \sum_{i=1}^N t(i) + v(i)$$

donde el potencial a un cuerpo v puede caracterizar un campo externo (independiente del tiempo) que actúa sobre las partículas del sistema, o bien representar una interacción promedio sobre la partícula generada por las restantes. Este potencial promedio puede obtenerse utilizando el método variacional, normalmente en su versión HARTREE-FOCK. Este método funciona mejor cuanto mayor sea el número de partículas. Introducimos las autofunciones y autoenergías del operador correspondiente h

$$h\phi_a^{k_a} = \varepsilon_a \phi_a^{k_a}$$

donde ahora $a = 1, 2, \dots$ enumera las energías y $k_a = 1, 2, \dots g_a = \deg(\varepsilon_a)$ las degeneraciones. Las autoenergías son, en general, funciones del volumen y del número de partículas

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a(V, N)$$

La ocupación del nivel ε_a la cuantificamos por el número entero n_a y llamaremos *distribución* $\{n_a\}$ a la colección de ocupaciones de los distintos niveles. Evidentemente

$$N = \sum_a n_a$$

Por otra parte, en el tema anterior obtuvimos que las autoenergías de un hamiltoniano a un cuerpo son

$$E = \sum_a n_a \varepsilon_a$$

Para conectar con los conceptos precedentes consideremos una magnitud física cuyo valor para una sola partícula, $f(\varepsilon_a)$, es función del nivel en el que se encuentra la partícula. Por ejemplo, si dicha magnitud es una componente del momento angular tendremos

$$L_\alpha(\varepsilon_a) = \langle \phi_a | L_\alpha | \phi_a \rangle$$

Supongamos que f es extensiva de manera que para su valor total (para las N partículas) es

$$F(\{n_a\}) = \sum_a n_a f(\varepsilon_a)$$

Parece razonable que en este formalismo el papel de macroestado venga representado por la distribución $\{n_a\}$ de partículas en los distintos niveles de energía accesibles. El volumen

de la región del espacio de las fases asociada a unas ciertas condiciones macroscópicas se substituye por la función $\Omega(\{n_a\})$ que nos da el número de formas distinguibles en que podemos distribuir las N partículas en los niveles del sistema de forma que las ocupaciones den lugar a la distribución $\{n_a\}$. Cada una de dichas formas juega aquí el papel de microestado. Al equilibrio le corresponde, de todas las distribuciones posibles, aquella $\{n_a^{eq}\}$ que maximiza Ω .

El valor de F en el equilibrio se calculará, de acuerdo con la hipótesis ergódica, como un promedio sobre todos los microestados posibles. En términos de distribuciones

$$F_{eq} = \frac{\sum_{\{n_a\}} \Omega(\{n_a\}) F(\{n_a\})}{\sum_{\{n_a\}} \Omega(\{n_a\})}$$

Hacemos la aproximación

$$\begin{aligned} F &\simeq \frac{\Omega(\{n_a^{eq}\}) F(\{n_a^{eq}\})}{\Omega(\{n_a^{eq}\})} \\ &= \sum_a n_a^{eq} f(\varepsilon_a) \end{aligned}$$

Por lo tanto el valor en la situación de equilibrio, de cualquier magnitud extensiva es función de las ocupaciones n_a^{eq} . Podemos introducir también el valor medio por partícula de una magnitud como

$$\bar{f} = \frac{F_{eq}}{N} = \frac{1}{N} \sum_a n_a^{eq} f(\varepsilon_a)$$

El objetivo prioritario es obtener las ocupaciones en el equilibrio para lo cual procederemos como sigue:

1. deduciremos la expresión funcional de $\Omega(\{n_a\})$, que depende profundamente de la naturaleza de los constituyentes del sistema, es decir, de que sean distinguibles o no, y en este caso, de si son bosones o fermiones
2. maximizaremos dicha función.

Ejercicio (para distinguir microestado y distribución). Sea un sistema formado por 3 partículas que pueden ocupar 2 niveles de energía ε_1 con $g_1 = 2$ y ε_2 con $g_2 = 2$. Enumere todos los microestados que corresponden a $n_1 = 1$ y $n_2 = 2$ según que

1. Las partículas sean distinguibles
2. las partículas sean indistinguibles

Al resolver este tipo de problemas se suele considerar cada nivel de energía como una caja dividida en un número de subcajas igual a la degeneración. Entonces el número de microestados viene dado por las diferentes formas en que podemos distribuir las partículas (3) en las celdillas (4), cumpliendo las restricciones dadas ($n_1 = 1$ y $n_2 = 2$). Se puede

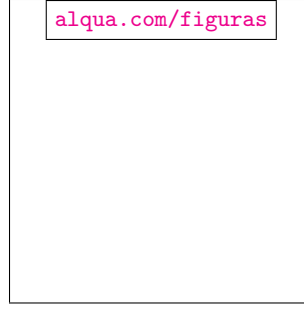


Figura 5.4: Cajitas, cajitas...

1. etiquetar las partículas mediante letras ó números si son distinguibles. En nuestro problema obtenemos $\Omega(1, 2) = 24$.
2. representarlas por puntos (u otro simbolo) si son indistinguibles.
 - a) Los bosones pueden apilarse en el mismo estado de forma que $\Omega(1, 2) = 6$.
 - b) Los fermiones no (repulsión efectiva...) con lo cual $\Omega(1, 2) = 2$.

5.6. Distribución de Maxwell-Boltzmann

Se llama así a la ley que obedecen las ocupaciones en el equilibrio $\{n_a^{eq}\}$ de un sistema formado por un número enorme N de partículas *distinguibles* que están sometidas a las condiciones macroscópicas establecidas en la sección anterior, es decir, $\sum_a n_a = N = cte$ y $\sum_a n_a \varepsilon_a = E = cte$. Tradicionalmente se adjetiva la estadística de MB como *clásica*. Sería más apropiado considerarla como una estadística cuántica válida en aquellos casos en los que el principio de simetrización asociado a la indistinguibilidad de las partículas idénticas tiene escasa importancia. Al final del capítulo 6 estudiaremos en que límites ocurre esto.

El primer paso es obtener $\Omega(\{n_a\})$. Supongamos que las ocupaciones de los niveles $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ con degeneraciones g_1, g_2, \dots respectivamente son n_1, n_2, \dots . La ocupación del primer nivel con n_1 partículas cualesquiera puede obtenerse de

$$\binom{N}{n_1} g_1^{n_1}$$

formas distintas ya que las partículas son distinguibles y apilables en un mismo estado. Para el segundo encontramos

$$\binom{N - n_1}{n_2} g_2^{n_2}$$

posibilidades distinguibles de ocuparlo con n_2 partículas. Y así sucesivamente de modo que el número total de formas distinguibles en las que podemos obtener la distribución dada

es

$$\begin{aligned}\Omega(\{n_a\}) &= \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \cdots g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots \\ &= N! \prod_a \frac{g_a^{n_a}}{n_a!}\end{aligned}$$

Para determinar cuáles son las ocupaciones en el equilibrio es preciso maximizar esta función teniendo en cuenta que las n_a no son independientes, sino que satisfacen las restricciones sobre la energía total y número de partículas. Trabajaremos con el logaritmo de la función Ω por comodidad. Así,

$$\begin{aligned}\log \Omega &= \log N! + \sum_a \log g_a^{n_a} - \sum_a \log n_a! \\ &= \log N! + \sum_a n_a \log g_a - \sum_a \log n_a!\end{aligned}$$

Admitiremos que $N \gg 1$ implica que las ocupaciones individuales también son $n_a \gg 1$ lo que permite

1. eliminar los factoriales mediante la aproximación de STIRLING:

$$\log n_a! \simeq n_a \log n_a - n_a.$$

2. tratar las ocupaciones como cantidades continuas.

Con objeto de aplicar los multiplicadores de LAGRANGE, introducimos la nueva función

$$\Phi(\{n_a\}, \alpha, \beta) = \log \Omega + \alpha \left(N - \sum_a n_a \right) + \beta \left(E - \sum_a n_a \varepsilon_a \right),$$

donde, ahora sí, las ocupaciones n_a se tratan como independientes lo mismo que las dos variables adicionales α y β . El punto crítico queda definido por las ecuaciones

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} &= 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} &= 0,\end{aligned}$$

que implican respectivamente que $N - \sum_a n_a = 0$ y que $E - \sum_a n_a \varepsilon_a = 0$, y

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_b} = 0,$$

de donde deducimos que $\log g_b - \log n_b - \alpha - \beta \varepsilon_b = 0$.

Admitiremos que este (único) punto es el máximo de la función de forma que la ocupación del nivel ε_b en el equilibrio es

$$n_b^{eq} = g_b e^{-\alpha - \beta \varepsilon_b}$$

donde los valores de α y β quedan determinados por los valores de E y N . En efecto, si definimos la *función de partición del sistema*, $Z(\beta)$:

$$Z(\beta) = \sum_a g_a e^{-\beta \varepsilon_a}$$

tenemos que

$$N = \sum_a n_a^{eq} = e^{-\alpha} \sum_a g_a e^{-\beta \varepsilon_a} = e^{-\alpha} Z(\beta)$$

lo que establece una relación entre los dos parámetros

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z(\beta)},$$

y nos permite escribir las ocupaciones en el equilibrio como

$$n_b^{eq} = \frac{N}{Z(\beta)} g_b e^{-\beta \varepsilon_b},$$

expresión que se conoce con el nombre de distribución MAXWELL-BOLTZMANN.

De la segunda restricción asociada a la energía se deduce que β es dependiente de la energía total del sistema⁽⁴⁾

$$\begin{aligned} E &= \sum_a n_a^{eq} \varepsilon_a \\ &= \sum_a e^{-\alpha} g_a e^{-\beta \varepsilon_a} \varepsilon_a \\ &= \frac{N}{Z(\beta)} \sum_a \varepsilon_a (g_a e^{-\beta \varepsilon_a}) \\ &= -\frac{N}{Z(\beta)} \frac{d(\sum_a g_a e^{-\beta \varepsilon_a})}{d\beta} \\ &= -N \frac{\frac{dZ(\beta)}{d\beta}}{Z(\beta)} \\ &= -N \frac{d}{d\beta} (\log Z(\beta)), \end{aligned}$$

e invirtiendo la relación encontraríamos β como función de la energía interna del sistema E . Este resultado nos indica que el parámetro β debe estar muy relacionado con la temperatura del sistema. Veremos más adelante que β está relacionado con la temperatura como $\beta = \frac{1}{kT}$. Esta expresión nos permite dibujar la distribución de MB para distintas

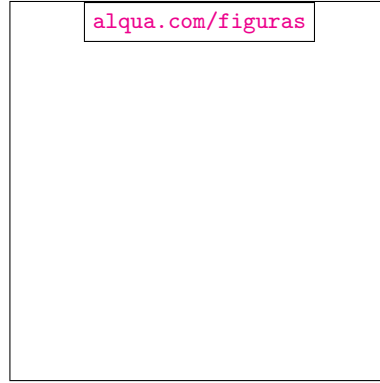


Figura 5.5: Aspecto de la distribución de MAXWELL-BOLTZMANN: $\frac{n}{g}(\varepsilon)$.

temperaturas Cuando la temperatura es baja (β alta) la pendiente de la exponencial es pronunciada con lo cual solamente los niveles de menor energía tienen ocupaciones apreciables. Por el contrario, los niveles de energía más altos están sensiblemente ocupados cuando la temperatura es suficientemente alta (β pequeña) (el decaimiento de la exponencial es suave).

Si F es una magnitud extensiva cualquiera

$$\begin{aligned} F &= \sum_a n_a^{eq} f(\varepsilon_a) \\ &= \frac{N}{Z(\beta)} \sum_a g_a e^{-\beta \varepsilon_a} f(\varepsilon_a) \end{aligned}$$

y el valor medio por partícula es

$$\bar{f} = \frac{F}{N} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_a g_a e^{-\beta \varepsilon_a} f(\varepsilon_a)$$

5.7. El parámetro β y el equilibrio térmico

Con esta sección iniciamos un camino que nos permitirá demostrar que $\frac{1}{\beta} = kT$ y, además, familiarizarnos con el formalismo que hemos introducido. Hemos visto que β es una función de la energía interna del sistema y dado que sabemos (por la termodinámica) que esta variable está intimamente relacionada con la temperatura debemos concluir lo mismo para β . Para profundizar más en esta idea demostraremos primero que este parámetro satisface también una “ley 0”. Consideremos dos sistemas aislados y caracterizados por las

⁴En realidad no depende sólo de E , sino también de N y V porque la fdp Z depende de los niveles de energía que a su vez dependen de V y quizá de N .

Figura 5.6: Sistema para establecer la relación entre β y T .

variables N, E, V y N', E', V' respectivamente y tales que sus niveles vienen caracterizados por energías y degeneraciones ε_a, g_a y ε'_a, g'_a .

La fdp del primer sistema es

$$Z(\beta) = \sum_a g_a e^{-\beta \varepsilon_a}$$

y de ella puedo obtener el valor de β como función de la energía

$$\beta = \beta(E),$$

expresión válida en el equilibrio. Procediendo de la misma forma para el segundo sistema tenemos

$$Z'(\beta) = \sum_a g'_a e^{-\beta \varepsilon'_a}$$

y

$$\beta' = \beta'(E')$$

A priori ambos valores son distintos, tanto porque las fdp son diferentes como porque las energías internas de los dos sistemas también lo son. Ahora permitimos interaccionar a los dos sistemas intercambiando energía, pero no materia. En cualquier caso el nuevo super-sistema se encuentra aislado del entorno de modo que las nuevas cantidades conservadas son

$$\begin{aligned} N &= \sum_a n_a \\ N' &= \sum_a n'_a \end{aligned}$$

y la energía total

$$E_{tot} = E + E' = \sum_a n_a \varepsilon_a + \sum_a n'_a \varepsilon'_a$$

Obviamente para obtener la nueva distribución en el equilibrio debemos identificar la función $\Omega(\{n_a\}, \{n'_a\})$. Por consideraciones combinatorias esta función, que da el número de formas distinguibles de construir una distribución, es el producto:

$$\Omega(\{n_a\}, \{n'_a\}) = N!N'! \left(\prod_a \frac{(g_a)^{n_a}}{n_a!} \right) \left(\prod_a \frac{(g'_a)^{n'_a}}{n'_a!} \right)$$

A continuación hay que determinar el máximo de esta función por el método de los multiplicadores de Lagrange. Definiendo la función

$$\Phi(\{n_a\}\{n'_a\}, \alpha, \alpha', \beta) = \log \Omega + \alpha \left(N - \sum_a n_a \right) + \alpha' \left(N' - \sum_a n'_a \right) + \beta \left(E_{tot} - \sum_a n_a \varepsilon_a - \sum_a n'_a \varepsilon'_a \right)$$

y procediendo como antes tenemos

$$\begin{aligned} n_a^{eq} &= g_a e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_a} \\ (n'_a)^{eq} &= g'_a e^{-\alpha'} e^{-\beta \varepsilon'_a} \end{aligned}$$

Estas expresiones nos proporcionan las nuevas distribuciones en el equilibrio que ahora si dependen de un único parámetro β . La razón la encontramos en el hecho de que la cantidad conservada es la energía total y no las de las dos partes. Podemos enunciar una ley idéntica a la ley cero de la termodinámica.

Enunciado de la ley 0 Dos sistemas diferentes que interaccionan entre sí intercambiando energía y en equilibrio estadístico deben tener el mismo valor del parámetro β .

Todo esto ahonda más en nuestra convicción de que existe una relación íntima entre temperatura y β , o sea, $\beta = \beta(T)$. Para obtener la relación exacta estudiamos el sistema macroscópico más sencillo posible.

5.8. El gas ideal clásico

Sea un sistema aislado de su entorno, formado por N partículas *puntuales y distinguibles* contenidas en un recipiente de volumen V y que no interaccionan entre sí. Para facilitar los cálculos supondremos que el recipiente es un cubo de lado L , aunque las expresiones que obtendremos tienen validez cualquiera que sea la forma del recipiente. El hamiltoniano de este sistema es una suma de términos a un cuerpo

$$H = \sum_{i=1}^N h(i)$$

con $h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$, y $V(\mathbf{r})$ cero para $r_\alpha \in (0, L)$ y ∞ en otro caso. Al tratarse de partículas puntuales sólo existe energía cinética de translación. Al estudiar este pozo 3D (v. bibliografía) se obtiene el siguiente espectro

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_\alpha \in \{1, 2, \dots\}$$

Definimos las componentes del momento lineal de la partícula en unidades de \hbar como

$$k_\alpha = \frac{\pi}{L} n_\alpha = \frac{n_\alpha}{(L/\pi)}$$

Figura 5.7: a) Situación general 3D. b) Caso del ejemplo (2D).

y su módulo $k = \sqrt{\sum_{\alpha} k_{\alpha}^2}$. En función de estas cantidades las energías son

$$\begin{aligned} E_{k_x, k_y, k_z} &= \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{aligned}$$

Podemos considerar los estados de una partícula como puntos en el espacio \mathbb{R}^3 de momentos. Ahora bien, sólo los puntos con $k_{\alpha} \in \{\frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L} \dots\}$ son estados permitidos ya que el momento se encuentra cuantizado. Nos interesa determinar el número de estados que hay en un cierto región del espacio de momentos con volumen Ω . Observamos que cada estado (punto) permitido lleva asociado una pequeña celdilla de volumen $(\frac{\pi}{L})^3$. En el interior de dicha celdilla no puede haber otro estado. Entonces, para estimar el número de puntos contenidos en una región del espacio de momentos podemos dividir su volumen Ω por el de la celdilla básica. La aproximación es mejor a medida que L (V) crece ya que el volumen de la celdilla se reduce y su unión recubrirá de forma más perfecta la región Ω . Veamos un ejemplo en $2D$.

Ejemplo A cada punto le corresponde una celdilla de área $(\frac{\pi}{L^2})$. Si consideramos la región $\{x, y / \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \leq 6\frac{\pi}{L}\}$, el número de estados podemos obtenerlo por la cuenta de la vieja y es 22. Utilizando la aproximación descrita más arriba tenemos

$$n = \frac{\Omega}{(\pi/L)^2} = \frac{\frac{1}{4}\pi \left(\frac{6\pi}{L}\right)^2}{(\pi/L)^2} = 9\pi \simeq 28$$

El error cometido es relativamente importante pero a medida que L crece la celdillas básicas se hacen más pequeñas y por tanto la partición que definen lo suficientemente fina como para que recubre correctamente la región.

De la relación entre energía y momento podemos despejar el módulo de éste

$$k(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$

Es evidente que los estados con energía ε se sitúan sobre el primer octante de una esfera en el espacio de momentos cuyo radio viene dado por la expresión anterior. Y los estados

con energías en el intervalo $(\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon)$ ocupan un octante de cáscara esférica cuyo espesor es

$$\begin{aligned} dk &= d\left(\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}\right) \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2\varepsilon}} d\varepsilon \end{aligned}$$

Ahora estamos en disposición de calcular el número de estados cuya energía está en el intervalo anterior. Éste será

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{d\Omega}{(\pi/L)^3}$$

donde

$$d\Omega = \frac{1}{8} 4\pi k^2(\varepsilon) dk = \left(\frac{\pi^2 m^3}{2\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

y, así

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

El conocimiento de la degeneración $g(\varepsilon) d\varepsilon$ nos permite calcular la fdp del sistema. Para ello efectuamos la aproximación

$$Z(\beta) = \sum_a g_a e^{-\beta\varepsilon_a} \rightarrow \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon}$$

de donde

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6}\right) \int_0^\infty \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= V \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Finalmente, la relación entre β y la energía del gas ideal se obtiene utilizando la fórmula

$$E = -N \frac{d}{d\beta} (\log Z(\beta))$$

y

$$\begin{aligned} \log Z(\beta) &= \log \left(V \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}} \right) \\ &= \log \left(V \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right) - \frac{3}{2} \log \beta \end{aligned}$$

de forma que

$$E = \frac{3N}{2\beta}$$

Así estamos en disposición de realizar la conexión con la Termología. El calor específico a volumen constante es

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

y su valor es bien conocido experimentalmente para un gas ideal monoatómico

$$C_V^{exp} = \frac{3}{2} n_m R$$

donde $R = 5,19 \times 10^{19} \text{ eV K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ se conoce como *constante de los gases perfectos* y n_m es el número de moles de sustancia. Por tanto en un sistema a volumen constante la energía será

$$E^{exp} = \frac{3}{2} n_m R T$$

Comparando con la expresión hallada por razonamientos estadísticos tenemos para $n_m = 1 \text{ mol}$, $N = N_A$

$$E^{exp} = \frac{3}{2} \text{ mol } R T = \frac{3 N_A}{2\beta},$$

con lo cual

$$\beta = \frac{1}{\frac{\text{mol } R}{N_A} T} = \frac{1}{kT},$$

donde $k = \frac{\text{mol } R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} = 8,63 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ recibe el nombre de constante de BOLTZMANN.

Para terminar esta sección daremos la forma continua de la distribución de MAXWELL-BOLTZMANN para un gas ideal

$$n_a = \frac{N}{Z} g_a e^{-\beta \epsilon_a} \rightarrow dn(\epsilon) = \frac{N}{Z} g(\epsilon) e^{-\beta \epsilon} d\epsilon$$

O sea

$$\begin{aligned} dn(\epsilon) &= \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi^2 \hbar^2 \beta}{m} \right)^{\frac{3}{2}} V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon \\ &= 2\pi N \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon \\ &= 2\pi N \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon \end{aligned}$$

Si las cantidades representan el número de partículas que en el equilibrio ocupan el nivel ε_a , $dn(\varepsilon)$ representa el número de partículas que en el equilibrio poseen energías comprendidas en el intervalo $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$.

5.9. Entropía y primer principio

Podríamos pensar que la relación $\beta = \frac{1}{kT}$ es específica del gas ideal y que en otros sistemas más complejos la relación sea diferente. Para convencernos de lo contrario intentaremos reproducir algunas relaciones termodinámicas muy generales utilizando esta expresión y la definición estadística de entropía.

Un pequeño cambio en la energía del sistema es (^{1^{er}} ppo de la Termodinámica)

$$\begin{aligned} dE &= \delta Q - dW \\ &= \delta Q - pdV \end{aligned}$$

En nuestro formalismo, donde $E = \sum \varepsilon_a n_a$, un cambio infinitesimal de la energía puede escribirse como

$$\begin{aligned} dE &= d\left(\sum_a n_a \varepsilon_a\right) \\ &= \sum_a \varepsilon_a dn_a + \sum_a n_a d\varepsilon_a \end{aligned}$$

expresión completamente general ya que no depende de ninguna distribución en particular o de si el sistema está en equilibrio. Insistamos una vez más que las ε_a son funciones de (V, N) . El primer término de dE , donde las energías individuales se conservan corresponde a un proceso a volumen constante, y el segundo está asociado a un cambio en el volumen⁽⁵⁾. Tenemos separado dE , al igual que en terminología, en dos términos: a volumen constante y a volumen variable. Por lo tanto, hacemos la identificación

$$\begin{aligned} \delta Q &= \sum_a \varepsilon_a dn_a \\ dW &= pdV \\ &= -\sum_a n_a d\varepsilon_a \end{aligned}$$

Es interesante observar que un trabajo realizado por el sistema se hace a costa de modificar la energía interna modificando los niveles de energía, mientras que la transferencia de calor se produce por reorganización de las ocupaciones.

Una vez expresado el ppo en nuestro lenguaje, pasamos a estudiar la entropía de un sistema de partículas distinguibles en equilibrio estadístico. En general

$$S = k \log \Omega,$$

⁵Nuestros sistemas conservan N mientras no digamos lo contrario.

y por tanto

$$S = k \log \left(N! \prod_a \frac{g_a^{n_a}}{n_a!} \right)$$

Utilizando STIRLING

$$\begin{aligned} S &\simeq k \sum_a \left(n_a \log g_a - \sum_a n_a \log n_a \right) + kN + k \log N!, \\ S &= -k \sum_a n_a \log \left(\frac{n_a}{g_a} \right) + cte. \end{aligned}$$

En el equilibrio las ocupaciones vienen dadas por la distribución de BOLTZMANN, de manera que

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_a n_a^{eq} \left(\log \frac{N}{Z} - \frac{\varepsilon_a}{kT} \right), \\ &= \frac{1}{T} \sum_a n_a^{eq} \varepsilon_a - kN \log \frac{N}{Z}, \\ &= \frac{E}{T} - kN \log \frac{N}{Z}, \end{aligned}$$

expresiones en las que hemos despreciado los términos constantes y hemos utilizado la relación $\beta = \frac{1}{kT}$. Durante un proceso infinitesimal y reversible en el que en todo instante el sistema está en equilibrio podemos trabajar con la expresión precedente. Así, el cambio de la entropía será

$$\begin{aligned} S &= \frac{E}{T} + kN \log \frac{Z}{N} \\ dS &= \frac{dE}{T} - \frac{E}{T^2} dT + kN \frac{dZ}{Z} \\ dZ &= d \left(\sum_a g_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \right) \\ &= \frac{1}{kT^2} \sum_a g_a \varepsilon_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} dT - \frac{1}{kT} \sum_a g_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} d\varepsilon_a \\ kN \frac{dZ}{Z} &= \frac{1}{T^2} \sum_a \left(\frac{N}{Z} g_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \right) \varepsilon_a dT - \frac{1}{T} \sum_a \left(\frac{N}{Z} g_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \right) d\varepsilon_a \\ &= \frac{1}{T^2} \left(\sum_a n_a^{eq} \varepsilon_a \right) dT - \frac{1}{T} \sum_a n_a^{eq} d\varepsilon_a \\ &= \frac{E}{T^2} dT + \frac{dW}{T} \end{aligned}$$

Reuniendo los distintos términos

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dE}{T} - \frac{E}{T^2}dT + \frac{E}{T^2}dT + \frac{dW}{dT} \\ dE &= TdS - dW \end{aligned}$$

Por lo tanto en un proceso reversible en el que no se realiza trabajo tenemos,

$$dE = dQ_{rev} = TdS$$

Obsérvese que para obtener la definición termodinámica de la entropía desde la definición estadística de BOLTZMANN es esencial admitir que $\beta = \frac{1}{kT}$. Sólo si esta relación es universalmente válida podemos deducir una expresión a partir de la otra.

5.10. Problemas

5.10.1. Enunciados

- [A] Sea un sistema formado por 3 partículas que pueden ocupar dos niveles de energía ϵ_1 y ϵ_2 cada uno con una degeneración $g = 2$. Enumere todos los microestados correspondientes a la distribución $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ según que a) las partículas sean distinguibles o b) indistinguibles.
- [A] Un sistema consta de $N=4000$ partículas que pueden ocupar uno de los tres niveles de energía siguientes:

$$\epsilon_1 = 0, \quad \epsilon_2 = \epsilon, \quad \epsilon_3 = 2\epsilon$$

Todos ellos poseen la misma degeneración.

- a) Compare la probabilidad de la partición con

$$\begin{aligned} n_1 &= 2000 \\ n_2 &= 1700 \\ n_3 &= 300 \end{aligned}$$

con la correspondiente a $n'_1 = n_1 + 1$, $n'_2 = n_2 - 2$, $n'_3 = n_3 + 1$.

- b) Deduzca las ocupaciones en el equilibrio.

- [A] Un sistema está formado por un número enorme de partículas distinguibles que pueden encontrarse en los siguientes niveles de energía:

$$\epsilon_a = (i-1)e, \quad i = 1, 2, \dots$$

- a) demuestre que la función de partición del sistema es ($g_a = 1$)

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\beta e}}$$

- b) obtenga la energía media por partícula
 - c) estudie los límites de alta y baja temperatura.
 - d) suponga que $e = 0,1\text{eV}$ y calcule $\frac{n_a^{eq}}{N}$ para $T = 0$ y $T = 10K$.
4. [A] El momento magnético de un átomo que posee momento angular \vec{J} viene dado por
 - a)

$$\vec{M} = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}.$$
 - b) y su energía de interacción con un campo magnético externo homogéneo y estacionario es
 - c)

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{J} = g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{B} = g_L \mu_B B m, \quad m = -j, -(j-1), \dots, j$$
 - d) a) Obtenga la función de partición de un sistema constituido por un número N de estos átomos en interacción con un campo magnético externo. b) Deduzca las ocupaciones en el equilibrio.
5. [A] Calcule la entropía de un gas ideal monoatómico en equilibrio.
6. [A] Un recipiente de volumen $2V$ está dividido en dos partes iguales mediante una pared de quita y pon. Inicialmente N átomos se encuentran en la primera mitad en una situación de equilibrio a la temperatura T . Se quita la pared y, en un breve lapso de tiempo, el gas inunda todo el recipiente y alcanza nuevamente el equilibrio.
 - a) Calcule el cambio de entropía.
 - b) Exprese el resultado anterior en términos de probabilidades.
7. [A] Deduzca la distribución de velocidades de MAXWELL a partir de la distribución de MB.
8. [A] Deduzca las expresiones de la velocidad más probable, media y cuadrática media de las partículas que forman un gas ideal clásico.
9. [A] Obtenga el número de partículas de una gas ideal cuya velocidad tiene componentes comprendidas entre v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$, v_z y $v_z + dv_z$.
10. [A] Deduzca la expresión de la distribución marginal asociada a la componente v_x .
11. [A] Demuestre que la ecuación de estado de un gas ideal viene dada por $PV = kNT$.

5.10.2. Algunas soluciones

Problema 3

Esencialmente, esto es un oscilador armónico (niveles de energía equiespaciados).

1. Demuestre que si las degeneraciones de los niveles son todas $= 1$ la función de partición del sistema es

$$Z(\beta) = \frac{1}{1 - e^{-\beta e}}$$

Tenemos

$$\begin{aligned} Z &= \sum_a e^{-\beta \varepsilon_a} \\ &= \sum e^{-\beta(i-1)e} \\ &= \sum (e^{-\beta e})^{i-1} \\ &= 1 - e^{-\beta e} + (e^{-\beta e})^2 + \dots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta e}} \end{aligned}$$

2. Obtenga la energía media por partícula

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{E}{N} = \frac{1}{N} \left(-\frac{N}{Z} \frac{d}{d\beta} Z \right) \\ &= -\frac{\frac{dZ}{d\beta}}{Z} \\ &= \frac{e}{e^{\beta e} - 1} \end{aligned}$$

3. Estudie el límite en que $\frac{e}{kT} \rightarrow 0, \infty$.
 - a) $T \rightarrow 0$. En el límite de temperaturas muy bajas la energía media por partícula es muy baja, lo que quiere decir que sólo el primer nivel de energía tiene una ocupación significativa.
 - b) $T \rightarrow \infty$. La energía media por partícula tiende a ∞ , lo que quiere decir que todos los niveles del sistema tienen una cierta ocupación.
4. Calcule la relación de las ocupaciones en el equilibrio

$$\begin{aligned} \frac{n_a^{eq}}{N} &= \frac{g_a}{Z} e^{-\beta \varepsilon_a} \\ &= (1 - e^{-\beta e}) e^{-\beta(i-1)e} \\ &= (1 - e^{-\frac{e}{kT}}) e^{-\frac{i-1}{kT}e} \end{aligned}$$

Problema 4

1. La función de partición tiene siempre la expresión

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{m=-j}^j e^{-\beta \varepsilon(m)} \\
 &= \sum_{m=-j}^j e^{-\beta g_L \mu_B m} \\
 &= \sum_{m=-j}^j e^{-xm} \\
 &= \dots \\
 &=
 \end{aligned}$$

con lo que

$$Z = \frac{\sinh\left((j + \frac{1}{2}) g_L \mu_B \frac{B}{kT}\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2} g_L \mu_B \frac{B}{kT}\right)}$$

2. Las ocupaciones del estado con proyección m en el equilibrio, según la distribución de MAXWELL, son

$$n_m^{eq} = \frac{N}{Z} g e^{-\beta \varepsilon}$$

Como $\frac{\mu_B B}{k}$ tiene dimensiones de temperatura podemos usarlo como unidad de temperatura. El denominador es del orden, para un campo razonable

$$T_0 = \frac{10^{-4} eV}{10^{-4} eV K^{-1}} \simeq 1K$$

con $g_L = 1$ y suponiendo que el nivel fundamental con $j = \frac{1}{2}$ se desdobra en dos al aplicar el campo magnético en dos subniveles, con $m = \pm \frac{1}{2}$ separados por $10^{-4} eV$.

Problema 5

Entropía de un gas ideal monoatómico

$$E = \frac{3}{2} kNT$$

de donde

$$\begin{aligned}
 \frac{E}{T} &= \frac{3}{2} kN \\
 Z &= V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} = V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}
 \end{aligned}$$

la entropía será

$$\begin{aligned}
 S_{eq} &= \frac{3}{2}kN + kN \log \left(\frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \\
 &= \frac{3}{2}kN + kN \log \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + kN \log \left(\frac{V}{N} T^{\frac{3}{2}} \right) \\
 &= S_0 + kN \log \left(\frac{V}{N} T^{\frac{3}{2}} \right)
 \end{aligned}$$

Imaginemos una caja dividida en dos partes iguales por una pared que se puede quitar. Si, teniendo todas las moléculas en un lado de la caja retiramos la pared, la temperatura y la energía interna se mantendrán invariadas (recordemos que se trata de un gas ideal). El incremento de entropía, sin embargo es muy grande. Si

$$\begin{aligned}
 S_1 &= kN \log \left(\frac{V}{N} T^{\frac{3}{2}} \right) \\
 S_2 &= kN \log \left(\frac{2V}{N} T^{\frac{3}{2}} \right)
 \end{aligned}$$

se tiene $\Delta S = kN \log 2$ y $\frac{P_2}{P_1} = 2^N$. La probabilidad del segundo macroestado es mucho mayor.

Problema 11

Hemos visto que

$$\begin{aligned}
 kN \frac{dZ}{Z} &= kN d(\log Z) \\
 &= \frac{E}{T^2} dT + \frac{dW}{T} \\
 &= \frac{E}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV
 \end{aligned}$$

y, por tanto, a temperatura constante

$$kNT d(\log Z)_T = PdV$$

con lo que

$$P = kNT \frac{\partial}{\partial V} (\log Z)_T$$

y, sin hacer las monstruosas integrales de la Teoría Cinética

$$\begin{aligned} Z &= V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\ \log Z &= \log V + f(T) \\ P &= kNT \frac{\partial}{\partial V} (\log V + f(T))_T \\ &= \frac{kNT}{V} \end{aligned}$$

y $PV = kNT$.

6 Estadísticas Cuánticas

6.1. Indistinguibilidad y estadística

La indistinguibilidad de las partículas idénticas es una propiedad de los objetos cuánticos difícilmente comprensible desde el punto de vista clásico. Conduce de forma natural al principio o postulado de (anti)simetrización de la función de onda y al principio de exclusión de PAULI. Todo ello afecta de manera radical a la dependencia de la función de volumen σ de las ocupaciones. Para empezar no podemos etiquetar las partículas, lo que conduce a que solo podamos seleccionar de una forma distinguible una pequeña cantidad n de partículas del total N . Recordemos que en el caso de partículas distinguibles tenemos $\binom{N}{n}$ formas diferentes de hacerlo. También se ve enormemente afectado el proceso de distribución de esa pequeña fracción de partículas en los g estados que forman un nivel degenerado. A este respecto será de utilidad recordar que aunque las partículas sean indistinguibles, los estados son perfectamente diferenciables por medio de sus números cuánticos (la proyección del momento angular por ejemplo) Además cuando se trata de fermiones, la ocupación de un nivel no puede exceder su degeneración. En caso contrario tendríamos al menos dos partículas en un mismo estado, lo cual violaría el principio de exclusión.

6.2. Distribución de Fermi-Dirac

Consideremos un sistema de N fermiones idénticos (electrones, protones. . .) en el interior de una cavidad de volumen V que impide cualquier intercambio de energía o partículas con el entorno. Admitiremos que los fermiones del sistema no interaccionan entre sí y que, en caso contrario, cada partícula siente una interacción promedio que depende de sus coordenadas y no de las coordenadas de las restantes partículas. Bajo estas hipótesis cada partícula puede ocupar unos niveles de energía $\{\varepsilon_i, g_i\}$, $i \in \{0, 1, 2, \dots\}$. Las ocupaciones de los mismos deben cumplir que $n_i \leq g_i$.

Sea $\{n_i\}$ una distribución de partículas sujeta a las dos ligaduras

$$\begin{aligned} N &= \sum_i n_i \\ E &= \sum_i \varepsilon_i n_i \end{aligned}$$

que garantizan el aislamiento del sistema. Tal como se afirma en la introducción sólo existe una manera distinguible de escoger $n_i \leq g_i$ fermiones de los N . El reparto de esos fermiones en los estados del nivel i -ésimo (uno por estado a lo sumo) se efectúa seleccionando n_i de los g_i que forman el nivel. Esta selección pueda hacerse de

$$\binom{g_i}{n_i}$$

formas distintas. Cuando consideramos todo el espectro, tenemos

$$\begin{aligned}\sigma(\{n_i\}) &= \prod_i \binom{g_i}{n_i} \\ &= \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}\end{aligned}$$

Un hecho interesante es que si $n_i \ll g_i$ (límite de densidades bajas), entonces $\sigma \simeq \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \frac{1}{N!} \sigma^{MB}$. Es decir, la estadística de FD se confunde con la de MB.

El equilibrio viene caracterizado por aquella distribución que maximiza la función precedente. Utilizaremos el método de los multiplicadores de Lagrange para garantizar que se satisfagan las dos restricciones. Para ello introducimos la función auxiliar

$$\begin{aligned}\Phi(\{n_i\}, \alpha, \beta) &= \log \sigma + \alpha \left(N - \sum_i n_i \right) + \beta \left(E - \sum_i n_i \varepsilon_i \right) \\ \log \sigma &= \log \left(\prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \right) \\ &= \sum_i (\log(g_i!) - \log(n_i!) - \log((g_i - n_i)!))\end{aligned}$$

donde hemos utilizado el logaritmo por simplicidad. Como en un sistema macroscópico satisfacen $n_i \gg 1$, podemos usar Stirling

$$\log \sigma = \sum_i (g_i \log g_i - n_i \log n_i - (g_i - n_i) \log (g_i - n_i))$$

y tratar los números de ocupación como variables continuas. En el máximo de Φ obtendremos

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} &= 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} &= 0\end{aligned}$$

que conducen respectivamente a la conservación del número total de partículas y de la energía. Por último

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_k} = 0$$

conduce a las ocupaciones en el equilibrio. Se cumple que

$$\begin{aligned}-\log n_k^{eq} - 1 + \log (g_k - n_k^{eq}) + 1 - \alpha - \beta \varepsilon_k &= 0 \\ \log \frac{g_k - n_k^{eq}}{n_k^{eq}} &= \alpha + \beta \varepsilon_k\end{aligned}$$

de donde

$$n_k^{eq} = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} + 1}$$

Esta ley para los números $\{n_i^{eq}\}$ en el equilibrio se conoce como distribución de FERMI-Dirac. De forma análoga a la esMB, los valores de α y β se obtienen a partir de los valores de la energía total y del número de partículas. En esta estadística α tiene una gran importancia, especialmente a temperatura cero. Normalmente se escribe en función de un nuevo parámetro μ (llamado *potencial químico* y con dimensiones de energía), como $\alpha = -\beta\mu$. Así:

$$n_i^{eq} = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

A partir de la conservación del número total de fermiones

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

podemos relacionar μ con β , N y V ⁽¹⁾. Al ser constantes no se suele considerar la dependencia en estos dos últimos. Por lo tanto escribimos simplemente $\mu = \mu(\beta)$. La forma concreta de esta función es compleja y, salvo en ciertos límites no se puede obtener de manera analítica. De la relación

$$E = \sum_i \frac{\varepsilon_i g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

se obtiene $\beta = \beta(E)$. No es muy complicado demostrar que $\beta = \frac{1}{kT}$ (de hecho lo haremos en los problemas).

6.2.1. Distribución de FD a $T = 0$

Debido a la dependencia en el potencial químico es difícil trabajar con esta distribución. A temperatura cero, sin embargo, la situación se simplifica bastante. Estudiemos el límite cuando $T \rightarrow 0$.

$$\lim_{T \rightarrow 0} n_i^{eq} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu(0))/kT} + 1}$$

- Cuando $\varepsilon_i \leq \mu(0)$ tenemos que el exponente es una cantidad negativa (o estrictamente cero) por lo que $e^{(\dots)} \rightarrow 0$ y $\lim_{T \rightarrow 0} n_i^{eq} = g_i$.
- Cuando $\varepsilon_i > \mu(0)$ tenemos $\lim_{T \rightarrow 0} n_i^{eq} = 0$

Constatamos que hay una energía umbral $\mu(0) = \varepsilon_F$, llamada energía de FERMI, que marca una diferencia de comportamiento notable del sistema. Si la energía es igual o, inferior, a dicho nivel la ocupación coincide con la degeneración g_i (a $T = 0$ se dice de un sistema de fermiones que está *degenerado*). A energías por encima del nivel de FERMI, las ocupaciones son estrictamente cero. Por lo tanto, la representación gráfica de esta distribución es la de la función escalón. A temperaturas no nulas, pero pequeñas, se puede apreciar un suavizamiento de esta función escalón.

¹La dependencia en el volumen de la vasija se encuentra en los niveles de energía

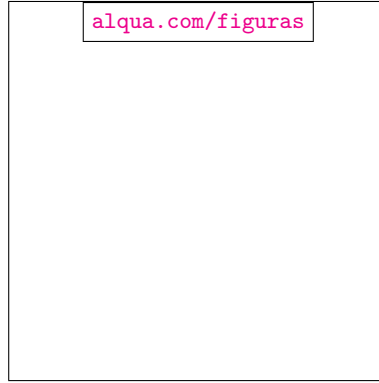


Figura 6.1: Aspecto de la distribución de equilibrio $\frac{n_i^{eq}}{g_i}$ en función de ε_i . El escalón corresponde a $T = 0$, y la curva a trazos a $T \ll 1$.

6.3. El gas ideal en la esFD

Esta sección esta dedicada a obtener algunas expresiones generales para un gas ideal de fermiones, esencialmente a $T = 0$, sin preocuparnos de cual es el tipo de partícula. Puede tratarse de un gas de fermiones en un sólido o que forma parte del plasma que forma una estrella blabca, etc.

La degeneración de un nivel de energía ε de la partícula en la caja cúbica de volumen V será la misma que en la esMB:

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

donde hemos añadido la degeneración de espín, $g_s = 2s + 1$. Como los fermiones son partículas de espín semientero, $g_s = \text{impar}$. Por ejemplo, para los electrones $g_s = 2$ (tenemos dos proyecciones de espín posibles). El número de partículas en el nivel en cuestión es en general

$$dn(\varepsilon) = g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1}$$

y a $T = 0$ donde el denominador es la unidad para $\varepsilon \leq \varepsilon_F$

$$dn(\varepsilon) = g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon, \quad \varepsilon \leq \varepsilon_F$$

$$0, \quad \varepsilon > \varepsilon_F$$

La representación gráfica del número de partículas por intervalo unidad de energía es la siguiente Ahora es posible calcular ε_F para el gas ideal. Evidentemente

Figura 6.2: $\frac{dn}{d\varepsilon}$ en función de ε .

$$\begin{aligned}
N &= \int_0^\infty dn(\varepsilon) \\
&= g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\
&= \frac{2}{3} g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}$$

despejando ε_F :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_F &= \left(\frac{3}{2} \frac{N}{g_s V} \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{-\frac{1}{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}
\end{aligned}$$

El nivel de FERMI es inversamente proporcional a la masa de la partícula. A medida que la partícula se hace más masiva se mueve más lentamente y su energía cinética se reduce. Por el contrario crece con la densidad $n = N/V$ a la potencia $2/3$. Esto es consecuencia del ppo de exclusión. Como los fermiones no pueden apilarse en un mismo estado, a medida que añadimos más partículas, niveles de mayor energía deben ser ocupados. La energía

interna es

$$\begin{aligned}
 E &= \int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon) \\
 &= g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\
 &= \frac{2g_s V}{5} \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \\
 &= \frac{3}{5} \left(\frac{2}{3} g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \right) \varepsilon_F
 \end{aligned}$$

Dicho de otro modo (y siempre a $T = 0$)

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \rightarrow \varepsilon = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

Temperatura pequeña pero no nula

Cuando $T \ll 1$ puede demostrarse que las correcciones a las expresiones obtenidas más arriba son

$$\begin{aligned}
 \mu(T) &= \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right) \\
 E &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right)
 \end{aligned}$$

Se trata de un desarrollo en serie y para poder guardar solo los dos primeros términos, debe cumplirse $\left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \ll 1$. En un gas de electrones libres en un metal, $\varepsilon_F \sim 1\text{eV}$ lo que implica que para poder utilizar dichas fórmulas $kT \ll 1\text{eV}$. Dado que $k \sim 10^{-4}\text{eVK}^{-1}$ concluimos que $T \ll 10^4\text{K}$. Podemos, entonces, utilizar estas expresiones para estudiar un gas ideal a temperatura ambiente. En particular el calor específico a volumen constante viene dado por

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \\
 &= \frac{\pi^2}{2} k N \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)
 \end{aligned}$$

De acuerdo con la ley de DULONG Y PETIT el calor específico molar, de prácticamente cualquier sólido, se aproxima a un valor constante $3R$ para temperaturas superiores a la llamada temperatura de Debye. Ésta es una propiedad característica de cada sustancia y, en general, es del orden de 10^2K . Según el resultado anterior

Figura 6.3: Comportamiento radial de las fuerzas fuertes para una parte radial simétrica y una parte de espín simétrica (pueden tenerlo simétrico porque no son partículas idénticas). Observamos su variación violenta, pasando de ser atractiva a pocos fm a muy repulsiva para distancias inferiores a $1fm$.

$$\frac{C_V}{kN_A} = \frac{C_V/mol}{R} \ll 3$$

Esto significa que la contribución de los electrones (cuasi)libres al calor específico de un metal es prácticamente nula y que éste se debe casi completamente a las oscilaciones colectivas de los iones de la red cristalina.

6.3.1. El núcleo como gas ideal

Vamos a introducir el núcleo como un sistema formado por Z protones y n neutrones ($Z + N = A$ nucleones⁽²⁾) en interacción fuerte. Como consecuencia del balance entre su energía cinética y la potencial, un núcleo ocupa una región cuyo tamaño es del orden del fermi ($10^{-6}nm$). Protones y neutrones son fermiones de espín $s = \frac{1}{2}$, masa muy similar⁽³⁾ y aproximadamente igual a $1GeV$. La carga del protón es $q_p = +e$ y la del neutrón es $q_n = 0$. Las fuerzas que ligan los nucleones son extraordinariamente grandes y violentas. Su forma es bastante compleja y no se conoce con gran exactitud⁽⁴⁾. *A priori*, debido a la extraordinaria intensidad y variación violenta de las fuerzas nucleares esperamos que las propiedades más importantes del núcleo sean muy distintas a las de un gas ideal

²Hoy el número másico A está comprendido entre 1 y aproximadamente 280.

³Su masa no es idéntica porque su estructura interna formada por quarks no es la misma.

⁴Las fuerzas entre nucleones son a las fuerzas entre quarks y gluones lo que las de VdW son a las electromagnéticas entre átomos. Se sabe relativamente poco de ellas a bajas energías; lo más que se tiene son modelos fenomenológicos, que dicen son de corto alcance y dependen de

- la distancia
- el espín (habrá términos espín-órbita)
- la orientación relativa de los espines respecto a la línea que une los nucleones.

y que no dependen de la carga (para una misma configuración orbital y de espín la interacción entre los dos nucleones no depende de su carga).

de fermiones. Sin embargo, este modelo permite explicar, aunque sea cualitativamente, algunas de dichas propiedades. La razón de esta coincidencia se debe, de nuevo, al ppo de exclusión de PAULI.

Vamos pues a considerar el núcleo como un sistema formado por dos gases de Fermi, uno de protones y otro de neutrones, en un recipiente de volumen V en cuyo interior cada partícula siente un potencial $V_0 < 0$ (homogéneo, estacionario y atractivo). Este potencial simula de forma promediada la interacción entre los nucleones. En los límites de la región que ocupa el núcleo el potencial se hace infinito, lo que simula el efecto de las paredes.

Más adelante necesitaremos la relación que existe entre el tamaño del núcleo y el número de nucleones que lo forman. Si admitimos que tiene forma esférica, lo cual es cierto para el estado fundamental de buena parte de los núcleos, su volumen es

$$V = \frac{4\pi}{3} R^3$$

y, empíricamente se sabe que

$$R = r_0 A^{\frac{1}{3}}$$

con $r_0 \simeq 1,2 fm$. Se observa que el tamaño del núcleo crece de forma rápida con el número de partículas⁽⁵⁾

A $T = 0$ los fermiones de un gas ideal se encuentran apilados en los niveles de menor energía, por lo que esta imagen sirve efectivamente para describir el estado fundamental. La energía del estado fundamental se denomina energía de ligadura E_b ya que es exactamente la cantidad de energía que hay que proporcionar al núcleo para descomponerlo en A partículas libres. En nuestro modelo dicha energía es suma de la de los gases de protones y neutrones. Teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned}\varepsilon_F^p &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \frac{Z}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \\ \varepsilon_F^n &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}\end{aligned}$$

podemos escribir

$$\begin{aligned}E_b &= E_p + E_n \\ &= \frac{3}{5} Z \varepsilon_F^p + \frac{3}{5} N \varepsilon_F^n + AV_0 \\ &= AV_0 + \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3\pi^2}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \left(Z^{\frac{5}{3}} + N^{\frac{5}{3}} \right) \\ &= AV_0 + \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_0^2} \frac{Z^{\frac{5}{3}} + N^{\frac{5}{3}}}{A^{\frac{2}{3}}} \\ &= AV_0 + \xi \frac{Z^{\frac{5}{3}} + N^{\frac{5}{3}}}{A^{\frac{2}{3}}}\end{aligned}$$

⁵Por el contrario el átomo es un sistema que a medida que se le añaden partículas crece hacia adentro. Es decir el radio de los distintos niveles nl disminuye con Z .

con la variable $D = N - Z$ podemos poner

$$\begin{aligned} N &= \frac{A}{2} \left(1 + \frac{D}{A} \right) \\ Z &= \frac{A}{2} \left(1 - \frac{D}{A} \right) \end{aligned}$$

de manera que la energía total es

$$E_b = AV_0 + \xi 2^{-\frac{5}{3}} A \left(\left(1 + \frac{D}{A} \right)^{\frac{5}{3}} + \left(1 - \frac{D}{A} \right)^{\frac{5}{3}} \right)$$

Ahora bien, para buena parte de los núcleos que se conocen se sabe que $\left| \frac{D}{A} \right| \ll 1$. Podemos pues intentar un desarrollo en serie⁽⁶⁾

$$\left(1 \pm \frac{D}{A} \right)^{\frac{5}{3}} = 1 \pm \frac{5}{3} \frac{D}{A} + \frac{5}{9} \left(\frac{D}{A} \right)^2 + \dots$$

Así

$$E_b = \left(V_0 + 2^{-\frac{2}{3}} \xi \right) A + 2^{-\frac{2}{3}} \frac{5}{9} \xi \frac{(N - Z)^2}{A}$$

Ejercicio Calcular ξ .

Solución: $\xi \simeq 30 \text{ MeV}$. Hay que utilizar que

$$\begin{aligned} r_0 &= 1,2 \text{ fm} \\ \hbar c &= 198 \text{ fm MeV} \\ mc^2 &= 10^3 \text{ MeV} \end{aligned}$$

Comparemos ahora este resultado con el experimento. Hacia 1935 C.V. WEISZÄCKER propuso una fórmula empírica que da la energía del estado fundamental del núcleo.

$$E_b = -a_1 A + a_2 A^{\frac{2}{3}} + a_3 Z^2 A^{-\frac{1}{3}} + a_4 (N - Z)^2 A^{-1} + \delta$$

con $\delta = -a_5 A^{-\frac{3}{4}}$ para N, Z pares, $\delta = 0$ para N par y Z impar (o al revés) y $\delta = a_5 A^{-\frac{3}{4}}$ para N, Z impar. Los coeficientes toman los valores $a_1 = 16 \text{ MeV}$, $a_2 = 18 \text{ MeV}$, $a_3 = 1 \text{ MeV}$, $a_4 = 24 \text{ MeV}$ y $a_5 = 34 \text{ MeV}$.

En este modelo hemos sido capaces de deducir la forma de dos de los cinco términos de la fórmula. Para entender por qué no podemos reproducir el resto de los mismos es necesario comprender su significado.

1. *Término de volumen.* Pensemos en un pedazo de materia nuclear (un objeto infinito en el que no hay interacción de COULOMB; sólo fuerte). Por homogeneidad del espacio e isotropía de las fuerzas nucleares sabemos que si esto existiera debería tener

Figura 6.4: Pedazo de materia nuclear.

densidad constante. Como la interacción nuclear es de corto alcance, cada nucleón sólo ve la influencia de sus primeros vecinos, y no interacciona con los que se encuentran más lejos. Eso viene representado por una circunferencia en la figura. Cada nucleón sentirá una energía de interacción debido a los n_{pv} primeros vecinos

$$(\bar{T} + \bar{V}) n_{pv}$$

La energía de un pedazo con A nucleones es

$$(\bar{T} + \bar{V}) n_{pv} A$$

es decir, es proporcional al número de partículas A .

2. *Término de superficie.* Ahora bien: materia nuclear es un sistema ficticio ya que hasta una estrella de neutrones es finita y posee una superficie. Los nucleones situados en o cerca de la superficie poseen un número de vecinos inferior que el que poseen los del interior. Utilizando el argumento del punto 1 vemos que la energía con la que están ligados al núcleo debe ser menor. Por ello debemos añadir un término positivo (que disminuye la energía del núcleo) y proporcional a la superficie del núcleo. Ésta depende de R^2 , que a su vez es (experimentalmente) proporcional a $A^{\frac{2}{3}}$. En el modelo propuesto supusimos que cualquier nucleón, bien en el interior, bien en la superficie del núcleo está sometido a un potencial constante V_0 . Para simular este efecto de superficie deberemos usar un potencial como el de la figura (aunque es posible que al ser más complicado se pierda la analiticidad). Un ejemplo típico es el del oscilador armónico.
3. Es la energía de COULOMB de una esfera uniformemente cargada. Obviamente, nuestro modelo no consigue reproducirlo, ya que en ningún momento hemos considerado en ningún momento la interacción electrostática entre los protones.
4. *Término de simetría.* En el modelo de FERMI está asociado al ppo de exclusión de PAULI.

⁶ $(1+x)^n = 1 + nx + \frac{1}{2}nx^2 + \dots$

Figura 6.5: Potencial corrector para encontrar el término de superficie.

Figura 6.6: Representación esquemática de los niveles de energía de neutrones y protones en la caja, para un núcleo caracterizado por $A, D = 0$. Las partículas se representan por aspás. Las energías de los niveles de la caja son del estilo $\epsilon = \frac{\hbar\pi^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$.

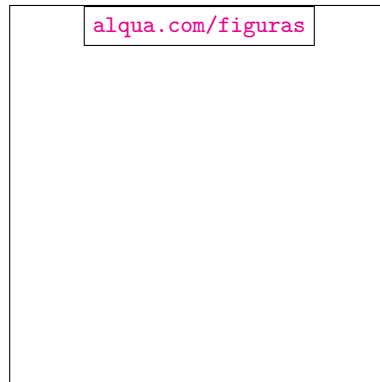


Figura 6.7: Representación esquemática de los niveles de energía en la caja, cuando A permanece constante pero $D > 0$.

	experimento	modelo
a_1	16MeV	$V_0 - 2^{-\frac{2}{3}}\xi$
a_4	24MeV	$\simeq 10.5\text{MeV}$

Cuadro 6.1: Valores predichos y experimentales

De una figura a otra perdemos energía de ligadura (el núcleo se hace menos ligado) que podemos cuantificar como,

$$\begin{aligned}\Delta E &= -n_p^F \varepsilon_F + n_p^F (\varepsilon_F + \delta\varepsilon) \\ &= n_p^F \delta\varepsilon > 0\end{aligned}$$

La conclusión es que que el ppo de exclusión favorece, dentro de los nucleos con un mismo número másico A , a aqule con $D = 0$. Esto es debido a que si pasamos de un núcleo con $N = Z$ a otro vecino transformando protones en neutrones, estos deberán situarse en niveles de energía más altos, ya que los inferiores se encuentran todos ocupados.

5. *Término de apareamiento.* Proviene de la peculiar forma que tiene la parte de corto alcance de la interacción nuclear y, claro está, no puede surgir de un potencial estacionario y homogéneo V_0 .

Ahora nos interesa ver si el valor numérico de los coeficientes cuya forma hemos reproducido con el modelo se parece al valor real. Por comparación con el valor experimental para a_1 , nuestro modelo predice que la energía promedio de un nucleón es $V_0 = -35\text{MeV}$, lo que es aproximadamente correcto. Por lo que al segundo coeficiente se refiere, existe una fuerte discrepancia con el dato experimental, lo cual se debe a que el ppo de exclusión de Pauli no es el único que favorece que $N = Z$. La forma de la interacción fuerte favorece aún más que $N = Z$ y ello justifica este sultado tan malo.

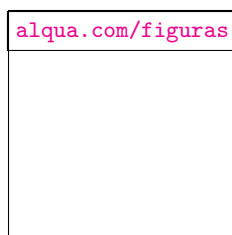


Figura 6.8: Diagrama de Segré

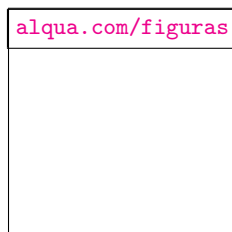


Figura 6.9: Parábolas de masa.

El diagrama de Segré es una representación de los núcleos conocidos en el plano N, Z . Los núcleos ligeros (A pequeño), donde el efecto de coulomb no es importante, tienden a concentrarse sobre la recta $N = Z$. Por el contrario, los núcleos más pesados se desvían hacia la zona con $N > Z$ para contrarrestar el efecto de la interacción coulombiana.

6.4. Sistema de bosones: BE

Sea un conjunto enorme de $N \gg 1$ bosones idénticos que no interaccionan entre sí o, donde las interacciones reales entre partículas pueden aproximarse por una interacción promedio que, cada partícula siente debido a todas las demás. Se encuentran contenidas en una vasija de volumen V que no permite intercambios de energía o materia con el entorno.

El postulado de simetrización no impone restricción alguna sobre los números de ocupación cuando trabajamos con bosones lo cual influye notablemente en la determinación de $\sigma(\{n_i\})$. Al igual que en el caso de los fermiones, solo podemos seleccionar de una forma distinguible n de entre el total de partículas N . Sin embargo, la distribución de esas n partículas en un nivel de energía es más complicada. Un razonamiento ingenuo da lugar a una expresión muy complicada

$$g_i + g_i(g_i - 1) + g_i(g_i - 1) + g_i \binom{g_i - 1}{2} + \dots$$

donde g_i es la degeneración del nivel en que distribuimos los bosones. Como la suma anterior es muy complicada procedemos de forma radicalmente distinta. La separación entre dos

Figura 6.10: Diagrama de bolitas. [Sanchez]

estados de un mismo nivel se caracteriza por una barra vertical, y las partículas, por puntos. En total debemos tener $g_i - 1$ separadores y n_i partículas. Cambiar las ocupaciones corresponde a permutar barras y puntos simultáneamente. Todas las formas distinguibles de reparto las podemos conseguir construyendo todas las permutaciones posibles de puntos y paredes. Pero al hacer esto estamos incluyendo las permutas de dos o más paredes entre sí o, de partículas entre sí, lo que no corresponde a cambiar las ocupaciones.. De modo que las formas de reparto diferentes son

$$\frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} = \binom{n_i + g_i - 1}{n_i}$$

Y para el conjunto de niveles se tiene

$$\sigma(\{n_i\}) = \prod_i \binom{n_i + g_i - 1}{n_i}$$

Los pasos a seguir para encontrar la distribución de ocupaciones en el equilibrio son los habituales. Calculamos el logaritmo de la función anterior

$$\log \sigma(\{n_i\}) = \sum_i (\log(n_i + g_i - 1)! - \log n_i! - \log(g_i - 1)!)$$

y admitiremos que $n_i, g_i \gg 1$ lo que nos autoriza a usar n_i como variable continua y aplicar la fórmula de STIRLING, $\log x! = x \log x - x$ para $x \gg 1$. Así

$$\log \sigma(\{n_i\}) \simeq \sum (n_i + g_i - 1) \log(n_i + g_i - 1) - n_i \log n_i - (g_i - 1) \log(g_i - 1)$$

Hallamos el máximo por el método de LAGRANGE. Introducimos la función auxiliar

$$\Phi(\{n_i\}, \alpha, \beta) = \log \sigma + \alpha \left(N - \sum_i n_i \right) + \beta \left(E - \sum_i n_i \varepsilon_i \right)$$

y derivamos.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} &= 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} &= 0. \end{aligned}$$

Figura 6.11: $\frac{n_i}{g_i}$ vs. ε : distribución de BE para dos temperaturas $T \ll 1$ y $T \gg 1$.

corresponden a la conservación del número de partículas y de la energía respectivamente. De

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_k} = 0$$

deducimos la expresión de las n_k^{eq} . En efecto,

$$\begin{aligned} \log(n_k^{eq} + g_k - 1) - \log n_k^{eq} - \alpha - \beta \varepsilon_k &= 0 \\ \frac{n_k^{eq} + g_k - 1}{n_k^{eq}} &= e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} \end{aligned}$$

y, por tanto

$$n_k^{eq} = \frac{g_k - 1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} - 1}$$

como las degeneraciones g_k son grandes se suele tirar a la basura el -1 del denominador.

Los dos parámetros tienen valores en el equilibrio que se relacionan con las cantidades conservadas. Procediendo como siempre

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{kT} \\ \alpha &= \alpha(T) \end{aligned}$$

Para α sólo existen expresiones analíticas sencillas en los límites de temperaturas muy altas o muy bajas. En cualquier caso, para que las ocupaciones de todos los niveles sean números positivos, el parámetro α debe ser una cantidad positiva, hecho que, por ejemplo, no es cierto en la esFD. Las ocupaciones de los niveles de mayor energía crecen con la temperatura. Como puede observarse, el comportamiento es cualitativamente parecido al de la esMB. La pequeña diferencia es que la esBE favorece ligeramente las ocupaciones de niveles de menor energía

$$\frac{n_i^{MB}}{n_i^{BE}} = 1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} < 1$$

a α y β iguales. Para energías altas ($\beta \varepsilon_i \gg 1$) la exponencial se hace casi cero.

6.5. El cuerpo negro

Como ejemplo de aplicación de la esBE estudiaremos este sistema. Se trata de un sistema ideal capaz de absorber toda la energía que incide sobre él. No existe ningún cuerpo negro real en la naturaleza. Una buena aproximación sería una cavidad con un pequeño orificio en su pared. La posibilidad de que parte de la radiación que entra por el orificio, vuelva a salir por él, es muy pequeña si se satisfacen ciertas condiciones. La más importante es que las paredes interiores de la cavidad tengan un poder absorbente grande. Estas paredes además de absorber y reflejar la radiación incidente, *emiten* radiación. Los átomos de las mismas forma una red cristalina que oscila de modo colectivo. La red puede intercambiar energía con el campo electromagnético y, también, cada átomo individual mediante transiciones de unos niveles atómicos a otros⁽⁷⁾.

Trataremos el campo electromagnético en el interior de la cavidad como un gas de fotones. Es un gas ideal ya que no hay interacción entre los fotones. Los intercambios de energía entre el campo y la pared se producen mediante creación o destrucción de fotones. Por ello, y a diferencia de otros gases ideales, no podremos ligadura alguna sobre el número de partículas. Veremos más adelante que en el equilibrio el número de fotones depende de T . La energía electromagnética en la cavidad, sin embargo, es una cantidad conservada. Como se sabe desde 1889, la potencia radiada, por unidad de superficie, por el orificio es

$$R(T) = \sigma T^4$$

lo que permite deducir la densidad de energía electromagnética a esa temperatura dentro de la cavidad como

$$\rho(T) = \frac{4\sigma}{c} T^4$$

Los fotones son bosones ($s = 1$) y obedecen la esBE. Las ocupaciones en el equilibrio son

$$n_i^{eq} = \frac{g_i}{e^{\frac{\epsilon_i}{kT}} - 1}$$

ya que cuando el número de partículas no se conserva $\alpha = 0$.

Dado que la cavidad tiene un tamaño macroscópico los niveles de energía que pueden ocupar los fotones forman casi un continuo. Por ello procedemos a transformar las expresiones de la esBE para un espectro continuo.

La función de onda que caracteriza a un fotón dentro de la cavidad⁽⁸⁾ es radicalmente diferente a la de una partícula no relativista con masa. Ahora bien, su función de onda debe anularse en las paredes, lo que sí da lugar a la cuantización del momento

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_\alpha \in \mathcal{N}, \quad \alpha = x, y, z$$

⁷Como ya sabemos los niveles de energía atómicos están cuantizados y, por tanto, el intercambio de energía con el campo se realizan de manera discreta. Los cuantos de energía del campo se llaman *fotones*. También las oscilaciones de la red se hallan cuantizadas. Los cuantos de energía asociados a dichas oscilaciones se llaman *fonones*.

⁸Por simplicidad suponemos una caja cúbica de lado L .

Lo que cambia radicalmente con respecto a casos anteriores es la relación entre la energía de la partícula y su momento. Si $k = \sqrt{\sum k_\alpha^2}$

$$\begin{aligned}\varepsilon &= c |\mathbf{p}| \\ &= c\hbar |\mathbf{k}| \\ &= c\hbar k\end{aligned}$$

de donde $k = \frac{\varepsilon}{\hbar c}$, por contraposición al gas de MB (partículas no relativistas de masa m), que tiene por relación $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Nos preguntamos cuántos estados tienen energía entre ε y $d\varepsilon$ (o bien, momento entre k y $k + dk$): $g(\varepsilon) d\varepsilon$.

$$\begin{aligned}g(\varepsilon) d\varepsilon &= g_s \frac{d\Omega(E)}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} \\ &= g_s \frac{\frac{1}{8} 4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} \\ &= g_s V \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{2\pi^2 \hbar^3 c^3}\end{aligned}$$

Una segunda diferencia con el gas de partículas no relativistas es la degeneración de espín. En principio, dado que el fotón posee espín $s = 1$ sería $g_s = 2s + 1 = 3$. Pero esto no es verdad debido a la forma que tiene la ecO relativista que satisface la función de onda del fotón. La función de onda con proyección de espín 0 no satisface dicha ecuación, por lo que sólo puede tener proyección ± 1 ⁽⁹⁾. Este hecho está relacionado con las dos polarizaciones transversales independientes de una onda plana. . Por estas consideraciones obtenemos:

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = V \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3 c^3}$$

Por tanto las ocupaciones serán

$$\begin{aligned}dn(\varepsilon) &= \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}\end{aligned}$$

Para relacionar estos resultados con los ya conocidos los reescribimos en términos de frecuencias. Como $\varepsilon = h\nu$

$$dn(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

⁹El neutrino es una partícula de espín $s = \frac{1}{2}$ que solo aparece en la naturaleza con proyección $-\frac{1}{2}$. Y su antipartícula solo existe con proyección $\frac{1}{2}$.

resultado a partir del cual podemos obtener la densidad espectral de la radiación en la cavidad

$$\begin{aligned}\rho(\nu, T) &= \frac{h\nu \, dn(\nu)}{V \, d\nu} \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\end{aligned}$$

Esta expresión es la Ley de PLANCK para la radiación del cuerpo negro. La densidad de energía electromagnética se deduce de la fórmula anterior como

$$\begin{aligned}\rho(T) &= \int_0^\infty \rho(\nu, T) \, d\nu \\ &= \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \\ &= aT^4\end{aligned}$$

En cuanto al número de partículas por unidad de volumen

$$\begin{aligned}n &= \frac{N}{V} \\ &= \frac{1}{V} \int_0^\infty dn(\nu) \\ &= \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \\ &= \frac{1}{3} \frac{(kT)^3}{(\hbar c)^3} \\ &= bT^3\end{aligned}$$

Este resultado es muy interesante ya que muestra que el número de partículas no es realmente una constante, sino que, varía con la temperatura al cubo. Ahora bien, una vez alcanzado el equilibrio a una cierta temperatura n permanece constante. Además podemos calcular la energía media que porta cada fotón

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{\rho(T)}{n} \\ &= \frac{\pi^2}{5} kT \\ &\simeq 2kT\end{aligned}$$

El principio de equipartición de la energía establece que la energía media por grado de libertad del sistema es $\frac{1}{2}kT$ (menos los osciladores unidimensionales, que llevan kT). Cada fotón no lleva en media una energía $\frac{3}{2}kT$ como las partículas puntuales no relativistas, sino una cantidad próxima a $2kT$.

Figura 6.12: Ley de PLANCK y las aproximaciones de RALEIGH y de WIEN.

Límite de frecuencia baja $\frac{h\nu}{kT} \rightarrow 0$

En este caso, desarrollando en serie la exponencial tenemos la siguiente fórmula

$$\rho(\nu, T) \simeq \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2$$

a la que también se llega en la teoría clásica suponiendo que cada modo de oscilación a cada frecuencia ν lleva una energía de kT . Es así como RAYLEIGH y JEANS obtuvieron una solución errónea para el conjunto del problema.

Límite de frecuencias alta $\frac{h\nu}{kT} \rightarrow \infty$

En este caso

$$\rho(\nu, T) \simeq \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

expresión que se denomina ley de WIEN y, que fue obtenida admitiendo que los modos de oscilación del campo electromagnético en la cavidad seguían la esMB.

6.6. El límite clásico de las estadísticas cuánticas

Aquí haremos una comparación de las tres estadísticas. En orden de aparición:

$$\begin{aligned} n_i^{eq} &= g_k e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k} \\ n_k^{eq} &= \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} + 1} \\ n_k^{eq} &= \frac{g_k - 1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} - 1} \end{aligned}$$

y de forma unificada podemos escribirlas así

$$\frac{g_i}{n_i} + \delta = e^{\alpha + \frac{\varepsilon_k}{kT}}$$

con δ valiendo 0 para MB, -1 para FD y 1 para BE. Si se cumple que $\forall \varepsilon_i \frac{g_i}{n_i} \gg 1$, entonces

$$\frac{g_i}{n_i} + \delta \simeq \frac{g_i}{n_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$

es decir, las dos estadísticas cuánticas se confunden con la esMB. La única posibilidad de que se de la condición expuesta $\forall \varepsilon_k$ es que e^α sea un número muy grande.

$$e^\alpha \gg 1$$

Se trata de un resultado muy interesante ya que nos permite predecir, por ejemplo, que las propiedades del gas de fotones no tienden bajo ninguna circunstancia a las de un gas clásico. Para un gas de partículas relativistas con masa m a utilizamos la expresión hallada en MB (puesto que es el único caso en que hemos deducido α).

$$e^\alpha = \frac{Z}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{n} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Resulta obvio que la condición $e^\alpha \gg 1$ sólo se alcanza cuando la densidad de partículas es muy pequeña o la temperatura es muy elevada.

$$n \ll 1 \text{ o } T \gg 1$$

Hemos deducido, por tanto, las condiciones en que se alcanza el límite clásico de las dos estadísticas cuánticas. Ahora bien, podemos preguntarnos por qué son precisamente esas.

Debemos recordar que la diferencia primordial entre la esMB y las esCU radica en la distinguibilidad de las partículas idénticas. En la primera hemos tratado éstas como distinguibles, lo que es falso en general. Existen, sin embargo, unos pocos casos en los que este principio no se aplica y, el más importante, es cuando las partículas se encuentran, en media, suficientemente alejadas de manera que sus funciones de onda no solapan (apreciablemente).

Si llamamos λ a la longitud de onda del paquete de ondas asociado a una partícula, dos partículas estarán suficientemente alejadas si la razón del volumen del paquete de ondas y el volumen medio atribuido a cada partícula es muy pequeña.

$$\frac{\lambda^3}{(V/N)} = \lambda^3 n \ll 1$$

Utilizando la fórmula de DE BROGLIE:

$$\begin{aligned} \lambda &\sim \frac{2\pi\hbar}{|\mathbf{p}|} \\ &= \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{m\varepsilon}} \end{aligned}$$

y substituyendo en la ecuación ε por $\bar{\varepsilon} \simeq kT$ llegamos a la condición

$$n \left(\frac{2\pi^2 \hbar^2}{mkT} \right) \ll 1$$

es decir

$$n \ll 1 \text{ o } T \gg 1$$

Cuando se da alguna de estas condiciones el solapamiento de las funciones de onda es muy pequeño y, en consecuencia, podemos tratar las partículas como distinguibles. En efecto, cuando crece la temperatura, el tamaño del paquete de ondas asociado a cada partícula se reduce y, finalmente, se hace muy pequeño comparado con el volumen medio por partícula. Si la densidad es muy baja, éste es tan grande, que las funciones de onda tampoco solapan.

6.7. Problemas

6.7.1. Enunciados

1.

- a) Deduzca la distribución de velocidades para un sistema de fermiones a temperatura T muy baja, de forma que podamos aproximar $\mu(T) \simeq \epsilon_f$.
- b) Calcule la velocidad media y la velocidad cuadrática media.

2. Obtenga la velocidad media de los electrones de un gas ideal cuya densidad es $n = \frac{N}{V} = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

3.

- a) Demuestre que la entropía de un sistema aislado, en equilibrio y, formado por un N fermiones que no interaccionan entre sí es

$$S = k \sum_i g_i \ln [1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}] + \alpha k N + \beta k E$$

Verifique que en un proceso reversible el cambio de entropía es

$$dS = k\beta (dE + dW)$$

- b) Demuestre que $\beta = \frac{1}{kT}$.

4. Repita el problema anterior para un sistema de partículas que obedece la estadística de BE.

5.

- a) Utilice la relación termodinámica $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ para demostrar que la presión que ejerce un gas ideal es

$$P = \frac{2E}{3V}$$

- b) Deduzca nuevamente la ecuación de estado de un gas ideal clásico.
 c) Determine la presión que ejerce un gas ideal de FD a $T = 0$.
6. Obtenga de forma breve y razonada las expresiones de las dos estadísticas cuánticas para sistemas en los que el número de partículas no es constante (gas de fotones).

Nota: En los problemas siguientes utilizaremos densidades de niveles, $g(\epsilon)$, por unidad de volumen.

Datos: $\Gamma(n) = (n-1)!$, $\zeta(3) = \frac{\pi^2}{6}$, $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$

7. El neutrino ν y su antipartícula $\bar{\nu}$ tienen masa nula (por tanto se mueven a la velocidad de la luz) y espín $s = 1/2$. En la explosión de una supernova se producen, en un corto periodo de tiempo, numerosas reacciones en las que se generan y destruyen este tipo de partículas. Podemos asimilar la población de neutrinos a la radiación del cuerpo negro con la salvedad de su espín.

- a) Obtenga la densidad de neutrinos en función de la temperatura.
 b) Encuentre la densidad de energía por unidad de volumen.
 c) Suponga que
- 1) la supernova se encuentra a 10^{15} Km (1000 años luz)
 - 2) el radio y temperatura efectivos de la explosión son 1000 Km y 10^6 K y que
 - 3) todos los neutrinos se dispersan de manera isotrópica. ¿Cuántos de ellos llegarán a la Tierra?.

Datos:

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{\pi^2 (\hbar c)^3}, \quad \int_0^\infty \frac{x^{s-1} dx}{e^x + 1} = \left[1 - \frac{1}{2^{s-1}}\right] \Gamma(s) \zeta(s)$$

$$k = 8 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}, \quad R_{\text{Tierra}} = 6 \cdot 10^3 \text{ Km}$$

8. Deduzca la llamada *ley del desplazamiento de WIEN*.

$$\lambda_m T = \text{cte}$$

9.

- a) Obtenga la densidad media de fotones por unidad de volumen que componen la radiación del cuerpo negro a una cierta temperatura.
 b) Determine la densidad media de energía por unidad de volumen a la misma temperatura.

Utilice

$$\int_0^\infty \frac{x^{s-1} dx}{e^x + 1} = \Gamma(s) \zeta(s)$$

10. Determine la ley que obedece la potencia total radiada, por unidad de área, por un cuerpo negro.

6.7.2. Algunas soluciones

Ejercicio 8

$$\lambda_m T = 0,3 cm K$$

Vamos a introducir una densidad espectral no en términos de ν sino de λ .

$$\rho(\lambda, T) d\lambda = -\rho(\nu, T) d\nu$$

el signo $-$ aparece porque $\nu = \frac{c}{\lambda}$ de manera que $\frac{d\nu}{d\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2}$. Como las densidades se definen siempre sobre un intervalo positivo conviene hacer esto.

$$\begin{aligned} \rho(\lambda, T) &= -\rho(\nu(\lambda), T) \frac{d\nu}{d\lambda} \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\left(\frac{c}{\lambda}\right)^3}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \frac{c}{\lambda^2} \end{aligned}$$

simplificando

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

definimos una nueva variable $x = \frac{hc}{\lambda kT}$ (como $\lambda \in \mathbb{R}^*$ se tiene que $x \in \mathbb{R}^*$)

$$\begin{aligned} \rho(x, T) &= 8\pi \left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)^5 \frac{(kT)^5}{(hc)^4} \frac{1}{e^x - 1} \\ &= 8\pi \frac{(kT)^5}{(hc)^4} \frac{x^5}{e^x - 1} \\ &= a(T) \frac{x^5}{e^x - 1} \end{aligned}$$

tenemos que derivar para encontrar el máximo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(x^5 (e^x - 1)^{-1} \right) &= 5x^4 (e^x - 1)^{-1} - x^5 (e^x - 1)^{-2} e^x \\ &= 5x^4 (e^x - 1)^{-2} \left(e^x - 1 - \frac{x e^x}{5} \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$



Figura 6.13: Dentro de una caja, $\rho(T)$. La energía por unidad de tiempo y unidad de área emitida en cualquier dirección por un orificio es $R(T)$.

para que esto se anule la única posibilidad razonable es que lo haga el último factor, lo que da pie a una ecuación trascendente que hay que resolver numéricamente

$$1 - e^{-x} - \frac{x}{5} = 0$$

de aquí obtenemos un $x_m \simeq 5$. Deshaciendo el cambio

$$\begin{aligned} \lambda_m T &= \frac{hc}{kx_m} \\ &\simeq 0,3A \times K \end{aligned}$$

Ejercicio 10

ε es la energía

$$dn(\varepsilon) = \int_{\Omega} dn(\varepsilon, \Omega)$$

Como no hay ninguna dirección privilegiada, debemos suponer que

$$dn(\varepsilon, \Omega) = a(\varepsilon) d\Omega$$

la integral es entonces

$$dn(\varepsilon) = a(\varepsilon) \int_{\Omega} d\Omega = 4\pi a(\varepsilon)$$

de donde $a(\varepsilon) = \frac{dn(\varepsilon)}{4\pi}$ y

$$dn(\varepsilon, \Omega) = \frac{dn(\varepsilon)}{4\pi} d\Omega$$

vamos a introducir otra densidad de energía, ya que la total

$$\rho(T) = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \varepsilon dn(\varepsilon)$$

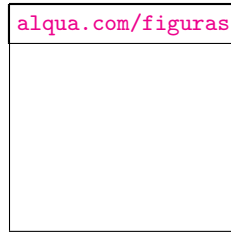


Figura 6.14: Planteamiento geométrico del cilindro.

no nos sirve: necesitamos una nueva densidad: la de los que tienen por dirección Ω

$$\rho(\Omega, T) = \frac{1}{T} \int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon, \Omega) = \frac{1}{4\pi V} \int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon) = \frac{d\Omega}{4\pi} \rho(T)$$

Supongamos ahora un cilindro orientado según Ω , con normal $\mathbf{n}(\Omega)$, área transversal $A = 1$ y longitud $c \times 1s$. ¿Cuántas partículas hay dentro?

$$\rho(\Omega, T) \times V_{cilindro} = c\rho(\Omega, T)$$

todas estas partículas en esta dirección transportan la misma energía. Definimos una densidad de flujo de energía

$$\mathbf{S}(\Omega) = c\rho(\Omega, T) \mathbf{n}(\Omega)$$

Ahora queremos ver cuántas partículas atraviesan un A , pero no con dirección estrictamente perpendicular, sino en cualquiera. La diferencia con antes es que tenemos un cilindro no recto, y su altura es ahora $c \cos \alpha = c \mathbf{n} \cdot \mathbf{A}$. Entonces la energía total por unidad de tiempo que atraviesa A es

$$\int_{\Omega} \mathbf{S}(\Omega) \cdot \mathbf{A} d\Omega$$

no me interesa esa superficie, sino el orificio de nuestra caja (ver sistema de referencia en la figura), donde $\mathbf{n}(\Omega)$ viene caracterizado por un par θ, ϕ . El orificio tiene por normal \mathbf{j} . Entonces

$$R(T) = \int_{\Omega^*} \mathbf{S}(\Omega) \cdot \mathbf{j} d\Omega = \int_{\Omega^*} c\rho(\Omega, T) \mathbf{n}(\Omega) \cdot \mathbf{j} d\Omega$$

(hemos puesto Ω^* porque los ángulos ahora, para que las partículas sean salientes, no son todos, sino $\theta \in (0, \pi)$ y $\phi \in (0, \pi)$) en esféricas,

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

de esto

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = \sin \theta \sin \phi$$

con lo que

$$R(T) = \frac{c\rho(T)}{4\pi} \int_0^\pi d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \sin \theta \sin \phi = \frac{c}{4} \rho(T)$$

como

$$\rho(T) = \frac{c}{4} \frac{\pi^2}{15} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 kT = \frac{c}{4} aT^4 = \sigma T^4$$

Ejercicio 9

La energía total es la suma del número de partículas con una energía dada multiplicado por esa energía

$$\int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon) = E_T$$

Como

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} = \rho(T) &= \frac{1}{V} \int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon) \\ &= \frac{1}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\ &= \frac{1}{\pi^2} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{1}{\pi^2} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \Gamma(4) \xi(4) \\ &= \frac{\pi^2}{15} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 kT \\ \frac{N}{V} = n &= \frac{1}{V} \int_0^\infty dn(\varepsilon) = \frac{1}{3} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \end{aligned}$$

con el cambio $x = \frac{\varepsilon}{kT}$

7 Transiciones electromagnéticas

Lo que se pretende en este capítulo es obtener la expresión general para las probabilidades de transición y saber cuál es el origen de las reglas de selección.

El estudio riguroso de las transiciones, que se dividen en inducidas y espontáneas, no lo vamos a hacer. La utilidad de la teoría fenomenológica de EINSTEIN para las transiciones electromagnéticas deriva de que proporciona una expresión para la probabilidad de las transiciones espontáneas en función de la probabilidad de las transiciones inducidas. Como utilizando la mecánica cuántica no relativista no se puede determinar más que esta última, la teoría de EINSTEIN se erige en complemento imprescindible para una teoría completa de las transiciones electromagnéticas a un nivel elemental.

En cuanto a las reglas de selección, son un conjunto de condiciones que permiten asignar probabilidad cero a las transiciones entre estados que no las satisfacen, es decir, acotan los estados accesibles a partir de uno dado, identificando las transiciones imposibles.

7.1. Teoría fenomenológica de las transiciones de Einstein

7.1.1. Planteamiento

Para simplificar al máximo, vamos a considerar dos niveles de energía no degenerados, $E_1 < E_2$. Si entre estos dos niveles se produce una transición, escribiremos la energía intercambiada con el campo como

$$\hbar\omega = E_2 - E_1$$

Como hemos dicho, $g_1 = g_2$, de modo que a cada energía le asociamos un único estado y no una colección de ellos. Supondremos que tenemos un número enorme, $N \approx N_A$ por unidad de volumen de estos sistemas ficticios (átomos generalmente) con dos niveles. N_1 y N_2 son las poblaciones respectivas por unidad de volumen de los N sistemas con niveles de energía E_1 y E_2 , de modo que $N = N_1 + N_2$.

7.1.2. Transiciones espontáneas e inducidas

Se postula la existencia de tres tipos de transiciones.

1. **Emisión espontánea.** Experimentalmente se observa que siempre ocurre del estado de mayor energía al de menor energía. El sistema pasa del nivel 2 al nivel 1 sin que

nosotros hayamos hecho nada para provocarlo. La velocidad con que ocurren estas transiciones la vamos a escribir como

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{e \rightarrow} = -A_{21} N_2 = -A N_2$$

Lo que EINSTEIN postula es que la velocidad de disminución de la población es proporcional a la población restante. Entonces el coeficiente A se puede interpretar como una probabilidad por unidad de tiempo de que *uno* en concreto sufra una transición de 2 a 1.

2. **Emisión inducida.** Uno de los sistemas pasa de 2 a 1 en presencia de un campo de radiación externo, que será caracterizado por una densidad de energía por unidad de volumen e intervalo de frecuencia $\rho(\omega)$. EINSTEIN postula que la velocidad con la cual disminuye por este proceso particular la población del estado 2 es:

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{i \rightarrow} = -B_{21} \rho(\omega) N_2$$

El producto $B_{21} \rho$ se interpreta análogamente a la cantidad A como la probabilidad de transición por unidad de tiempo de que un sistema concreto pase del estado 2 al estado 1.

3. **Absorción inducida.** Se postula que

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{i \leftarrow} = B_{12} \rho(\omega) N_1$$

de nuevo $B_{12} \rho$ tiene el significado probabilista, y por tanto dimensiones $[B_{12} \rho(\omega)] = t^{-1}$.

7.1.3. Transiciones en presencia de un campo de radiación

En presencia de radiación, se producen los tres tipos de transición simultáneamente. Tenemos que la población de sistemas en el estado 2 varía del siguiente modo:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A N_2 - B_{21} \rho(\omega) N_2 + B_{12} \rho(\omega) N_1$$

además $N = N_1 + N_2$ permite obtener inmediatamente

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt}$$

Reescribimos nuestro resultado

$$\frac{dN_2}{dt} = -P_{em} N_2 + P_{ab} N_1$$

utilizando las probabilidades por unidad de tiempo de emisión y de absorción, respectivamente P_{em} y P_{ab}

$$\begin{aligned} P_{em} &= A + B_{21}\rho(\omega) \\ P_{ab} &= B_{12}\rho(\omega) \end{aligned}$$

Vamos a intentar obtener relaciones entre los diversos coeficientes, A, B_{12}, B_{21} . Para ello vamos a utilizar argumentos de Física Estadística.

Dejamos que el sistema evolucione durante un tiempo suficientemente largo hasta que alcance el equilibrio caracterizado por

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0$$

Sobra decir que es un equilibrio dinámico (transiciones compensadas):

$$P_{em}N_2 = P_{ab}N_1$$

de donde

$$\frac{P_{ab}}{P_{em}} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{A + B_{21}\rho(\omega)}$$

La estadística de MAXWELL-BOLTZMANN (esMB) establece que en el equilibrio el número de partículas que ocupa un nivel de energía cualquiera del sistema es

$$N_i \propto g_i e^{\frac{E_i}{kT}}$$

donde g_i es la degeneración y $k = 1,3805 \times 10^{-16} \text{ erg} \times K^{-1} = 8,6178 \times 10^{-5} \text{ eV} \times K^{-1}$ es la constante de BOLTZMANN. Aplicando esto a nuestro caso, en el que las degeneraciones son 1

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

hemos expresado el cociente entre las poblaciones en función de magnitudes que conocemos: frecuencia de la transición y temperatura a la que estamos trabajando. Vamos a introducir una hipótesis adicional, que es válida muchas veces: el campo de radiación es equivalente al producido por un cuerpo negro. Gracias a la hipótesis podemos precisar el valor de la densidad espectral de energía

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \bar{n}(\omega) \hbar\omega$$

La densidad espectral de energía en función de la temperatura y la frecuencia se muestra en la figura 7.1. donde

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

es el número medio de fotones por unidad de volumen, modo de vibración y unidad de frecuencia a la temperatura T .

$$\frac{P_{ab}}{P_{em}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} = \frac{B_{12} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}}{A + B_{21} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}}$$

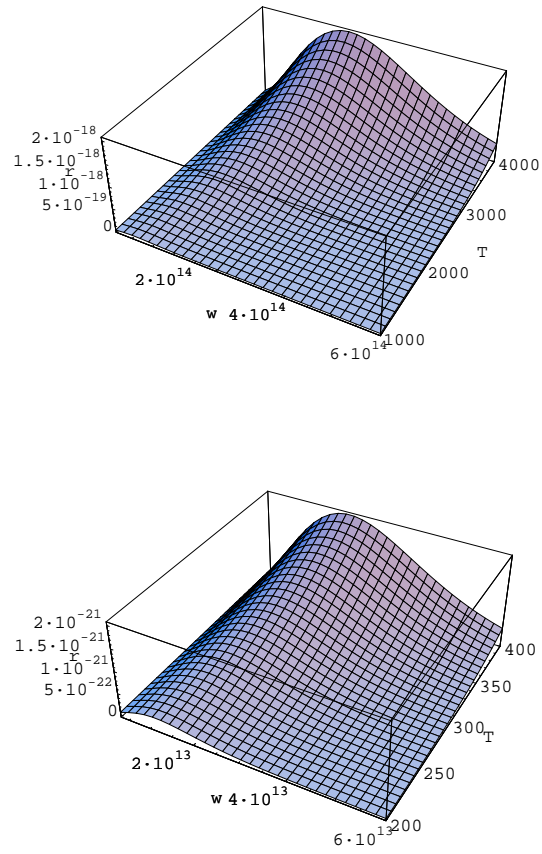
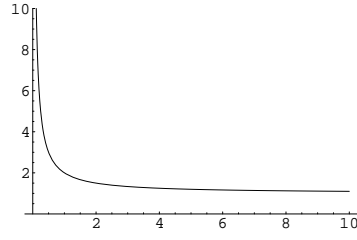


Figura 7.1: $\rho(\omega, T)$. En a) se muestra la función para frecuencias en el visible ($\omega \simeq 3 \times 10^{14} \text{ Hz}$). En b) se muestra para temperaturas del orden de 10^2 K . El grueso de la emisión se produce en el infrarrojo. (Nótese la diferencia tres órdenes de magnitud para ρ entre una figura y otra).


 Figura 7.2: $\frac{P_{em}}{P_{ab}}(\bar{n})$

para que esto sea cierto para toda frecuencia y toda temperatura se debe cumplir que

$$\begin{aligned} B_{12} &= B_{21} \\ A &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{12} \end{aligned}$$

si los $g_i \geq 1$ la relación que se obtiene es

$$\begin{aligned} g_1 B_{12} &= g_2 B_{21} \\ A &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{g_1}{g_2} B_{12} \end{aligned}$$

Este resultado es interesante en la medida en que con la mecánica cuántica no relativista no podemos acceder a la determinación de A , pero sí a la de los coeficientes B_{12} y B_{21} de la absorción y emisión inducida. Veamos cuál es la relación entre la probabilidad de emisión por unidad de tiempo y la probabilidad de absorción,

$$\begin{aligned} P_{em} &= A + B_{12}\rho = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} (1 + \bar{n}) B_{21} \\ P_{ab} &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \bar{n} B_{12} \\ \frac{P_{em}}{P_{ab}} &= \frac{1 + \bar{n}}{\bar{n}} \end{aligned}$$

En la figura 7.2 se puede apreciar que la probabilidad de emisión es muy superior a la de absorción para intensidades del campo de radiación suficientemente bajas y que ambas tienden a igualarse según aumenta la intensidad del campo de radiación. La probabilidad de emisión es suma de las probabilidades correspondientes a las emisiones espontáneas e inducidas. Para que las emisiones espontáneas sean despreciables frente a las inducidas se debe verificar $\bar{n} \gg 1$. Esto implica que el denominador de

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \gg 1$$

sea muy pequeño, es decir, que la energía de los fotones en el campo de radiación sea mucho menor que su *energía térmica*⁽¹⁾, kT

$$\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$$

Las transiciones del óptico que nos interesan se producen entre los primeros niveles del átomo de H, con energías y frecuencias del orden de

$$\begin{aligned}\hbar\omega &\approx 1\text{eV} \\ \omega &\approx 10^{15}\text{Hz}\end{aligned}$$

Sabiendo el valor de k en eV y utilizando una temperatura del orden de la ambiente, $T = 10^2\text{K}$ se tiene

$$\left.\frac{\hbar\omega}{kT}\right|_{T \approx 10^2\text{K}} \approx 10^2$$

Para una temperatura mucho más grande (10^4K) se tiene

$$\left.\frac{\hbar\omega}{kT}\right|_{T \approx 10^4\text{K}} \approx 1$$

Para un rango de temperaturas razonable y frecuencias en el óptico las transiciones espontáneas predominan sobre las inducidas. Dentro del marco de la Física Cuántica no relativista no podemos calcular emisiones espontáneas, pero sí las probabilidades de las inducidas, con lo cual la fórmula fenomenológica de EINSTEIN nos interesa mucho.

7.2. Análisis cuántico de los fenómenos de transición

7.2.1. Expresión de la probabilidad de transición

Veamos hasta dónde podemos llegar combinando la ecuación de SCHRÖDINGER, un método perturbativo y ciertas aproximaciones más o menos razonables.

Vamos a suponer que el átomo sólo tiene dos niveles, i, f con $E_f > E_i$. $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$. Los niveles son no degenerados, por lo que podemos hablar directamente de estados.

$$\begin{aligned}\mathcal{H}|i\rangle &= E_i|i\rangle \\ \mathcal{H}|f\rangle &= E_f|f\rangle\end{aligned}$$

escogemos $|i\rangle, |f\rangle$ de modo que formen base ortonormal:

$$\begin{aligned}\langle i|f\rangle &= 0 \\ \langle i|i\rangle &= 1 \\ \langle f|f\rangle &= 1\end{aligned}$$

¹Esta terminología encontrará una justificación cuando se cuente con las herramientas de la Física Estadística, más adelante en el curso.

Vamos a admitir que sabemos que en $t = 0$ el estado del sistema es $|i\rangle$. La evolución en el tiempo es

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |i\rangle, \quad \forall t \geq 0$$

La probabilidad de transición es

$$P_{i \rightarrow f} = |\langle f | \psi(t) \rangle|^2 = \left| e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle f | i \rangle \right|^2 = |\langle f | i \rangle|^2 = 0$$

No hay manera de que el sistema pase por sí solo de un autoestado a otro. Para que la probabilidad de transición sea distinta de cero nos vemos obligados a introducir una perturbación $W(t)$. Es decir, no habrá transición si no la *inducimos*. Cuando se introduce esta perturbación el hamiltoniano cambia:

$$H \rightarrow H' = H + W(t)$$

vamos a suponer que es a partir de $t = 0$ cuando comienza a actuar la perturbación: $\forall t \leq 0, W(t) = 0$. Para obtener $\psi(t)$ debemos resolver la ecS dependiente del tiempo (ya que en general la perturbación depende del tiempo):

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}' |\psi(t)\rangle$$

y aunque desconocemos quién es ψ , podemos desarrollarlo en la base de autoestados⁽²⁾ de \mathcal{H} :

$$|\psi(t)\rangle = c_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |i\rangle + c_f(t) e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} |f\rangle$$

Para imponer la condición de que el sistema está en $|i\rangle$ para $t = 0$ debe observarse que

$$\begin{aligned} c_i(0) &= 1 \\ c_f(0) &= 0 \end{aligned}$$

de donde

$$|\psi(0)\rangle = e^{-i\frac{E_i}{\hbar}0} |i\rangle = |i\rangle$$

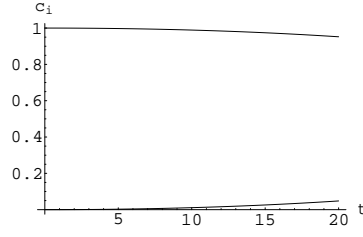
los autoestados $|i\rangle$ y $|f\rangle$ no tienen dependencia temporal, de modo que al introducir ψ en la ecS se obtiene

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \left(i\hbar \dot{c}_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} + E_i c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \right) |i\rangle + \left(i\hbar \dot{c}_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} + c_f E_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} \right) |f\rangle$$

El lado derecho de la ecS vale

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' |\psi(t)\rangle &= \mathcal{H} |\psi(t)\rangle + \mathcal{W}(t) |\psi(t)\rangle \\ &= c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} (E_i + \mathcal{W}) |i\rangle + c_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} (E_f + \mathcal{W}) |f\rangle \end{aligned}$$

²En este caso los estados $|i\rangle$ y $|f\rangle$ no son autoestados del operador hamiltoniano (\mathcal{H}'), pero forman una base del espacio (obtenida como autoestados del operador sin perturbar, \mathcal{H}).

Figura 7.3: Valores de $c_i(t) \simeq 1$ y $c_f(t) \simeq 0$.

Utilizando los dos últimos resultados en la ecS (igualándolos) se tiene

$$i\hbar \left(\dot{c}_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |i\rangle + \dot{c}_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} |f\rangle \right) = c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \mathcal{W} |i\rangle + c_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} \mathcal{W} |f\rangle$$

Esto se resuelve proyectando sobre $\langle i|$ y sobre $\langle f|$. Las dos ecuaciones que se obtienen gracias a las relaciones de ortonormalización son:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} &= c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle i| \mathcal{W} |i\rangle + c_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} \langle i| \mathcal{W} |f\rangle \\ i\hbar \dot{c}_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} &= c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle f| \mathcal{W} |i\rangle + c_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} \langle f| \mathcal{W} |f\rangle \end{aligned}$$

sistema de edos de orden 1 en el tiempo. Buscamos los coeficientes $c_i(t)$, $c_f(t)$. Al elemento de matriz $\langle a| \mathcal{W} |b\rangle$ lo llamaremos W_{ab} . Aunque es posible resolver de forma exacta este tipo de sistemas si la dimensión es finita y relativamente pequeña, vamos a introducir un método de aproximación que se utiliza habitualmente cuando tenemos un sistema infinito-dimensional⁽³⁾: si suponemos que la perturbación que actúa sobre el sistema es muy débil, durante un tiempo razonable se cumplirá que $c_i(t) \simeq 1$ y $c_f(t) \simeq 0$ (ver figura 7.3).

Cuando tenemos un sistema de edos o de ecuaciones integrales podemos sustituir en la derecha la primera aproximación con lo que obtenemos una nueva aproximación, mejor. Al proceder así, por iteración de aproximaciones sucesivas, las ecuaciones quedan

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} &= e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} W_{ii} \\ i\hbar \dot{c}_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} &= e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} W_{fi} \end{aligned}$$

En realidad sólo nos interesa conocer c_f . Despejamos \dot{c}_f e integramos para obtener

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' + c_f(0)$$

³Este método aproximado resultará también apropiado para tratar casos de dimensión finita, aunque estos puedan resolverse exactamente. Veremos más adelante que es una aproximación razonable.

pero como $c_f(0) = 0$, $cte = 0$. Esta primera aproximación⁽⁴⁾ (válida en muchos casos) me da la probabilidad de transición como:

$$P_{if} = |c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

Las aproximaciones utilizadas anteriormente para resolver la ecS dependiente del tiempo reciben el nombre de *teoría de perturbaciones dependiente del tiempo a primer orden*. Así, hemos obtenido en teoría de perturbaciones a primer orden la expresión de la probabilidad de transición P_{if} inducida por cualquier perturbación $W(t)$ que nos den. Pero la que nos interesa es la causada por un campo electromagnético incidente sobre el sistema.

7.2.2. Llega la perturbación: radiación electromagnética

Vamos a ver qué sucede cuando hacemos interaccionar al átomo con un campo electromagnético. El hamiltoniano es⁽⁵⁾

$$H' = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\phi + V^c$$

(el superíndice c identifica el potencial de COULOMB). Este hamiltoniano ha sido obtenido por el *principio de sustitución mínima*

$$\begin{aligned} H &\rightarrow H' = H - e\phi \\ \mathbf{p} = m\mathbf{v} &\rightarrow \mathbf{P} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\mathbf{v} - \frac{e}{c} \mathbf{A} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \end{aligned}$$

H' es el hamiltoniano más sencillo cuya extensión relativista es invariante frente a transformaciones de LORENTZ (es un postulado sólo justificado por la concordancia con el experimento). \mathbf{p} es la cantidad de movimiento $m\mathbf{v}$, la cual coincide con el momento lineal antes de introducir el campo electromagnético externo. Pero en presencia de éste, el momento lineal⁽⁶⁾ es $\mathbf{P} = m\mathbf{v} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$ y no $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. La magnitud a la que asociamos un

⁴para convencernos de la bondad de la aproximación realizada sobre los coeficientes verdaderos, examinemos una ecuación del tipo $\frac{df}{dt} = kf$, $f(0) = 1$. Resolvámosla utilizando aproximaciones sucesivas. Como aproximación de orden cero tomamos $f^{(0)}(t) = 1$ y hacemos

$$\frac{df^{(1)}}{dt} = kf^{(0)} = k$$

para llegar a la siguiente aproximación de orden 1, $f^{(1)}(t) = kt + cte = 1 + kt$. En la aproximación de orden 2 tomamos

$$\frac{df^{(2)}(t)}{dt} = kf^{(1)}$$

y obtenemos $f^{(2)} = 1 + kt + \frac{1}{2}kt^2$. Procediendo de esta forma mediante aproximaciones sucesivas se va llegando al desarrollo de la exponencial. Lo que hemos hecho nosotros antes es quedarnos en primera aproximación.

⁵El signo + se debe a que la carga del electrón es $-e$.

⁶La cantidad de movimiento ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$) coincide con el momento lineal $\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right)$ siempre que no existan fuerzas dependientes de la velocidad (como la fuerza magnética...). El momento lineal es el momento conjugado de \mathbf{r} .

operador (en concreto $-i\hbar\nabla$) es el momento lineal, $\mathbf{P} = m\mathbf{v} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$ y no la cantidad de movimiento $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$.

$$H' = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - e\phi + V^c$$

ϕ , \mathbf{A} son los potenciales del campo externo, V^c es el del campo *interno* en el sistema (COULOMB, por ejemplo) y m puede ser la masa del electrón o la masa reducida en el problema de dos cuerpos. En el sistema *cgs*, que es el que estamos usando

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= -\nabla\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \\ \mathbf{B} &= \nabla \wedge \mathbf{A}\end{aligned}$$

Podemos romper el hamiltoniano en suma de dos términos: normal y perturbativo

$$\begin{aligned}H' &= \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V^c + \frac{e}{2mc} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}) + \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}|^2 - e\phi \\ H' &= T + V^c + \left(\frac{e}{2mc} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}) + \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}|^2 - e\phi \right) \\ H' &= H + W\end{aligned}$$

donde vemos que la perturbación tiene la forma (inmanejable):

$$W = \frac{e}{2m_e} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}) + \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}|^2 - e\phi$$

El campo que vamos a aplicar sobre la partícula no es uno cualquiera, sino el representado por una superposición de ondas planas, por lo que

$$\begin{aligned}\phi &= 0 \\ \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &= \int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \mathbf{A}_0(\omega) \left(e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right)\end{aligned}$$

Vamos a seguir trabajando utilizando el $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ de una onda monocromática: prescindimos de la suma en frecuencias y nos quedamos, de momento, con la función subintegral. Luego sumaremos sobre todas las frecuencias del campo incidente.

Aun así, el asunto es complicado y necesitamos hacer aproximaciones que nos permitan tener una fórmula final para W que sea manejable

1. Vamos a trabajar en el *gauge de COULOMB*⁽⁷⁾

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

⁷En español *gauge* a veces recibe el nombre de “invariancia de contraste”.

$$\begin{aligned}\mathbf{B} &= \nabla \wedge \mathbf{A} \\ \mathbf{E} &= -\nabla\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}\end{aligned}$$

lo que implica

$$\begin{aligned}\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} &= 0, \mathbf{k} \perp \mathbf{A} \\ \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}\end{aligned}$$

La utilización de este gauge no implica que los campos sean estacionarios; de hecho, no lo serán.

2. La energía que transporta una onda es proporcional a $|\mathbf{A}|^2$. Vamos a admitir que *la perturbación es pequeña*, con lo que $|\mathbf{A}_0| \ll 1$ lo que nos permite desechar el término cuadrático en \mathbf{A} . Con lo que llevamos dicho el hamiltoniano perturbativo vale

$$W = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$$

Lo que queremos calcular es la probabilidad de transición de i a f ,

$$P_{if} = |c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

para lo que necesitamos W_{fi} . Como tenemos ya el hamiltoniano de la perturbación, podemos empezar a calcular

$$\begin{aligned}e^{i\omega_{fi}t} W_{fi}(t) &= e^{i\omega_{fi}t} \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0(\omega) \cdot \mathbf{P} \left(e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)} \right) | i \rangle \\ &= \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle e^{i(\omega + \omega_{fi})t} + \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}\end{aligned}$$

acabamos de separar la dependencia temporal de la espacial (una dentro del sandwich y la otra fuera). Ahora tenemos que hacer la integral en t

$$\begin{aligned}\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' &= \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega + \omega_{fi}} \\ &\quad + \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega}\end{aligned}$$

3. Simplificación (que no tendrá validez universal): estamos interesados en las transiciones entre aquellos niveles del átomo de H, donde se verifica

$$\begin{aligned}\hbar\omega_{fi} &\approx 1eV \\ \omega_{fi} &\approx 10^{15}Hz\end{aligned}$$

Los potenciales ϕ , \mathbf{A} no quedan unívocamente determinados por estas relaciones. Se puede hacer el cambio

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &\rightarrow \mathbf{A} + \nabla f \\ \phi &\rightarrow \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}\end{aligned}$$

se pueden hacer elecciones astutas de f para que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. A una elección de una pareja de potenciales se le llama *gauge* o *invariancia de contraste*.

y dado que para provocar una transición entre dos estados o niveles cuya diferencia de energía es $\hbar\omega_{fi}$, parece razonable⁽⁸⁾ utilizar frecuencias ω del campo similares a ω_{fi} , resulta

$$\begin{aligned} \omega &\simeq \omega_{fi} \\ \left| \frac{1}{\omega_{fi} - \omega} \right| &\gg \left| \frac{1}{\omega + \omega_{fi}} \right| \end{aligned}$$

con lo cual podemos *despreciar el término que va en la suma de frecuencias*, y así

$$\begin{aligned} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' &= i \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \\ P_{if} &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle \right|^2 \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t \right]}{\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}} \quad (7.1) \end{aligned}$$

4. Hasta ahora se trataba de una onda monocromática. En general, cuando tengamos una superposición de ondas planas

$$P_{if} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{P} \cdot \mathbf{u} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle \right|^2 \int_{\omega_1}^{\omega_2} |\mathbf{A}_0(\omega)|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t \right]}{\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}} d\omega$$

donde $\mathbf{A}_0 = |\mathbf{A}_0| \mathbf{u}$. Vamos a buscar una muy buena aproximación para la integral (todavía es muy fea la expresión). El cambio de variable es

$$\begin{aligned} u &= \frac{\omega - \omega_{fi}}{2} t \\ du &= \frac{d\omega}{2} t \end{aligned}$$

con lo que tenemos

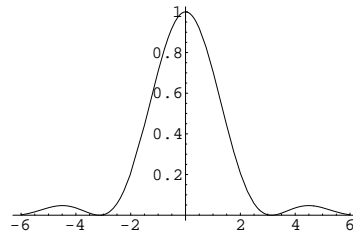
$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2}{\hbar^2} \left| \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{P} \cdot \mathbf{u} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle \right|^2 t \int_{u_1}^{u_2} |\mathbf{A}_0(u)|^2 \frac{\sin^2 u}{u^2} du$$

acceptaremos que

$$\int_{u_1}^{u_2} \frac{\sin^2 u}{u^2} du \simeq \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} du = \pi$$

Algunos valores para convencerse de lo acertado de esta aproximación se dan en la tabla 7.1. Si u es suficientemente grande (frente a 1) la aproximación de la integral

⁸Por ejemplo, apoyándonos en el éxito experimental de la teoría clásica de la radiación (asignatura OII), que establece que la potencia emitida es máxima cuando la frecuencia natural de los osciladores atómicos y la frecuencia del campo son muy próximas (el fenómeno tiene carácter de resonancia).


 Figura 7.4: La función $\frac{\sin^2 u}{u^2}(u)$

k	$I(k)$
1	2.84
2	2.98
3	3.04
∞	π

 Cuadro 7.1: Valores de $I(k) = \int_{-k\pi}^{k\pi} \frac{\sin^2 u}{u^2} du$

a toda la recta es buena.
Tomemos, por ejemplo

$$\begin{aligned}\omega_1 &= 0,1\omega_{fi} \longrightarrow u_1 = -0,45\omega_{fi}t \\ \omega_2 &= 10\omega_{fi} \longrightarrow u_2 = 4,5\omega_{fi}t\end{aligned}$$

para que u_1 y u_2 sean lo suficientemente grandes hace falta que

$$\omega_{fi}t \gg 1$$

5. Considerar (y es generalmente cierto) que en el rango en el que $\frac{\sin^2 u}{u^2}$ toma valores importantes $\mathbf{A}_0(u)$ toma valores constantes $\mathbf{A}_0(u) \simeq \mathbf{A}_0(0)$, o lo que es lo mismo $A_0(\omega) \approx A_0(\omega_{fi})$.

Después de esta colección de simplificaciones la probabilidad de transición es

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\mathbf{A}_0(0)|^2 \left| \langle f | \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{u} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle \right|^2 t$$

Habitualmente, se trabaja con ρ y no con \mathbf{A} . Como para una onda plana monocromática $|\mathbf{E}_0(\omega)| = \frac{\omega}{c} |\mathbf{A}_0(\omega)|$,

$$\begin{aligned}\rho(\omega) &= \frac{|\mathbf{E}_0(\omega)|^2}{4\pi} \\ &= \frac{\omega^2 |\mathbf{A}_0(\omega)|^2}{4\pi c^2}\end{aligned}$$

así

$$|\mathbf{A}_0(\omega)|^2 = \frac{4\pi c^2}{\omega^2} \rho(\omega)$$

y dado que $\mathbf{A}_0(u)|_{u=0} = \mathbf{A}_0(\omega_{fi})$ se llega a la siguiente expresión

$$P_{if} = \frac{8\pi^2}{m^2 \hbar^2} \frac{\rho(\omega_{if})}{\omega_{if}^2} |\langle f | e\mathbf{P} \cdot \mathbf{u} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle|^2 t$$

Finalmente la probabilidad por unidad de tiempo de que el sistema haya transitado es

$$\frac{dP_{if}}{dt} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2 m^2} \frac{\rho(\omega_{fi})}{\omega_{fi}^2} |\langle f | e\mathbf{P} \cdot \mathbf{u} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle|^2$$

Revisión de las aproximaciones tomadas

1. (teoría de perturbaciones a primer orden). Pasamos de $\dot{c}_f = F(c_i, c_f)$ a $\dot{c}_f = F(c_i^{(0)}, c_f^{(0)})$, con $c_i^{(0)} = 1$ y $c_f^{(0)} = 0$.
2. (perturbación débil) $|\mathbf{A}|^2 \ll 1$
3. (dos)
 - a) transiciones en el óptico: $\omega_{fi} \gg 1$.
 - b) heurística de la teoría clásica de la radiación: $\omega \simeq \omega_{fi}$.
4. $\omega_{fi} t \gg 1$
5. $|A_0(\omega)|$ varía lentamente y vale en nuestro área de interés $A(\omega_{fi})$

Dado que la probabilidad P_{if} crece linealmente con t , $\frac{dP_{if}}{dt}$ es una constante tal como se postula en la teoría de EINSTEIN. Por ello podemos escribir que

$$\begin{aligned} B_{if} &= \frac{1}{\rho(\omega_{if})} \frac{dP_{if}}{dt} \\ &= \frac{8\pi^2}{\hbar^2 m^2} \frac{\rho(\omega_{fi})}{\omega_{fi}^2} |\langle f | e\mathbf{P} \cdot \mathbf{u} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | i \rangle|^2 \end{aligned}$$

La variación de las probabilidades de transición tiene siempre la forma

$$\frac{dP_{if}}{dt} = |\langle f | \mathcal{O} | i \rangle|^2$$

donde \mathcal{O} es un operador de transición que varía según la transición sea electromagnética, débil...

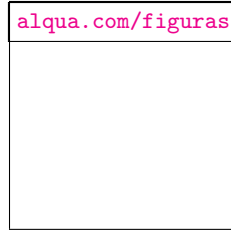


Figura 7.5: Figura comparativa entre niveles de energía bien definida, que emiten un fotón de frecuencia definida y niveles que forman una banda borrosa, que dan lugar a una indeterminación en la frecuencia del fotón emitido.

¿Hay conservación de la energía?

Hasta ahora hemos supuesto que en una transición electromagnética la energía del fotón es

$$\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$$

Sin embargo de la ecuación 7.1 se deduce que la frecuencia del fotón puede ser distinta de ω_{fi} , lo cual parece estar en contra del principio de conservación de la energía, puesto que en ese caso la energía que aporta el campo y la que se absorbe son diferentes

$$\hbar\omega \neq \hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$$

Puesto que no se puede medir la energía de un estado con precisión arbitraria (en un tiempo finito de medida), sino que la precisión depende de la relación de incertidumbre

$$\Delta E t \approx \hbar$$

la diferencia entre niveles de energía es un tanto borrosa. Se puede ver en la figura 7.4 que la probabilidad de transición es razonable para frecuencias del campo (o de los fotones que lo componen) tales que su diferencia $\Delta\omega$ con ω_{if} verifica

$$\Delta\omega t \leq \pi$$

Si multiplicamos esta expresión por \hbar ,

$$\hbar\Delta\omega t \leq \hbar\pi$$

y tenemos en cuenta que a $\Delta\omega$ le corresponde una diferencia de energía (entre $E_f - E_i$ y la energía de los fotones que componen el campo) $\Delta E = \hbar\Delta\omega$, se obtiene que

$$\Delta E t < \hbar\pi \approx \hbar$$

La relación es compatible con la obtenida anteriormente, por lo que no se viola el principio de conservación de la energía. La vida media típica de un nivel atómico puede ser del orden

del nanosegundo, o sea, $t \approx 10^{-9}s$, con lo cual la incertidumbre en la caracterización de los niveles atómicos es muy pequeña

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{t} \approx 10^{-7} eV$$

Después de haber hecho estos comentarios será más fácil comprender el carácter resonante que tienen los procesos de transición. El intervalo de frecuencias del campo alrededor del valor de $\omega_{if} \approx 10^{15} Hz$ para el cual la probabilidad toma valores apreciables es $\Delta\omega \approx \pi/t \approx 10^9$. Aparentemente es un valor enorme pero, en realidad, se trata de una cantidad ridícula comparada con el valor de ω_{if} , típicamente una millonésima de su valor. Dicho con otras palabras, a la escala natural de frecuencias asociadas a las transiciones en el óptico, la probabilidad de transición se comporta casi como la distribución $\delta(\omega - \omega_{if})$.

7.2.3. La aproximación dipolar eléctrica

Empezaremos con una aproximación grosera que justificará el cálculo posterior.

$$\begin{aligned} \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rangle &= \langle 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \rangle \\ &\approx 1 + \frac{2\pi}{\lambda} a_0 + \dots \\ &= 1 + o(10^{-3} - 10^{-4}) \end{aligned}$$

como $a_0 \approx 0,5\text{\AA}$ y λ es una longitud de onda del espectro visible (del orden de $10^3 - 10^4 \text{\AA}$), se puede despreciar el término $\frac{a_0}{\lambda}$.

Supondremos además que la luz incidente está polarizada en la dirección del eje z , con lo que $\mathbf{u} = (0, 0, 1)$. Se puede obtener el coeficiente de EINSTEIN

$$B_{if} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2 m^2 \omega_{fi}^2} |\langle f | e\mathcal{P}_z | i \rangle|^2$$

El operador \mathcal{P}_z puede escribirse

$$\mathcal{P}_z = \frac{im}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathcal{Z}]$$

con lo que

$$\begin{aligned} \langle f | \mathcal{P}_z | i \rangle &= \frac{im}{\hbar} \langle f | [\mathcal{H}, \mathcal{Z}] | i \rangle \\ &= \frac{im}{\hbar} \langle f | \mathcal{H}\mathcal{Z} - \mathcal{Z}\mathcal{H} | i \rangle \\ &= \frac{im}{\hbar} (E_f - E_i) \langle f | \mathcal{Z} | i \rangle \\ &= im\omega_{fi} \langle f | \mathcal{Z} | i \rangle \end{aligned}$$

de lo que se obtiene

$$B_{if} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2} |\langle f | e\mathcal{Z} | i \rangle|^2$$

Gracias a la teoría fenomenológica de EINSTEIN se puede dar la siguiente expresión para el coeficiente de la emisión espontánea:

$$A = A_{fi} = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} B_{fi} = \frac{8\omega_{fi}^3}{\hbar c^3} |\langle f | e\mathcal{Z} | i \rangle|^2$$

Ahora podemos apreciar lo apropiado del calificativo “aproximación dipolar eléctrica”, puesto que el operador que gobierna la probabilidad de transición es $e\mathcal{Z}$, el dipolo eléctrico. Vamos a estimar el valor de los coeficientes para energías del orden de $(1 \leftrightarrow 10) \text{ eV}$ (el espectro óptico o regiones próximas a él)

$$\begin{aligned} A &\approx \frac{8\omega^3}{\hbar c^3} e^2 a_0^2 \\ &= \frac{8\omega^3}{\hbar c^3} e^2 \frac{\hbar^4}{m^2 c^4} \\ &= \frac{8(\hbar\omega)^3}{m^2 c^3} \frac{1}{e^2} \\ &= \frac{8(\hbar\omega)^3}{(mc^2)^2} \frac{\hbar c}{e^2} \frac{1}{\hbar} \\ &= \frac{8(\hbar\omega)^3}{\alpha (mc^2)^2} \frac{1}{\hbar} \\ &\approx (10^7 \leftrightarrow 10^9) \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Donde se ha preferido transformar las expresiones a evaluarlas directamente, utilizando, entre otros datos, el valor de la constante de estructura fina $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ (ver problemas), la energía en reposo del electrón $mc^2 = 0,5 \times 10^6 \text{ eV}$ y $\hbar = 6 \times 10^{-16} \text{ eV} \times \text{erg}^{-1}$. Como se puede demostrar fácilmente, si la probabilidad de transición por unidad de tiempo es A , la vida media es del orden de $\frac{1}{A}$ (ver problemas). Por lo tanto estas transiciones espontáneas se producen en tiempos de entre 10^{-7} y 10^{-9} segundos.

7.2.4. Relación entre las predicciones cuánticas y las clásicas

Consideremos un conjunto muy grande de sistemas aislados que experimentan transiciones espontáneas. En la unidad de tiempo el número total de sistemas que sufre transición de f a i (espontánea) es $N_f A$, y como la energía que pierde cada uno es $\hbar\omega_{fi}$, resulta que la potencia emitida por el conjunto es

$$-\frac{dW}{dt} = N_f A \hbar\omega_{fi}$$

y rescatando la expresión del coeficiente A

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{8\omega_{fi}^4}{c^5} |\langle f | e\mathcal{Z} | i \rangle|^2$$

Por otra parte, la radiación que emite un oscilador clásico de frecuencia ω_0 y amplitud x_0 es proporcional a

$$\omega_0^4 (ex_0)^2$$

con lo que hay una coincidencia en la dependencia funcional de la potencia emitida en la frecuencia de radiación (en el modelo clásico la radiación emitida tiene la frecuencia de oscilación del oscilador ω_0).

7.3. Reglas de selección

Son conjuntos de relaciones que deben satisfacer los números cuánticos de los estados involucrados en una transición para que ésta tenga una probabilidad no nula de suceder. Dicho de otro modo, cuando los números cuánticos asociados a los estados i, f no satisfacen estas relaciones, P_{if} es cero.

Recordemos que $P_{if} \propto |\langle f | e\mathcal{Z} | i \rangle|^2$ en la aproximación en la que hemos trabajado. Por lo tanto, para que P_{if} sea cero,

$$\begin{aligned} |\langle f | e\mathcal{Z} | i \rangle|^2 &= 0 \\ e \int d\mathbf{r} \phi_f^* z \phi_i &= 0 \end{aligned}$$

La función de onda del estado a para el átomo de H se puede descomponer como ya sabemos:

$$\phi_a(\mathbf{r}) = R_{n_a l_a}(r) Y_{m_a}^{l_a}(\Omega)$$

Vamos a evaluar la integral para ver en qué condiciones la probabilidad es cero. Tenemos en cuenta que $z = r \cos \theta$ y

$$e \int dr r^3 R_{n_f l_f}(r) R_{n_i l_i}(r) \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f} \right)^* \cos \theta Y_{m_i}^{l_i} = e I_{rad} \times I_{ang}$$

De las dos integrales la única que se anula de forma sistemática, cuando se dan ciertas condiciones, es la angular por lo que vamos a centrar nuestra atención en ella. Como $\cos \theta$ no nos gusta, escribimos $\cos \theta \propto Y_0^1(\Omega)$ y entonces

$$I_{ang} \propto \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f} \right)^* Y_0^1 Y_{m_i}^{l_i}$$

Tenemos una integral que contiene el producto de tres armónicos esféricos (autofunciones del momento angular). Para evaluarla es inteligente valerse de los CG para poner el

producto de dos de ellos como una combinación lineal de armónicos esféricos.

$$\begin{aligned}
Y_0^1(\Omega) Y_{m_i}^{l_i}(\Omega) &= \sum_{L=|1-l_i|}^{1+l_i} C(1, 0, l_i, m_i | L, m_i) Y_{m_i}^L \\
&= C(1, 0, l_i, m_i | l_i - 1, m_i) Y_{m_i}^{l_i-1} + \\
&\quad C(1, 0, l_i, m_i | l_i, m_i) Y_{m_i}^{l_i} + \\
&\quad C(1, 0, l_i, m_i | l_i + 1, m_i) Y_{m_i}^{l_i+1} \\
&= \alpha Y_{m_i}^{l_i-1} + \beta Y_{m_i}^{l_i+1}
\end{aligned}$$

La última igualdad se obtiene porque el CG intermedio es nulo (ver tablas). Hemos puesto un producto de armónicos como combinación lineal de otros armónicos donde los coeficientes constantes α, β son CG. Ahora ya podemos afrontar el cálculo de la integral angular I_{ang}

$$\begin{aligned}
I_{ang} \propto \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f} \right)^* Y_0^1 Y_{m_i}^{l_i} &= \alpha \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f} \right)^* Y_{m_i}^{l_i-1} + \beta \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f} \right)^* Y_{m_i}^{l_i+1} \\
&= \alpha \delta_{l_f l_i-1} \delta_{m_f m_i} + \beta \delta_{l_f l_i+1} \delta_{m_f m_i}
\end{aligned}$$

En consecuencia, para que haya una probabilidad no nula de transición debe cumplirse

$$\begin{aligned}
l_f &\in \{l_i \pm 1\} \\
m_f &= m_i
\end{aligned}$$

condiciones que conforman las reglas de selección para el operador $e\mathcal{Z}$. Si levantamos la restricción de que sea luz polarizada según el eje z , las reglas son, en la aproximación dipolar eléctrica (que es buena para transiciones en el óptico):

$$\begin{aligned}
l_f &\in \{l_i \pm 1\} \\
m_f &\in \{m_i, m_i \pm 1\}
\end{aligned}$$

En realidad, estas reglas de selección no son exactas. Recordemos que la expresión de P_{if} de la que se obtienen, aunque válida para las transiciones en la región del óptico, es aproximada. Por ello cuando partiendo de un estado no hay ningún otro accesible por medio de una transición dipolar eléctrica, resulta posible observar transiciones a estados que no satisfacen las reglas anteriores. Por supuesto P_{if} es extraordinariamente pequeña lo que se traduce en una vida media extraordinariamente larga. Observemos el ejemplo de la figura La transición de $l = 2$ a $l = 0$ no es dipolar eléctrica porque los saltos de l para este tipo de transiciones son de 1. Sin embargo la transición acaba ocurriendo porque es la única posible.

Cuando estamos en el rango de energías de los rayos X ($\hbar\omega = 1\text{KeV}$) no se puede dejar el desarrollo de la exponencial en los elementos de matriz en el primer término (v. apartado 7.2.3). Se observan otras transiciones tales como las *dipolares magnéticas* o las *cuadrupolares eléctricas* (las cuales llevan asociados operadores de transición distintos al

Figura 7.6: a) Transición de $l = 2$ a $l = 0$. b) La transición de $l = 2$ a $l = 1$ tapa totalmente la transición de $l = 2$ a $l = 0$ (la probabilidad de la segunda es tan pequeña que raramente se observa).

dipolar eléctrico $e\mathcal{Z}$). Esto también ocurre en las transiciones entre estados nucleares. Allí, las energías involucradas son del orden del $MeV = 10^6 eV$ lo cual produce longitudes de onda típicas del orden de $\lambda = 100 fm = 10^{-3} A$ ⁽⁹⁾, siendo el tamaño de los núcleos de unos pocos fm . Por lo tanto la razón $\langle \frac{r}{\lambda} \rangle$ no es despreciable.

Insistamos, para finalizar, que estas reglas de selección, aunque aproximadas, son válidas para transiciones en las que la energía intercambiada con el campo es del orden de magnitud del eV . Han sido obtenidas sin tener en cuenta que el electrón es una partícula con espín. En el próximo capítulo daremos (sin demostración) las reglas de selección para funciones de onda con buen momento angular total en las que se incluye el espín.

7.4. Problemas y ejercicios

7.4.1. Enunciados

- [TS*] Justifique que el hamiltoniano asociado a una partícula de masa m y carga e , en interacción con un campo electromagnético externo, viene dado por

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\phi$$

- [T] Demuestre que en el *gauge de radiación* ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) se verifica la siguiente ecuación entre operadores.

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$$

- [A] Sea

$$W = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}|^2$$

Demuestre que

- el orden de magnitud del primer término es el del dipolo eléctrico del átomo veces el campo aplicado $|\mathbf{E}|$.
- la razón entre los dos términos de la perturbación W es del orden de $a_0^2 \frac{|\mathbf{E}|}{Ze}$.

⁹El *fermi* (fm) es la unidad de longitud habitual en física nuclear. $1 fm = 10^{-5} A$.

4. [T] Demuestre que

$$\mathcal{P}_\alpha = \frac{im}{\hbar} [H_0, \mathcal{X}_\alpha]$$

con $\mathcal{H}_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ y $\mathcal{X}_\alpha = \mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}$.

5. [T] Sea A la probabilidad de desexcitación espontánea de un cierto nivel. Si en $t = 0$ la población de dicho nivel es N_0 ,

- determine la población $N(t)$ para cualquier tiempo t posterior
- encuentre el tiempo $t_{1/2}$ para el que la población se reduce a la mitad.
- obtenga el tiempo medio durante el que un átomo se encuentra en el nivel antes de decaer.

6. [A] Calcule el coeficiente de EINSTEIN asociado a la transición inducida entre los niveles $n = 1, l = 0, m = 0$ y $n = 2, l = 1, m = 0$. Suponga que la radiación externa está polarizada según el eje z .

7. [A] Deduzca del resultado anterior obtener el coeficiente de EINSTEIN A .

8. [A] Consideremos de nuevo la transición del problema 6 inducida por una radiación externa cuya densidad de energía por unidad de volumen e intervalo unidad de frecuencias es $\rho = 10^{-14} \text{erg} \times \text{seg}/\text{cm}^3$. ¿Qué tiempos de observación son adecuados para la aplicación de las expresiones obtenidas en la teoría?

9. [A] Utilice las reglas de selección para determinar qué transiciones espontáneas son posibles entre los tres primeros niveles de energía del átomo de hidrógeno.

10. [A] Una partícula de masa m y carga q se mueve a lo largo del eje de las x sometida a un potencial armónico de frecuencia ω . Obtenga las reglas de selección para transiciones inducidas por radiación polarizada según el eje x y cuya longitud de onda es suficientemente grande (de modo que podemos aplicar la aproximación dipolar eléctrica).

7.4.2. Algunas soluciones

Problema 4

Hace falta saber las relaciones de conmutación $[\mathcal{X}_\alpha, \mathcal{P}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$ y $[\mathcal{X}_\alpha, \mathcal{X}_\beta] = 0$

$$\begin{aligned}
\frac{im}{\hbar} [\mathcal{H}_0, \mathcal{X}_\alpha] &= \frac{im}{\hbar} \left[\frac{\mathcal{P}^2}{2m} + \mathcal{V}(\mathcal{X}), \mathcal{X}_\alpha \right] \\
&= \frac{im}{\hbar} \left(\left[\frac{\mathcal{P}^2}{2m}, \mathcal{X}_\alpha \right] + [\mathcal{V}(\mathcal{X}), \mathcal{X}_\alpha] \right) = \\
&= \frac{im}{\hbar} \frac{1}{2m} [\mathcal{P}^2, \mathcal{X}_\alpha] \\
&= \frac{i}{2\hbar} \left[\sum_{\beta=x,y,z} \mathcal{P}_\beta^2, \mathcal{X}_\alpha \right] \\
&= \frac{i}{2\hbar} [\mathcal{P}_\alpha^2, \mathcal{X}_\alpha] \\
&= \frac{i}{2\hbar} (\mathcal{P}_\alpha^2 \mathcal{X}_\alpha - \mathcal{X}_\alpha \mathcal{P}_\alpha^2) \\
&= \frac{i}{2\hbar} (\mathcal{P}_\alpha (\mathcal{P}_\alpha \mathcal{X}_\alpha - \mathcal{X}_\alpha \mathcal{P}_\alpha) + (\mathcal{P}_\alpha \mathcal{X}_\alpha - \mathcal{X}_\alpha \mathcal{P}_\alpha) \mathcal{P}_\alpha) \\
&= \mathcal{P}_\alpha
\end{aligned}$$

La componente α del momento lineal viene dada por la expresión

$$\mathcal{P}_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}$$

Si el momento lineal coincide con la cantidad de movimiento $m\dot{\mathbf{x}}$ podemos demostrar esta relación como sigue utilizando que la derivada temporal de un operador \mathcal{O} es

$$\frac{d\mathcal{O}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{O}, \mathcal{H}]$$

de aquí se tiene que

$$\mathcal{D}\mathcal{X}_\alpha = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{X}_\alpha, \mathcal{H}]$$

(donde \mathcal{D} es el operador derivada) y ya que $\mathcal{P}_\alpha = m\mathcal{D}\mathcal{X}_\alpha$ se tiene

$$\mathcal{P}_\alpha = -\frac{im}{\hbar} [\mathcal{X}_\alpha, \mathcal{H}] = \frac{i\hbar}{m} [\mathcal{H}, \mathcal{X}_\alpha]$$

Problema 5

1. Lo que hay que hacer es resolver la ecuación diferencial de EINSTEIN para transiciones espontáneas

$$\frac{dN}{dt} = -AN$$

con la condición inicial $N(0) = N_0$. La solución es

$$N(t) = N_0 e^{-At}$$

2. Para el tiempo $t_{\frac{1}{2}}$ se obtiene trivialmente

$$N\left(t_{\frac{1}{2}}\right) = N_0 e^{-At_{\frac{1}{2}}} = \frac{N_0}{2}$$

de donde

$$\begin{aligned} e^{-At_{\frac{1}{2}}} &= \frac{1}{2} \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{\log 2}{A} \end{aligned}$$

3. Para hallar τ tenemos que calcular la siguiente integral

$$\langle t \rangle = \tau = \int_0^{\infty} t P_D(t) dt$$

siendo $P_D(t)$ la probabilidad de que un átomo se desintegre en el intervalo de tiempo $t, t + dt$. Podemos escribir

$$P_D(t) = \text{prob de que no desintegre hasta } t \times \text{prob de que desintegre en } t, t + dt$$

De acuerdo con la teoría que hemos estudiado, la probabilidad de que un átomo se desintegre en un segundo (cualquiera) es A . Por lo tanto la probabilidad de que se desintegre en el intervalo un intervalo de tiempo dt será $A dt$. La probabilidad de que un átomo no se haya desintegrado hasta el instante t la obtenemos como el cociente del número de átomos que pueblan el nivel inicial en ese instante, $N_0 e^{-At}$ y los N_0 iniciales. Luego

$$\frac{N_0 e^{-At}}{N_0} = e^{-At}$$

es la probabilidad de que no se haya desintegrado hasta t .

$$\begin{aligned} \tau &= \int_0^{\infty} t P_D(t) dt = \int_0^{\infty} t e^{-At} A dt \\ &= \frac{1}{A} \int_0^{\infty} (At) e^{-At} d(At) \\ &= \frac{1}{A} \int_0^{\infty} u e^{-u} du \\ &= \frac{\Gamma(2)}{A} = \frac{1!}{A} = \frac{1}{A} \end{aligned}$$

Problema 6

Calcule el coeficiente de EINSTEIN asociado a la transición inducida entre los niveles $n = 1, l = 0, m = 0$ y $n = 2, l = 1, m = 0$. Suponga que la radiación externa está polarizada según el eje z .

Símbolo	Nombre español	Nombre inglés
τ	vida media	<i>(average) lifetime</i>
$t_{\frac{1}{2}}$	semivida	<i>half-life</i>

Cuadro 7.2: Nomenclatura

Acudamos a la expresión de la teoría

$$B_{100;210} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2} |\langle 210 | e\mathcal{Z} | 100 \rangle|^2$$

Hay que calcular el elemento de matriz

$$\begin{aligned} \langle 210 | \mathcal{Z} | 100 \rangle &= \int d\mathbf{r} \phi_{210}^*(\mathbf{r}) z \phi_{100}(\mathbf{r}) = \{z = r \cos \theta\} \\ &= \int_0^\infty dr r^3 R_{21}(r) R_{10}(r) \int d\Omega (Y_0^1)^*(\Omega) \cos \theta Y_0^0(\Omega) \end{aligned}$$

si usamos las expresiones de los armónicos esféricos que aparecen,

$$\begin{aligned} Y_0^1(\Omega) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_0^0(\Omega) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \end{aligned}$$

y la expresión de diferencial de ángulo sólido

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

obtendremos

$$\begin{aligned} \langle 210 | \mathcal{Z} | 100 \rangle &= \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^\infty dr r^3 R_{21} R_{10} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4\pi} I_{rad} \times I_{ang} \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} I_{rad} \end{aligned}$$

para hacer la integral radial hace falta buscar en una tabla las funciones R .

$$\begin{aligned} R_{10} &= 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \\ R_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{a_0}} \end{aligned}$$

Sustituyéndolas

$$\begin{aligned}\langle 210 | \mathcal{Z} | 100 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{a_0^{-3}}{\sqrt{6}} \int_0^\infty dr r^3 \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{3}{2} \left(\frac{r}{a_0} \right)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{a_0}{\sqrt{6}} \int_0^\infty d\rho \rho^4 e^{-\frac{3}{2} \rho}\end{aligned}$$

(con el cambio $\rho = \frac{r}{a_0}$ en la segunda ecuación). Ahora hacemos $u = \frac{3}{2} \rho$

$$\langle 210 | \mathcal{Z} | 100 \rangle = \frac{a_0}{\sqrt{18}} \left(\frac{2}{3} \right)^5 \int_0^\infty du u^4 e^{-u}$$

en los exámenes estas integrales son comunes, y se nos dará el dato final, en este caso

$$\int_0^\infty du u^4 e^{-u} = \Gamma(5) = 4!$$

Sustituyendo el elemento de matriz recién hallado en la expresión del coeficiente

$$B_{if} = \frac{2^{18} \pi^2 e^2 a_0^2}{3^{10} \hbar^2}$$

Una vez que tenemos esto podemos hallar la A fácilmente (problema 7).

Problema 7

$$A_{fi} = \frac{\hbar \omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} = \frac{2^{18} e^2 a_0^2 (\hbar \omega_{fi})^2}{3^{10} \hbar^2 c (\hbar c)^2}$$

utilizamos que $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$

$$A_{fi} = \frac{2^{18}}{3^{10}} \frac{1}{\alpha} \frac{(\hbar \omega_{fi})^2}{(\hbar c) (mc^2)^2 c}$$

$$\hbar \omega_{fi} = E_2 - E_1 = -\frac{E_I}{4} - (-E_I) = \frac{3}{4} E_I \simeq 10,2 eV$$

usando los datos (que deberían empezar a sernos familiares)

$$\begin{aligned}\hbar c &= 1973 eV \text{Å} \\ mc^2 &= 0,5 \times 10^6 eV \\ c &= 3 \times 10^{10} cm s^{-1} = 3 \times 10^{18} \text{Å} s^{-1} \\ \alpha &= \frac{1}{137}\end{aligned}$$

luego $A_{1s \rightarrow 2p} \simeq 4 \times 10^9 s^{-1}$ y la vida media es $\tau \simeq 0,25 ns$.

El tiempo que tarda en decaer de un estado excitado al fundamental de forma espontánea, como vemos, es bastante corto.

